

оболочек ТВЭЛов в атомной энергетике, в электронной технике.

Лит.: Аналитическая химия ванадия, М., 1981.

С. С. Бердонос.

**ВАН-ДЕ-ГРААФА ГЕНЕРАТОР** — электростатич. генератор высокого пост. напряжения, в к-ром для переноса электрич. зарядов используется диэлектрич. транспортёр в виде гибкой ленты. Предложен в 1931 Р. Ван-де-Граафом (R. Van de Graaf). См. *Электростатический генератор*.

**ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА УРАВНЕНИЕ** — уравнение состояния реального газа. Предложено И. Д. Ван-дер-Ваальсом (J. D. van der Waals) в 1873. Для газа, содержащего  $N$  молекул, В. у. имеет вид:

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT,$$

где  $V$  — объём,  $p$  — давление,  $T$  — абс. темп-ра газа,  $a$  и  $b$  — постоянные, учитывающие притяжение и отталкивание молекул. Член  $N^2 a/V^2$  наз. внутр. давлением, постоянная  $b$  равна учетверённому объёму молекулы газа, если в качестве модели молекулы принять слабо притягивающиеся упругие сферы.

В. у. количественно определяет свойства реальных газов лишь в небольшом интервале  $T$  и  $p$  — в области относительно высоких  $T$  и низких  $p$ , т. к.  $a$  и  $b$  являются функциями темп-ры. Однако В. у. качественно правильно описывает поведение газа и жидкости и при высоких  $p$ , а также особенности фазового перехода между ними. При низких давлениях и относительно высоких темп-рах оно переходит в ур-ние состояния идеального газа (*Клапейрона уравнение*), а при высоких давлениях и низких темп-рах учитывает малую сжимаемость жидкостей. В. у. описывает, кроме того, критическое и метастабильное состояния системы жидкость — пар.

На рис. приведены в координатах  $p-V$  изотермы, рассчитанные по В. у., являющемуся кубическим относительно  $V$ . Возможны 3 случая решения В. у.: 1) все три корня действительные и равны между собой; этот случай соответствует критич. состоянию (изотерма  $T_{кр}$ ); 2) все три корня действительные и различные — т. н. докритич. состояние (изотермы при  $T < T_{кр}$ ); 3) два корня мнимые, не имеющие физ. смысла, один корень действительный; этот случай соответствует сверхкритич. состоянию (изотермы при  $T > T_{кр}$ ). Изотермы при  $T \geq T_{кр}$  качественно описывают поведение реальных газов. При докритич. темп-рах  $T < T_{кр}$  поведение газа описывается изотермой-изобарой насыщенного пара — прямой на диаграмме  $p-V$ , напр. прямой  $ac$  ( $p_{н.п.} = \text{const}$ ), а не  $S$ -образной кривой  $adec$ , соответствующей В. у.

Гор. место начальных и конечных точек «равновесия»  $a$  и  $c$  стабильной и метастабильной фаз (определяемое из условия равенства заштрихованных площадей) наз. б и о д а л ь ю (кривая  $aKc$ ). Кривая, соединяющая экстремальные точки типа  $d$  и  $e$ , наз. с п и н о д а л ь ю (кривая  $dKe$ ). Область, заключённая между бинадалью и спинодалью, — область неустойчивого, метастабильного состояния системы. Т. о., участки изотерм типа  $ad$  и  $ec$  относятся к метастабильному равновесию соответственно перегретой жидкости и системы жидкость+газ, а также системы жидкость+газ и переохлаждённого газа. Участок  $dbe$  не имеет физ. смысла, т. к. на этом участке при росте  $p$  увеличивается и  $V$ , что невозможно.

При достаточно низких темп-рах участок  $adb$  опускается ниже изобары  $p=0$ . В этом случае имеющий физ.

смысл участок  $ad$  попадёт в область отрицат. давлений, что соответствует неустойчивому состоянию растянутой жидкости.

С помощью В. у. можно получить критич. параметры  $p_{кр}$ ,  $V_{кр}$  и  $T_{кр}$ . В точке  $K$  изотермы Ван-дер-Ваальса имеют как максимум, так и точку перегиба, т. е.

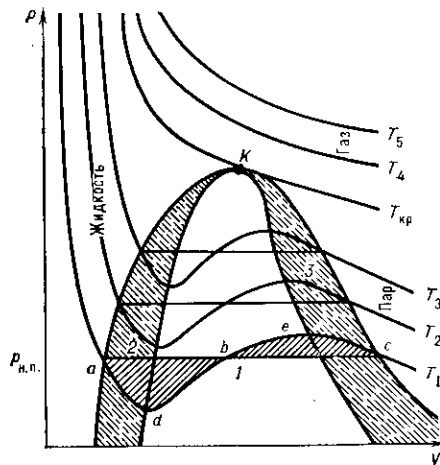


Диаграмма состояния вещества в координатах  $p-V$ :  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$  — изотермы, рассчитанные по В. у.;  $K$  — критическая точка; линии  $aKc$  — бинадаль,  $dKe$  — спинодаль;  $1$  — область жидкость+газ;  $2$  и  $3$  — области метастабильного состояния систем: перегретая жидкость и жидкость+пар, переохлаждённый пар и жидкость+пар. Заштрихованные площади  $adb$  и  $bec$  равны.

$(\partial p/\partial V)_{T_{кр}} = 0$ ,  $(\partial^2 p/\partial^2 V)_{T_{кр}} = 0$ . Решение системы ур-ний Ван-дер-Ваальса и двух приведённых выше имеет вид:

$$T_{кр} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}; \quad V_{кр} = 3Nb; \quad p_{кр} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}.$$

Несмотря на то, что постоянная  $b$  имеет подгочный характер, размеры молекулы, полученные с помощью выражения  $V_{кр} = 3Nb$ , хорошо согласуются с полученными др. методами.

В. у. в к-ром введены относит. величины  $T/T_{кр}$ ,  $p/p_{кр}$ ,  $T/T_{кр}$  наз. приведённым ур-нием состояния; оно имеет более широкое применение, чем В. у. Если в В. у. давление разложить по степеням плотности и сравнить с *вириальным разложением*, то постоянные  $a$  и  $b$  можно выразить через вириальные коэффициенты.

Лит. см. при ст. Газ.

Ю. Н. Любитов.

**ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫЕ МОЛЕКУЛЫ** — связанное состояние небольшого числа атомов и молекул, возникающее за счёт слабого дальнего действия, напр. ван-дер-ваальсовского, взаимодействия (системы, включающие большое число таких частей, наз. кластерами). *Обменное взаимодействие*, обеспечивающее прочную связь в хим. соединениях, в В. м. отвечает отталкиванию. Поэтому слабая связь, объединяющая частицы в В. м. (рис.), образуется при относительно больших расстояниях между ними, когда дальнее действующее взаимодействие ещё превышает обменное. Входящие в состав В. м. компоненты сохраняют свою индивидуальность.

В В. м. атомы (молекулы) могут удерживаться не только за счёт ван-дер-ваальсовского взаимодействия, т. е. взаимодействия двух заведённых диполей. В за-

He-He	He-Ne	He-Ar	He-Ne	He-Kr	N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	H-Ar	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	H-Kr	H-Xe	Li-Kr	Rn-Kr	N <sub>2</sub> -Ar	Ar-Ar	F-Kr	Ar-HCl	J <sub>2</sub> -He	Kr-HCl	J-Kr	Br-Xe	Cl-Xe	Xe-HCl	CO-HCl	J <sub>2</sub> -Ne	J <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	J <sub>2</sub> -D <sub>2</sub>	HCN-HCl	F-Xe	HCN-HCN	HCN-HF	D, МэВ
1	2	3	4	6	8	10	20	30	40	60	80	90	100	200	300																