

гласно [6], для данных условий  $\alpha = 0.31$ . Следовательно,  $W_e = 57.3$  кДж/моль, что хорошо совпадает с  $W_e$ , определенной по стандартной константе скорости и токам обмена.

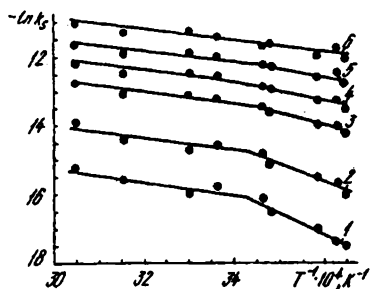


Рис. 3. Зависимость константы скорости от температуры при разных перенапряжениях, В: 1 — 0; 2 — 0.1; 3 — 0.18; 4 — 0.22; 5 — 0.26; 6 — 0.3.

Интересно отметить, что изменение энергии активации на втором участке описывается эмпирическим уравнением

$$W = \alpha n F \eta^* - (1 - \alpha) n F \eta. \quad (8)$$

Так, для перенапряжения 0.18 В энергия активации, определенная на соответствующем интервале температур функции  $\ln k_s = f(1/T)$ , составила 32 кДж/моль, а рассчитанная из уравнения (8) — 35 кДж/моль.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: при температурах, выше 15 °С, на электроосаждение меди оказывает влияние энергия

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

УДК 541.138

И. А. Винклер, В. П. Коржик, В. В. Нечипорук

## О ГРАНИЦЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОНВЕКТИВНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ВЕРТИКАЛЬНОМ ЦИЛИНДРЕ КОНЕЧНОЙ ВЫСОТЫ

В рамках линейной теории устойчивости исследована граница возникновения конвективной неустойчивости бинарного электролита, помещенного в вертикальную цилиндрическую ячейку конечной высоты и находящегося в условиях проведения электрохимической реакции. Для описания границы возникающей конвекции использовано критическое модифицированное число Рэлея. Для различных отношений высоты цилиндра к его радиусу теоретически рассчитаны критические числа Рэлея, которые сравниваются с экспериментальными данными. Получено удовлетворительное совпадение между рассчитанными значениями и экспериментальными результатами.

Как известно, в горизонтальном неподвижном слое жидкости, нагреваемом снизу, после достижения градиентом температуры некоторого

активации, по порядку величины близкая к диффузионной. При меньших температурах электродный процесс контролируется, по-видимому, одновременно скоростью обмена электронов и скоростью диффузии, поскольку скорость реакции с понижением температуры уменьшается быстрее, чем скорость диффузии. Но в общем случае энергия активации электрохимического процесса может быть функцией температуры, а графики логарифмов токов обмена и константы скорости от обратной температуры могут принимать сложные нелинейные формы.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив температури на швидкість електроосадження міді. Визначено енергію активації процесу. Показано задовільну схожимість результатів експериментів з теорією.

**SUMMARY.** The effect of the temperature on the rate of electrodeposition of the copper has been studied. The energy of activation has been determined. The satisfactory convergence of results of experiments with the theory is shown.

1. Горбачев В. С. // Тр. 4-го совещ. по электрохимии. -М. Изд-во АН СССР. -1953. -С. 249—255.
2. Галус Э. Теоретические основы электрохимического анализа. -М: Мир, 1979.
3. Гордынский А. В. Вольтамперометрия: кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
4. Дамаскин Б. Б., Петрий П. И. Введение в электрохимическую кинетику. -М: Наука, 1975.
5. Емельяненко Г. А. // Укр. хим. журн. -1957. -23, № 2. -С. 243—250.
6. Черненко В. И., Литовченко К. И. // Электрохимия. -1971. -7, № 6. -С. 816—820.

Поступила 21.06.99

© И. А. Винклер, В. П. Коржик, В. В. Нечипорук. 2000

возникновения этого конвективного движения описывается безразмерным критическим числом Элея [1].

В настоящей работе рассматривается электрохимический аналог задачи Бенара — электролит, находящийся в поле силы земного тяготения, размещенный между двумя плоскими параллельными металлическими электродами. Принимается, что электрический ток в системе переносится потоком катионов, устремленным от анода к катоду. В случае, когда катод находится внизу, протекание электрического тока приводит к возникновению градиента концентрации электроактивного иона, антипараллельного гравитационному полю. Когда этот градиент достигает некоторого порогового значения, первоначальное механическое равновесие слоя электролита нарушается и в системе возникает стационарное конвективное движение электролита.

Этот электрохимический аналог проблемы Бенара экспериментально изучался в гальваностатических [2] и потенциостатических [3] условиях, при этом существенной особенностью исследуемой системы было то, что во всех опытах линейные размеры электрода были много больше межэлектродного расстояния, т. е. электроды рассматривались как “бесконечные”. Подобный случай был теоретически исследован в [4—7].

Принципиально иная схема электрохимической системы изучалась в работе [8], где использовались малые, “небесконечные” электроды, такие, что отношение высоты цилиндрической ячейки к ее радиусу было в пределах 0.5—1.6. Очевидно, что ранее развитые теоретические модели неприменимы к подобной системе, поскольку она существенно отличается от “бесконечной” хотя бы тем, что здесь уже нельзя пренебречь краевыми эффектами и влиянием боковых стенок ячейки [4]. В связи с этим необходимо выяснить, какая модель такой электрохимической системы и для каких интервалов значений отношения высоты ячейки к ее радиусу может с достаточной точностью определить границу возникновения конвективных течений.

Теоретическое исследование подобной конечной цилиндрической ячейки было начато в работе [9], однако использованная методика не позволила авторам получить удовлетворительное совпадение теоретически рассчитанных результатов с данными эксперимента. Полученные в [9] результаты могут рассматриваться лишь как первое приближение к качественному описанию указанной системы.

Целью настоящей работы было получение результатов, находящихся в лучшем согласии с известной картиной возникновения конвекции в цилиндрической ячейке с малыми электродами.

Рассматривается несжимаемый раствор бинарного электролита, помещенный в вертикальный цилиндр высотой  $2l$  и радиуса  $a$  при изотермических условиях. Верхний и нижний торцы цилиндра служат анодом и катодом соответственно. Система цилиндрических координат выбрана так, что начало координат находится в центре цилиндра, а ось  $z$  направлена вертикально вверх. Считаем, что перенос ионов возможен за счет диффузии, миграции и конвекции.

Пусть  $c_i, z_i, D_i$  — молярная концентрация, зарядовое число и коэффициент диффузии  $i$ -го компонента ( $i = 1, 2$ ; индекс “1” подразумевает катион). Тогда уравнение, описывающее движение электролита, в приближении Буссинеска будет иметь вид [5, 6]:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{\nabla p'}{\rho} + \nu \nabla^2 \vec{v} + \frac{\vec{g}}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{p, T} c'; \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla c' = D \nabla^2 c', \quad (3)$$

где  $\vec{v}$  — гидродинамическая скорость;  $p$  — давление;  $p'$  — отклонение давления от гидростатического;  $\rho$  — плотность;  $\bar{\rho}$  — значение плотности, по отношению к которому измеряется отклонение плотности;  $c = -c_1/z_2 = c_2/z_1$  — молярная концентрация электролита, вводимая с учетом условия электронейтральности;  $c'$  — отклонение молярной концентрации;  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости;  $\vec{g}$  — гравитационное ускорение;  $T$  — температура;  $D = D_1 D_2 (z_1 - z_2) / (D_1 z_1 - D_2 z_2)$  — эффективный коэффициент диффузии электролита.

Заметим, что конвективная неустойчивость в бинарном электролите может возникать в области смешанной кинетики [7], где еще выполняется условие локальной электронейтральности. Для рассмотрения граничных условий введем следующие обозначения:  $\Sigma, \Sigma(a), \Sigma(c)$  — поверхности цилиндра, анода и катода соответственно;  $\Sigma(l)$  — боковая поверхность цилиндра;  $\vec{n}$  — единичный вектор, нормальный к поверхности цилиндра и направленный внутрь.

Поскольку поверхность цилиндра твердая, имеем:

$$\vec{v}|_{\Sigma} = 0, \quad \vec{n} \cdot \nabla c'|_{\Sigma(l)} = 0. \quad (4)$$

Протекание электрохимической реакции на катоде приводит [5, 7] к следующему соотношению:

$$\vec{n} \cdot \nabla c' |_{\Sigma(c)} = \frac{\nu_1 I}{mFD_1(z_1 - z_2)} = BI, \quad (5)$$

где  $I$  — плотность электрического тока;  $\nu_1$  — стехиометрический коэффициент электроактивного компонента;  $m$  — количество электронов, проходящих через границу раздела электрод/электролит за один элементарный акт электрохимической реакции;  $F$  — постоянная Фарадея.

Согласно [5, 6], можно принять, что концентрация вблизи анода постоянна:

$$c' |_{\Sigma(a)} = c_a. \quad (6)$$

Опишем способ теоретической оценки величины модифицированного критического числа Рэлея, определяющего начало возникновения конвекции электролита. Уравнения (1) — (3) с граничными условиями (4) — (6) имеют механически равновесное стационарное состояние  $c_0, p_0, \vec{v} = 0, I_{st}$ , такое, что  $c_0$  и  $p_0$  зависят только от  $z$ :

$$c_0(z) = c_a + BI_{st}(z - l), \quad (7)$$

$$\frac{dp_0(z)}{dz} + \left( \frac{\partial p}{\partial c} \right)_{p, T} gc_0 = 0. \quad (8)$$

где  $I_{st}$  — плотность тока в таком стационарном состоянии. Если это стационарное состояние неустойчиво, то возникает конвекция.

Устойчивость этого стационарного состояния будем анализировать в рамках теории линейной устойчивости. Рассмотрим возмущенное движение с  $c' = c_0 + c$ ,  $p' = p_0 + p$ ,  $I = I_{st} + \delta I$ , где  $c$ ,  $p$ ,  $\delta I$  — малые возмущения, зависящие от времени. Уравнения для этих возмущений получаются из уравнений (1) — (3) линеаризацией вблизи стационарного состояния:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = - \frac{\nabla p}{\rho} + \nu \nabla^2 \vec{v} + \frac{\vec{g}}{\rho} \left( \frac{\partial p}{\partial c} \right)_{p, T} c; \quad (9)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla c_0 = D \nabla^2 c, \quad (11)$$

где

$$\nabla c_0 = BI_{st} \vec{\gamma} = |\nabla c_0| \vec{\gamma}, \quad (12)$$

здесь  $\vec{\gamma}$  — единичный вектор, направленный вверх.

Эти уравнения могут быть переписаны в безразмерной форме с использованием следующих единиц:  $a$  — расстояние;  $a^2/\nu$  — время;  $D/a$  — скорость;  $a |\nabla c_0|$  — концентрация;  $\bar{p} \nu D/a^2$  — давление. В результате, с учетом (12), уравнения для возмущений принимают следующий безразмерный вид:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = - \nabla p + \nabla^2 \vec{v} - R c \vec{\gamma}, \quad (13)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0; \quad (14)$$

$$P \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\gamma} = \nabla^2 c, \quad (15)$$

где  $P = \nu/D$  и  $R = \frac{\vec{g}}{\rho} \left( \frac{\partial p}{\partial c} \right)_{p, T} \frac{|\nabla c_0| a^4}{\nu D}$  — число

Прандтля и модифицированное число Рэлея соответственно.

Теперь рассмотрим граничные условия для возмущений. Принимая во внимание релаксационные свойства двойного слоя и условия адсорбционного равновесия, плотность тока на катоде можно рассматривать [5, 6] как функцию только двух переменных:  $I = I(c(-l), E)$ , где  $c(-l)$  — концентрация электроактивного компонента вблизи катода,  $E$  — электрический потенциал катода. Тогда, согласно [5, 6]:

$$\begin{aligned} \delta I &= \frac{\delta I}{\partial c(-l)} \Big|_{st} c(-l) + \frac{\partial I}{\partial E} \Big|_{st} \delta E = \\ &= \frac{\partial I / \partial c(-l)}{1 + R_e (\partial I / \partial E)} \Big|_{st} c(-l) = K c(-l), \end{aligned} \quad (16)$$

здесь  $R_e$  — внешнее сопротивление. Случай  $K = 0$  соответствует гальваностатическому электролизу ( $\delta I = 0$ ), а случай  $K > 0$  — потенциостатическому электролизу ( $R_e = 0$ ). Учитывая (16), граничные условия в безразмерной форме имеют вид:

$$\vec{v} |_{\Sigma} = 0, \quad c |_{\Sigma(a)} = 0, \quad \vec{n} \cdot \nabla c |_{\Sigma(l)} = 0,$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{\Sigma(c)} = BKac(-h) = Qc(-h), \quad (17)$$

где  $h = l/a$  — половина отношения высоты цилиндра к его радиусу. Отметим, что безразмерный радиус цилиндра равен 1.

Подставляя  $\vec{v} e^{-\lambda t}$ ,  $c e^{-\lambda t}$ ,  $p e^{-\lambda t}$  вместо  $\vec{v}$ ,  $c$ ,  $p$ , соответственно, в (13)—(15) и (17) (где теперь

$\vec{v}_r^{\pm}, p$  будут обозначать амплитуды, не зависящие от времени), получаем для этих амплитуд следующую систему:

$$-\lambda \vec{v}_r^{\pm} - \nabla p + \nabla^2 \vec{v}_r^{\pm} - Rc \vec{\gamma}_r^{\pm} \quad (18)$$

$$\nabla \cdot \vec{v}_r^{\pm} = 0; \quad (19)$$

$$-\lambda Pc + \vec{v}_r^{\pm} \vec{\gamma}_r^{\pm} = \nabla^2 c. \quad (20)$$

Эти амплитуды должны удовлетворять граничным условиям (17).

Знак  $Re \lambda$  (вещественной части) определяет затухание ( $Re \lambda > 0$ ) или рост ( $Re \lambda < 0$ ) рассмотренного возмущения со временем. Нетрудно показать, что для положительных  $R$  и  $P$  задача (17) — (20) является самосопряженной. Следовательно, декремент  $\lambda$  — вещественное число и условие  $\lambda = 0$  определяет границу устойчивости. Подставляя  $\lambda = 0$  в (18)—(20), получим:

$$-\nabla p + \nabla^2 \vec{v}_r^{\pm} - Rc \vec{\gamma}_r^{\pm} = 0; \quad (21)$$

$$\nabla \cdot \vec{v}_r^{\pm} = 0; \quad (22)$$

$$\nabla^2 c - \vec{v}_r^{\pm} \vec{\gamma}_r^{\pm} = 0. \quad (23)$$

Если задача (21) — (23) с граничным условием (17) имеет некоторое решение ( $\vec{v}_r^{\pm}, p, R$ ), то это значение  $R$  числа Рэлея определяет начало конвекции (в рамках линейного анализа устойчивости) по отношению к этому возмущению  $\vec{v}_r^{\pm}, p$ .

Эксперимент [8] показывает, что в цилиндрической ячейке конвекция возникает в форме осесимметричного движения (конвективных ячеек). Можно предположить, что симметрия рассматриваемой системы и нелинейные эффекты препятствуют развитию неосесимметричных конвективных движений. Следовательно, при данных  $2h$  и  $Q$  для определения начала конвекции можно ограничиться лишь нахождением минимального значения  $R_{crit}$  числа Рэлея  $R$  среди всех осесимметричных решений ( $\vec{v}_r^{\pm}, p, R$ ) задачи (21) — (23) с граничным условием (17). Это значение  $R_{crit}$  мы будем называть теоретически рассчитанным критическим числом Рэлея для этих  $2h$  и  $Q$ . Далее описывается метод определения  $R_{crit}$ .

Задача точного нахождения  $R_{crit}$  слишком сложна для решения, поэтому мы используем следующий приближенный подход. Для данных  $2h$  и  $Q$  определяется некоторое семейство ( $\vec{v}_r^{\pm}[k], c[k], p[k], R[k]$ ) приближенных решений задачи (21) — (23), (17) (на самом деле мы ограничимся лишь построением  $\vec{v}_r^{\pm}[k]$  и  $c[k]$ , так как

этого достаточно для определения  $R[k]$ ). Эти решения зависят от вещественного параметра  $k$ , причем  $\vec{v}_r^{\pm}[k]$  являются осесимметричными и имеют различную радиальную структуру в зависимости от значения  $k$ . Можно ожидать, что минимальное значение среди всех  $R[k]$  будет хорошо аппроксимировать  $R_{crit}$  (для этих заданных  $2h$  и  $Q$ ).

В качестве  $\vec{v}_r^{\pm}[k]$  будем использовать осесимметричное точное решение уравнения непрерывности (24), построенное в [10] для исследования конвективной неустойчивости подогреваемой снизу жидкости в вертикальном цилиндре конечной высоты. Цилиндрические компоненты  $\vec{v}_r^{\pm}[k]$ :

$$v_z[k] = \frac{1}{4} (h^2 - z^2) \left( \frac{J_0(kr)}{J_0(k)} - 1 \right),$$

$$v_z[k] = z (h^2 - z^2) \frac{1}{kJ_0(k)} (J_0'(k)r - J_0'(kr)), \quad (24)$$

$$v_\varphi[k] = 0,$$

где  $J_0(r)$  — функция Бесселя нулевого порядка;  $k$  — корень уравнения

$$kJ_0''(k) = J_0'(k), \quad (25)$$

штрих обозначает дифференцирование по аргументу. Отметим, что уравнение (25) имеет бесконечно много корней. Легко проверить, что  $\vec{v}_r^{\pm}[k] = 0$  при  $r = 1$  и  $z = \pm h$ .

Найдем теперь приближенное решение  $c = c[k]$  уравнения (23), где  $\vec{v}_r^{\pm} = \vec{v}_r^{\pm}[k]$ . Считая, что  $c$ , как и  $\vec{v}_r^{\pm}$  не зависит от  $\varphi$ , получаем из (23) следующее уравнение для  $c(r, z)$ :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{1}{4} (h^2 - z^2)^2 \left( \frac{J_0(kr)}{J_0(k)} - 1 \right), \quad (26)$$

где  $c$ , в силу (17), должно удовлетворять следующим граничным условиям:

$$c(r, h) = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r}(1, z) = 0,$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=-h} = Qc(-h). \quad (27)$$

Уравнение (26) с граничными условиями (27) будем приближенно решать методом Канторовича [11]. Этот метод предполагает, что одна часть задачи решается точно, в то время как другая решается методом Галеркина. В соответствии с этим методом полагаем:

$$c(r, z) = P(z) \Theta(r), \quad (28)$$

где  $P(z)$  должно удовлетворять следующим граничным условиям:

$$P(h) = 0, P'(-h) = QP(-h). \quad (29)$$

Легко видеть, что если

$$\Theta'(1) = 0, \quad (30)$$

то  $c(r, z)$  удовлетворяет (27).

Далее мы покажем, как для произвольно выбранного  $P(z)$ , удовлетворяющего (29) и некоторому дополнительному условию (31), строятся  $\Theta(r)$ , соответствующая этому  $P(z)$ , и как определяется число Рэля  $R[k]$  для  $\vec{v}[k]$  и  $c[k]$ , если в качестве последней взять  $P(z)\Theta(r)$ .

Допустим, что мы построили некоторую функцию  $P(z)$ , удовлетворяющую (29), и такую, что

$$\int_{-h}^h PP'' dz > 0. \quad (31)$$

Тогда  $\Theta(r)$ , соответствующее этому  $P(z)$ , получается следующим образом. Подставим (28) в (26). Полученное уравнение умножим на  $P(z)$  и проинтегрируем по  $z$  от  $-h$  до  $h$ . В результате получаем уравнение для  $\Theta(r)$ :

$$\Theta''(r) + \frac{1}{r} \Theta'(r) - \alpha^2 \Theta(r) = \beta \left( \frac{J_0(kr)}{J_0(k)} - 1 \right), \quad (32)$$

где

$$\alpha^2 = \frac{-h}{h} \frac{\int_{-h}^h PP'' dz}{\int_{-h}^h P^2 dz}, \quad \beta = \frac{1-h}{4} \frac{\int_{-h}^h P(h^2 - z^2) dz}{\int_{-h}^h P^2 dz}.$$

Уравнение (32) имеет точное решение, удовлетворяющее (30):

$$\Theta(r) = - \frac{\beta}{\alpha^2(\alpha^2 + k^2)} \times \left\{ \alpha^2 \frac{J_0(kr)}{J_0(k)} + \frac{k^2 \alpha}{2} \frac{I_0(\alpha r)}{I_0'(\alpha)} - (\alpha^2 + k^2) \right\},$$

где  $I_0(\alpha r)$  — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Число Рэля  $R[k]$ , соответствующее этим  $\vec{v}[k]$  и  $c[k] = P(z)\Theta(r)$ , определяется следующим образом. Обе части уравнения (21) векторно умножаются на  $\vec{v}[k]$ , затем берется интеграл по объему цилиндра. В силу (22) и граничных усло-

вий на  $\vec{v}$ , член с градиентом  $p$  пропадает, так что мы получаем:

$$R[k] = \frac{\int \vec{v}[k] \cdot \nabla^2 \vec{v}[k] dV}{\int c[k] v_z[k] dV} = \frac{4\alpha^2 h^5 (\alpha^2 + k^2)^2}{315\beta^2 k^2 \left( \int_{-h}^h P^2 dz \right)^2} \times \frac{4h^2 k^2 (h^2 k^2 + 6) + 189}{\alpha^4 + k^2 \left( \alpha^2 - 4 + 2\alpha \frac{I_0(\alpha)}{I_0'(\alpha)} \right)}. \quad (33)$$

Для заданных  $2h$  и  $Q$  искомая функция  $P(z)$ , входящая в приближенное решение  $c[k] = P(z)\Theta(r)$  уравнения (26), выбирается следующим образом.

Пусть заданы  $r, z$ , некоторая функция  $\bar{P}(z)$ , удовлетворяющая (29), и  $\Theta(r)$ , соответствующая этому  $\bar{P}(z)$  (определяемая выражением (30)). Рассмотрим разницу между левой и правой частями уравнения (26), где  $c = \bar{P}(z)\Theta(r)$ . Квадрат этой разницы будем называть отклонением уравнения (26) в точке  $(r, z)$  по отношению к приближенному решению  $c = \bar{P}(z)\Theta(r)$ . Мы построили пять различных базисных функций, определенных на интервале  $[-h, h]$  и удовлетворяющих граничным условиям (29). В качестве искомой функции  $P(z)$  берется такая линейная комбинация  $\bar{P}(z)$  этих пяти базисных функций, которая удовлетворяет (31) и минимизирует сумму отклонений уравнения (26) в 14-ти случайно выбранных точках  $(r, z)$  внутри цилиндра по отношению к  $c = \bar{P}(z)\Theta(r)$ . Коэффициенты этой линейной комбинации определялись алгоритмом минимизации функции многих переменных методом конфигураций.

После того, как построены искомые  $P(z)$  и соответствующая  $\Theta(r)$ , число Рэля  $R[k]$  для этих заданных  $2h$  и  $Q$  (обозначаемое как  $R(k; 2h, Q)$ ) определяется выражением (34).

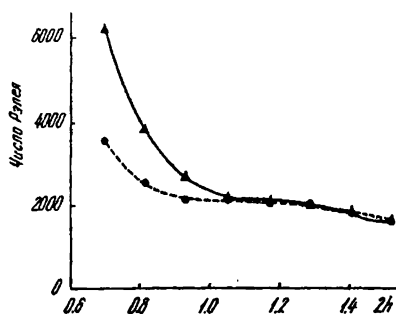
Значение  $k$  определяется из трансцендентального уравнения (25). Наименьший корень  $k_m = 5.136$  этого уравнения был найден численно в [10]. Наши численные расчеты показали, что для каждых из рассмотренных  $2h$  и  $Q$ , величина  $R(k; 2h, Q)$  быстро монотонно увеличивается с ростом  $k$  (это было установлено для первых десяти корней уравнения (25), взятых в порядке их возрастания), так что можно положить  $R_{\text{crit}}(2h, Q) = R(k_m; 2h, Q)$ .

В работе [8] экспериментально исследовалось развитие конвективной неустойчивости в

цилиндрической ячейке конечной высоты. Измеренный при этом градиент концентрации, приводивший к возникновению конвекции, позволил нам рассчитать  $Q = Q_{ex}$  и экспериментальное значение  $R_{ex}$  критического числа Рэлея.

Для сравнения теоретически рассчитанных данных с результатами эксперимента мы вычислили  $R_t = R_{crit}(2h, Q) = R(k_m; 2h, Q_{ex})$  для всех рассмотренных в эксперименте  $2h$ . На рисунке показаны значения  $R_{ex}$  и  $R_t$  для этих  $2h$ . Интересно отметить, что для пяти значений  $2h > 1$  разность  $|R_t - R_{ex}|$  составляет менее 5% от  $R_{ex}$ , а для четырех из этих значений — менее 2%.

Заметим, что в [9] авторы использовали в качестве  $P(z)$  фиксированную функцию. Этот выбор функции  $P(z)$  дал хорошее согласие с экспериментом [2, 3] в предельном случае  $h \rightarrow 0$  (также было показано, что  $R_t$ , как и  $R_{ex}$ , растет с уменьшением  $h$ ) но для рассматриваемых здесь восьми значений  $2h$  привел к значительному расхождению. В настоящей работе для части значений  $2h$  этот недостаток преодолен.



Экспериментально найденные значения  $R_{ex}$  (●) и теоретически рассчитанные значения  $R_t$  (▲) критического числа Рэлея для рассмотренных величин  $2h$ -отношения высоты цилиндра к его радиусу.

Из рисунка видно, что для  $2h < 1$  расхождение между экспериментальной и теоретической кривыми растет с уменьшением  $2h$ . Это явление может быть вызвано особенностями поведения электрохимической системы при малых межэлектродных расстояниях. Дело в том, что в таких условиях приэлектродный слой электролита у каждого электрода уже испытывает влияние со стороны близкорасположенного другого электрода. Могут возникать объемные электрические

заряды и действовать кулоновские силы, которые уменьшают критические числа Рэлея [12, 13]. Известно также [14], что приэлектродные слои в таких условиях частично перекрываются, что приводит к дополнительной дестабилизации системы. Все эти факторы, не учитываемые приведенной выше моделью, могут вести к дополнительной потере устойчивости электрохимической системы, возрастающей по мере сближения электродов.

**РЕЗЮМЕ.** В рамках лінійної теорії стійкості досліджено границю виникнення конвективної нестійкості бінарного електроліту, що поміщено у вертикальну циліндричну комірку кінцевої висоти за умови проведення електрохімічної реакції. Для опису границі конвекції, що виникає, використано усталі критичне модифіковане число Релея. Для різних співвідношень висоти циліндру до його радіуса теоретично розраховані критичні числа Релея, що порівнюються з експериментальними даними. Отримано задовільну кореляцію розрахованих значень і експериментальних результатів для випадку, коли відношення висоти циліндра до його радіуса не менше одиниці.

**SUMMARY.** A boundary of the convective instability origin in the binary electrolyte in the vertical cylinder cell of finite height has been investigated in the framework of the linear stability theory. Modified critical Rayleigh number has been used for description of the boundary of convection origin. Such critical Rayleigh numbers were calculated theoretically for various ratios between cylinder height and radius and then compared to those obtained from experimental data. Our results proved good correlation between calculated and experimental data for the case when the ratio was less than one.

1. Chandrasekhar S. Hydrodynamic and Hydromagnetic Instability. -London: Oxford Univ. Press., 1961.
2. Baranowski B., Kawczynski A. L. // Electrochim. Acta. -1972. -17. -P. 695—699.
3. Baranowski B. // J. Non-Equilib. Thermodyn. -1980. -5. -P. 67—72.
4. Baranowski B., Kawczynski A. L. // Roczn. Chem. -1970. -44. -P. 2447—2459.
5. Nechiporuk V. V., Elgurt I. L. // Electrochim. Acta. -1991. -36. -P. 321—323.
6. Nechiporuk V. V., Elgurt I. L., Andruchevsky N. M. // Ibid. -1992. -38. -P. 143—146.
7. Нечипорук В. В., Эльгурт И. Л. Самоорганизация в электрохимических системах. -М.: Наука, 1992.
8. Nechiporuk V., Winkler I., Plevan J. // Polish J. Chem. -1994. -68. -P. 859—863.
9. Nechiporuk V. V., Korzhik V. P., Babiuk D. P. // Ibid. -1996. -70. -P. 334—342.
10. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. -М.: Наука, 1972.
11. Канторович Л. В., Крылов В. И. Приближенные методы высшего анализа. -М.: Наука, 1962. -С. 323.
12. Григин А. П., Шановалов А. П. // Изв. АН СССР. Сер. "Механика жидкости и газа". -1987. -№ 5. -С. 8—12.
13. Григин А. П. // Электрохимия. -1992. -28. -С. 307—333.
14. Нечипорук В. В., Винклер И. А. // Там же. -1994. -30. -С. 1389—1391.