

Кипение. Фазовые переходы. Тройная точка

(Лекция 6).

Кипение. Удельная теплота парообразования.

Если жидкость в сосуде нагревать при постоянном внешнем давлении, то сначала испарение идет лишь со свободной поверхности жидкости. При достижении определенной температуры образование пара начинает происходить в объеме жидкости. Внутри жидкости возникают, растут и поднимаются на поверхность пузырьки пара. Процесс парообразования приобретает бурный характер. Это явление называется **кипением**, а температура, при которой оно происходит — **температурой кипения**. Итак, **кипение — это процесс парообразования, идущий в объеме жидкости**.

По существу кипение есть *особый вид испарения*. Дело в том, что в жидкости всегда имеются пузырьки воздуха или других газов, часто настолько малые, что они невидимы невооруженным глазом. Часть пузырьков также скапливается на дне и стенках сосуда. В этих пузырьках, естественно, присутствует и насыщенный пар. Если нагреть жидкость до такой температуры, при которой давление насыщенного пара превосходит давление на пузырек со стороны жидкости, то пузырек начнет расти за счет испарения жидкости с его внутренней поверхности и быстро подниматься вверх под действием силы Архимеда. Т.е. начинается процесс кипения. Таким образом, **кипение возникает при такой температуре, при которой давление насыщенного пара в пузырьках равно давлению на пузырек со стороны жидкости**. Последнее обычно определяется в основном внешним давлением на жидкость. Поэтому часто говорят, что кипение это процесс испарения жидкости в условиях, когда внешнее давление равно давлению насыщенного пара. Поскольку давление насыщенного пара растет с ростом температуры, то и температура кипения повышается при увеличении внешнего давления. Заметим, что по определению шкалы температур Цельсия при *нормальном* атмосферном давлении ($P_{\text{внеш}} = 1,01 \cdot 10^5$ Па) чистая вода кипит при температуре $t = 100^\circ\text{C}$. Это означает, что при этой температуре давление насыщенных водяных паров равно нормальному атмосферному давлению.

Важной особенностью кипения является то, что в процессе кипения температура жидкости остается постоянной, несмотря на продолжающийся подвод тепла. Это объясняется тем, что даже небольшое превышение температуры жидкости над температурой кипения приводит к значительному превышению давления насыщенных паров над внешним давлением. Это резко ускоряет процесс роста пузырьков с паром внутри жидкости. В результате подводимое тепло расходуется на процесс парообразования, а температура жидкости остается практически постоянной.

Молярной теплотой испарения (парообразования) при температуре T называют *количество теплоты*, которое необходимо сообщить одному молю вещества в жидкой фазе, чтобы изотермически испарить его при внешнем давлении, равном давлению насыщенного пара при температуре T (т.е. испарить его в процессе кипения).

Заметим, что если при тех же условиях происходит не парообразование, а обратный процесс (конденсация пара в жидкость), то он сопровождается выделением такого же количества теплоты.

Указание на то, при каком давлении происходит испарение, нужно потому, что подводимая теплота частично идет на работу по расширению пара, совершаемую против сил внешнего давления. Так при кипении воды при нормальном давлении на такую работу расходуется около 7% от теплоты испарения. Остальная часть теплоты идет на увеличение потенциальной энергии взаимодействия молекул. Дело в том, что средняя потенциальная энергия взаимодействия молекул в газе близка к нулю, а в жидкости – отрицательна. Что касается средней кинетической энергии молекул, то она зависит только от температуры и не зависит от агрегатного состояния вещества.

Перегретая жидкость и пересыщенный пар.

Из изложенного следует, что кипение возможно только тогда, когда внутри жидкости имеются пузырьки газа. Если же таковых нет, то парообразование внутри жидкости становится невозможным. Такую жидкость можно нагреть выше температуры кипения. Жидкость, температура которой при заданном внешнем давлении превосходит температуру кипения, называется **перегретой**.

Возникает, однако, следующий вопрос. Сколько бы ни очищать жидкость от растворенного в ней воздуха, он всегда останется в каком-то, хотя и ничтожном, количестве в виде мельчайших пузырьков. Если даже жидкость полностью очистить от растворенных в ней газов, то в ней все же могут возникать небольшие пузырьки пара флуктуационного происхождения. Почему же, тем не менее, жидкость удается перегреть? Дело в том, что для маленьких пузырьков существенную роль начинает играть добавочное лаплассовское давление, создаваемое силами поверхностного натяжения. С его учетом условие схлопывания флуктуационного пузырька пара диаметра d , имеющего температуру $T = T_{\text{жид}} > T_{\text{кип}}$, принимает вид:

$$P_{\text{нас}}(T) < P_{\text{внеш}} + 4\sigma/d = P_{\text{нас}}(T_{\text{кип}}) + 4\sigma/d$$

Т.е. если диаметр d пузырька меньше критического значения

$$d_{\text{кр}} = 4\sigma/[P_{\text{нас}}(T) - P_{\text{внеш}}] = 4\sigma/[P_{\text{нас}}(T) - P_{\text{нас}}(T_{\text{кип}})],$$

то такие пузырьки пара будут самопроизвольно исчезать, и процесс кипения жидкости не возникнет. Вместе с тем жидкость в таком состоянии не сможет находиться сколь угодно долго. Рано или поздно возникнут флуктуации достаточно большого диаметра, и произойдет взрывоподобное закипание. Поэтому говорят, что перегретая жидкость находится в **метастабильном состоянии**. Нетрудно рассчитать, что для воды, перегретой при атмосферном давлении до $t_1 = 102\text{ }^\circ\text{C}$ величина $d_{кр} = 0,03\text{ мм}$, а для воды перегретой до $t_2 = 120\text{ }^\circ\text{C}$ величина $d_{кр} = 0,002\text{ мм}$.

Аналогично дело обстоит и с **пересыщенным паром**, т.е. паром, давление которого P больше давления насыщенного пара при той же температуре.

Допустим, что в пересыщенном паре с температурой T и давлением $P > P_{нас}(T)$, в результате флуктуации образовалась капелька жидкости. Тогда, если ее размер меньше определенной величины, то она испарится, несмотря на то, что давление пара P и так уже больше давления насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости. Это связано с тем, что молекула, находящаяся над выпуклой поверхностью жидкости, слабее затягивается обратно, чем молекула, находящаяся над плоской поверхностью (меньше ближайших соседей). Следовательно, при одной и той же температуре испарение жидкости с выпуклой поверхности происходит легче, чем с плоской. Поэтому давление насыщенного пара над каплей жидкости больше, чем над плоской границей. Причем эта разница тем больше, чем меньше радиус капли. То есть пар, являющийся насыщенным (и даже пересыщенным) для плоской границы, является ненасыщенным для достаточно мелких капель.

Итак, для начала конденсации пара недостаточно условия его пересыщенности ($P > P_{нас}(T)$), а для начала кипения жидкости недостаточно условия ее перегретости. Необходимо ещё наличие «зародышей» достаточно большого размера. Это и объясняет возможность метастабильного существования пересыщенного пара и перегретой жидкости.

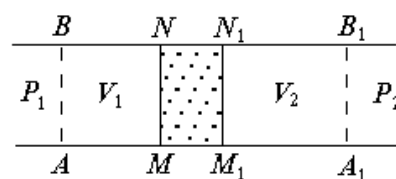
Эффект Джоуля – Томсона.

В 1852 – 1862 годах Джоуль и Томсон провели целую серию опытов с газами, ставших классическими. Они брали теплоизолированную цилиндрическую трубку. В середине трубки между двумя металлическими сетками помещалась пробка из плотной ваты. Исследуемый газ под действием разности давлений медленно протекал через пробку. Наличие пробки обеспечивало медленность течения, при которой кинетической энергией газа можно было полностью пренебречь, а также обеспечивало равновесность состояния газа по обе стороны пробки. Наличие тепловой защиты делало процесс течения адиабатическим. Давления газа по разные стороны пробки P_1 и P_2 поддерживались постоянными. При

стационарном течении по одну сторону пробки устанавливалась постоянная температура T_1 , а по другую – постоянная температура T_2 . Эти температуры и измерялись в опыте.

Адиабатическое стационарное и медленное течение газа через пористую перегородку (дроссель) под действием постоянного перепада давления называется процессом Джоуля – Томсона, а изменение температуры при таком течении – эффектом Джоуля – Томсона. Джоуль и Томсон нашли, что температура всех исследованных газов в процессе Джоуля – Томсона немного понижалась, за исключением водорода, для которого, она несколько повышалась. В настоящее время данный эффект лежит в основе одного из методов получения низких температур.

Для анализа процесса рассмотрим систему, состоящую из пробки и порции газа П, занимающей первоначально пространство ABN_1M_1 (см. рисунок). Через некоторое время данная порция газа займет пространство MNB_1A_1 . При этом она совершит работу $A = P_2V_2 - P_1V_1$. Т.к. поток газа стационарный, то внутренняя



энергия пробки и части газа, находящегося в ней не меняется. Поэтому изменение внутренней энергии рассматриваемой системы будет равно $U_2 - U_1$, где U_1 и U_2 – внутренние энергии газа находящегося в объемах V_1 и V_2 соответственно. Здесь V_1 – объем области $ABNM$, а V_2 – объем области $M_1N_1B_1A_1$. Подчеркнем, что в этих объемах содержится одно и то же количество газа ν (поскольку количество газа в пробке не меняется в силу стационарности потока) при разных температурах и давлениях. Тепла система не получает (стенки трубки теплоизолированы). Поэтому по первому началу термодинамики имеем:

$$U_2 - U_1 + A = 0 \text{ или } U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2. \quad (1)$$

Из (1), уравнения Клапейрона – Менделеева и формулы для изменения внутренней энергии идеального газа $U_2 - U_1 = i \nu R (T_2 - T_1)/2$ имеем, что в случае идеального газа $T_2 = T_1$, т.е. эффект Джоуля – Томсона в идеальном газе должен отсутствовать.

Таким образом, эффект Джоуля – Томсона является одним из эффектов, который не может быть объяснен в рамках модели идеального газа. Для его объяснения необходим учет сил межмолекулярного взаимодействия молекул. Учет этих сил нужен также и для объяснения процессов превращения газа в жидкость при охлаждении или сжатии газа.

Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

Уравнение состояния реального газа проще всего получить, введя поправки на взаимодействие молекул в уравнение Клайперона – Менделеева.

Прежде всего, учтем, что если расстояние между молекулами мало, то они резко отталкиваются друг от друга, и, следовательно, при любых даже сколь угодно больших давлениях объем газа не может стать равным нулю. Поэтому можно записать:

$$V = \nu RT/P + \nu b, \text{ т.е. } P = \nu RT/[V - \nu b] \quad (2)$$

где b – константа, учитывающая общий объем всех молекул одного моля данного газа.

Учтем теперь проявляющееся на больших расстояниях притяжение между молекулами. Притяжение должно приводить к уменьшению оказываемого газом давления на стенки сосуда, т.к. на каждую находящуюся вблизи стенки молекулу будет действовать со стороны остальных молекул газа сила, направленная внутрь сосуда. Поэтому давление на стенку P будет меньше значения, даваемого выражением (2) на некоторую величину P_1 :

$$P = \nu RT/[V - \nu b] - P_1 \quad (3)$$

Можно ожидать, что в первом приближении сила, действующая на каждую молекулу со стороны остальных молекул газа, будет пропорциональна числу окружающих молекул, т.е. плотности числа частиц газа n . Поэтому грубо можно считать, что поправка к величине импульса, передаваемого стенке при ударе одной молекулой, также пропорциональна n . Но пропорционально n растет и среднее число ударов молекул газа о стенку в единицу времени. Поэтому убыль давления P_1 будет пропорциональна квадрату n :

$$P_1 = a(\nu/V)^2, \quad (4)$$

где a – положительная постоянная величина, разная для разных газов. Подставляя (4) в (3) окончательно получаем простейшее уравнение состояния реального газа:

$$P = \nu RT/[V - \nu b] - a(\nu/V)^2,$$

которое обычно записывают в виде:

$$(P + a(\nu/V)^2)(V - \nu b) = \nu RT. \quad (5)$$

Это **уравнение Ван-дер-Ваальса**, предложенное им в 1873 году. Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b определяются опытным путем: их значения для каждого газа выбираются так, чтобы уравнение (5) наилучшим образом описывало поведение данного газа.

Хотя уравнение Ван-дер-Ваальса дает лучшее согласие теории с результатами эксперимента по сравнению с уравнением Клапейрона – Менделеева, все же точность расчетов, выполненных на его основе, часто оказывается недостаточной. Поэтому на практике приходится использовать уравнения состояния реального газа намного более сложного вида. Уравнение же Ван-дер-Ваальса интересно, прежде всего, тем, что, несмотря на свою простоту, оно дает качественное объяснение основных отличий в поведении реального газа по сравнению с идеальным, а также качественно правильно отражает наиболее важные явления, возникающие при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое.

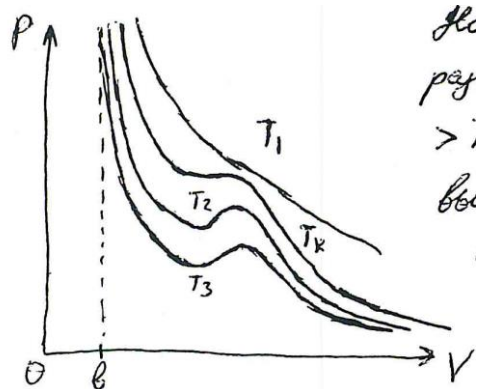
Изотермы реального газа. Критическая температура.

Для исследования поведения реального газа рассмотрим определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса изотермы, т.е. кривые зависимости P от V при заданных значениях температуры T . Для этого перепишем уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля в виде:

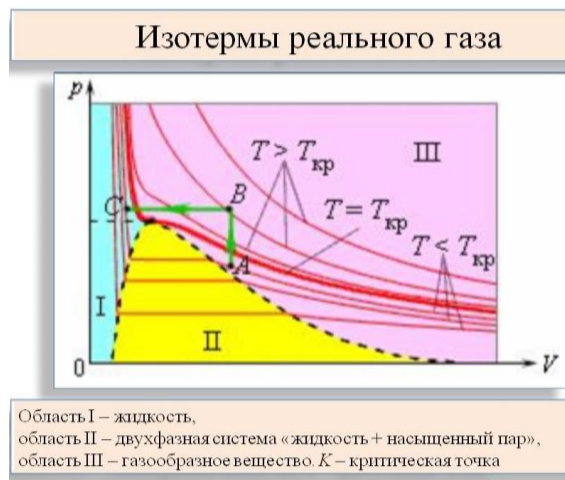
$$V^3 - (b + RT/P)V^2 + (a/P)V - ab/P = 0. \quad (6)$$

При фиксированных значениях P и T это уравнение третьей степени относительно V , причем т.к. $a > 0$ и $b > 0$, то оно, очевидно, не имеет отрицательных корней. С другой стороны, известно, что уравнение третьей степени имеет либо один, либо три вещественных корня. Поэтому при данных значениях давления и температуры уравнение (6) дает либо одно, либо три значения объема. Это значит, что на $P - V$ диаграмме изотерма пересекает горизонтальную прямую $P = \text{const}$ либо в одной, либо в трех точках.

На рисунке приведены изотермы, соответствующие различным значениям температуры ($T_1 > T_K > T_2 > T_3$). Изотерма, соответствующая достаточно высокой температуре T_1 , мало отличается от изотермы идеального газа. При достаточно низких температурах T_2 и T_3 у изотерм появляется волнообразный участок (прямая $P = \text{const}$ трижды пересекает изотерму). Существует также некоторая температура T_K , такая, что соответствующая ей изотерма отделяет все монотонные изотермы, лежащие выше нее, от «горбатых» изотерм, лежащих ниже. Такая температура и соответствующая ей изотерма носят название **критических**.



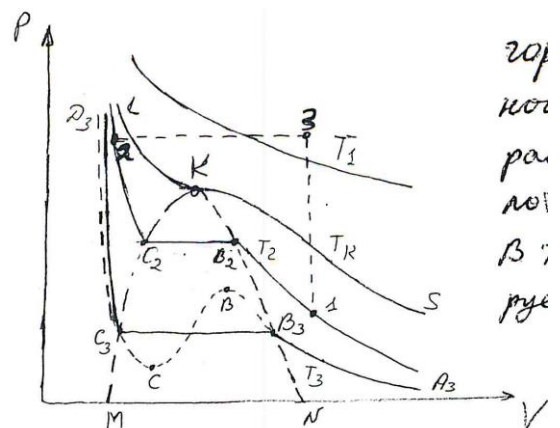
Чтобы выяснить физический смысл этой на первый взгляд весьма странной зависимости обратимся к опыту и рассмотрим полученные экспериментально изотермы углекислого газа CO_2 . При высоких температурах ($T > T_K$) они очень похожи на изотермы идеального газа. При низких температурах ($T < T_K$) характер изотерм существенно другой: у них имеется горизонтальный участок постоянного давления, соответствующий равновесию между жидкой углекислотой и ее насыщенным паром. В крайних точках этих горизонтальных участков, граничащих с областью I, весь газ конденсируется в жидкость. Дальнейшие попытки сжатия жидкости сопровождаются резким увеличением давления при самом незначительном уменьшении объема.



Наложим на график экспериментальной изотермы теоретическую кривую Ван-дер-Ваальса для той же температуры. На участке A_3B_3 , соответствующем газообразному состоянию, обе кривые почти совпадают. Крутой ход теоретической изотермы на участке C_3D_3 качественно правильно передает малую сжимаемость жидкости, хотя экспериментальная изотерма на этом участке идет еще круче. Но волнообразный участок теоретической изотермы кажется совершенно не похожим на соответствующее ему плато экспериментальной кривой. На самом деле участок B_3V_3 теоретической изотермы соответствует пересыщенному пару, а участок C_3C – перегретой жидкости. Эти состояния вещества, как уже говорилось, могут быть реализованы экспериментально, но являются метастабильными. А вот состояния на участке CB являются абсолютно неустойчивыми, т.к. им соответствует уменьшение давления при сжатии и его увеличение при расширении. Допустим, что такие состояния возможны. Пусть небольшая часть вещества в таком состоянии случайно немного сжалась в результате флуктуации. Тогда давление в этом месте уменьшится и станет меньше давления окружающей среды. Это приведет к дальнейшему сжатию выделенной части вещества, и, следовательно, к еще большему падению давления в ней и т.д. – система самопроизвольно и лавинообразно выходит из состояния, соответствующего однородному распределению массы по объему.

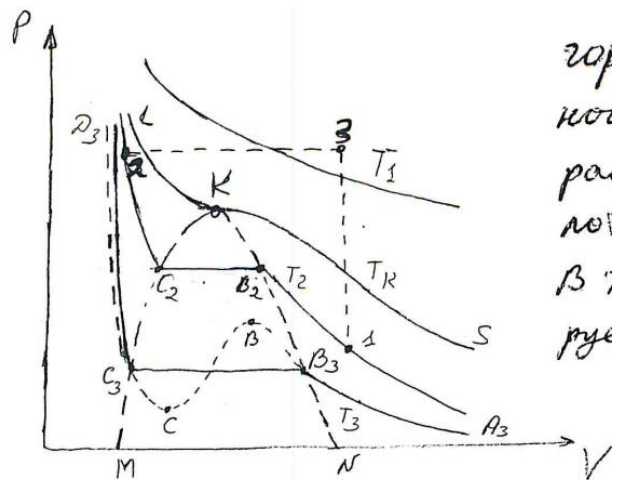
Итак, если неустойчивость состояний, соответствующих участкам C_3C и B_3V_3 , обусловлена наличием достаточно крупных центров парообразования и конденсации, и поэтому в принципе устранима, то неустойчивость состояний на участке CB обусловлена неизбежными сколь угодно малыми тепловыми флуктуациями и принципиально неустраима. Наличие принципиально нереализуемого участка на изотермах Ван-дер-Ваальса при температурах ниже критической означает, что при постепенном изменении объема вещество не может все время оставаться однородным: в некоторый момент должно произойти расслоение вещества на две фазы – жидкую и газообразную.

Таким образом, эмпирическое уравнение Ван-дер-Ваальса, полученное с целью введения **малых** поправок к уравнению состояния идеального газа, фактически оказалось эффективным в гораздо более широкой области. Оно указывает на существование критической температуры и на необходимость расслоения вещества на фазы при температурах ниже критической, отражает возможность существования состояний пересыщенного пара и перегретой жидкости, а также качественно описывает малую сжимаемость жидкостей.

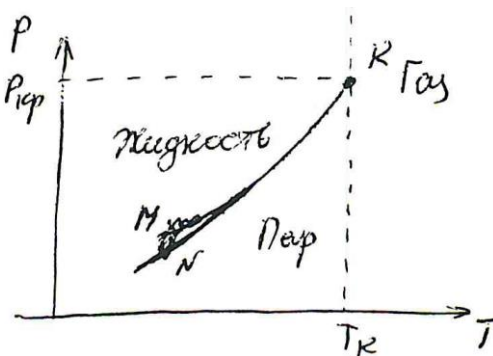


Проследим, как изменяется по мере повышения температуры область сосуществования двух фаз на $P - V$ диаграмме. Оказывается, что прямолинейный участок экспериментальной изотермы уменьшается с ростом температуры и при критической температуре стягивается в одну точку – точку К. Если соединить между собой точки начала горизонтальных участков на всех изотермах, а также точки концов этих участков, то получим некоторую кривую МКН. Эта кривая представляет собой границу, отделяющую состояния, в которых вещество существует в двух находящихся в равновесии фазах, от однофазных состояний. Состояние вещества в точке К называется **критическим состоянием**, точка К – **критической точкой**, а соответствующие ей давление и молярный объем – **критическими**. В критическом состоянии исчезает различие между жидкостью и газом, нет никакой границы раздела между ними. Сжимаемость вещества в критическом состоянии неограниченно возрастает: график изотермы в окрестности этой точки идет горизонтально и, следовательно, малое изменение объема вещества не сопровождается изменением давления. Это приводит к существованию больших флуктуаций плотности в критическом состоянии, которые проявляются, например, в сильном рассеянии света.

В отличие от границы МКН при переходе через границу LKS никаких резких изменений в состоянии вещества не происходит. Это позволяет сделать важное принципиальное заключение. Пусть начальное состояние газа изображается точкой 1 при температуре ниже критической. Будем изотермически сжимать газ. В точке B_2 начнется превращение его в жидкость. Этот процесс закончится в точке C_2 . При дальнейшем сжатии по изотерме C_22 вещество будет оставаться все время жидким. Мы перевели вещество из газообразного состояния 1 в жидкое состояние 2 и *имели возможность наблюдать, где начинается и как происходит это превращение*. Можно тот же переход осуществить иначе. Нагреем газ при постоянном объеме так, чтобы его температура и давление стали выше критических (отрезок 13). Затем изобарически охладим систему до начальной температуры. Мы перейдем в то же состояние 2, т.е. сконденсируем газ в жидкость. Но при этом вещество все время будет оставаться однородным, свойства его будут меняться постепенно и непрерывно, и *не имеет смысла говорить, что в какой-то момент произошла конденсация*.



На $P - T$ диаграмме точки B_3 и C_3 , B_2 и C_2 сольются, т.к. они соответствуют одним и тем же температуре и давлению. То же самое справедливо и для кривых МК и НК, которые перейдут, очевидно, в одну кривую. Нетрудно понять, что это будет уже знакомая нам кривая зависимости давления насыщенного пара от температуры, которую часто называют также кривой кипения. Однако, теперь мы знаем, что она кончается в **критической точке**, соответствующей критическим температуре и давлению. Ниже этой кривой вещество находится в газообразном, а выше – в жидком состоянии. Поэтому подобные графики называют также диаграммой состояния или фазовой диаграммой.



Фазовые переходы. Фазовая диаграмма. Тройные точки.

Почти все вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. При этом под твердым состоянием подразумевается кристаллическое состояние. В аморфном (неупорядоченном) состоянии характер движения атомов и молекул аналогичен движению атомов и молекул в жидкостях. В последнее время четвертым состоянием вещества часто называют плазму: газ, состоящий из заряженных частиц (ионов и электронов). Вещества могут переходить из одного состояния в другое в зависимости от физических условий, главным образом от температуры и давления. Такие процессы обычно называют фазовыми переходами. Дело в том, что в современной физике вместо понятия агрегатного состояния чаще пользуются понятием **фазы** — равновесного состояния вещества, существенно отличающегося по своим физическим свойствам от других состояний того же вещества. Фаза это более узкое понятие, чем агрегатное состояние. Так, например, углерод может находиться в двух кристаллических фазах – графит и алмаз. С другой стороны, вместо «в жидком агрегатном состоянии» можно сказать короче – «в жидкой фазе» и т.п.

Фазовым переходом называется переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий. При таких переходах **скачком** меняются по отдельности или вместе механические, тепловые, электрические и магнитные свойства вещества.

Мы уже достаточно подробно познакомились с такими фазовыми переходами как испарение и конденсация, а также с понятием теплоты испарения. Аналогично, **плавлением** называется процесс перехода вещества из кристаллического состояния в жидкое состояние. Также как и кипение, плавление требует подвода теплоты и происходит при опреде-

ленной температуре, называемой температурой плавления, которая зависит от внешнего давления.

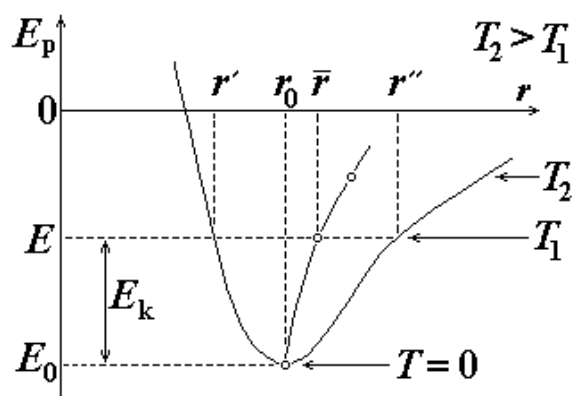
Удельной теплотой плавления называется *количество теплоты*, которое необходимо сообщить одному килограмму вещества в кристаллической фазе при температуре плавления для перевода его в жидкое состояние.

Обратный процесс перехода вещества из жидкого состояния в кристаллическое называется **кристаллизацией** (или **затвердеванием**) и сопровождается выделением такого же количества теплоты, которое требуется на его плавление.

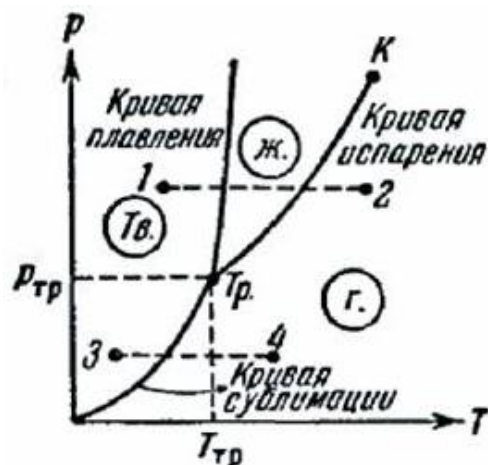
Переход вещества из твердого состояния сразу в газообразное называется **возгонкой** или **сублимацией**, а обратный переход «**кристаллизацией из пара**» или **десублимацией**.

Переход вещества из одного состояния в другое связан со скачкообразным изменением межмолекулярных расстояний и характера движения молекул. Качественная картина переходов может быть объяснена с помощью графика зависимости энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними. По законам классической физики при стремлении температуры к абсолютному нулю тепловое движение прекращается. Неподвижные атомы располагаются таким образом, чтобы потенциальная энергия их взаимодействия была минимальной. Это расположение представляет собой регулярную пространственную решетку. Поэтому при абсолютном нуле температуры любое вещество с точки зрения классических представлений должно быть кристаллическим. Известно только одно исключение из этого правила: гелий остается жидким при всех достигнутых близких к абсолютному нулю температурах, если давление не превышает 25 атмосфер.

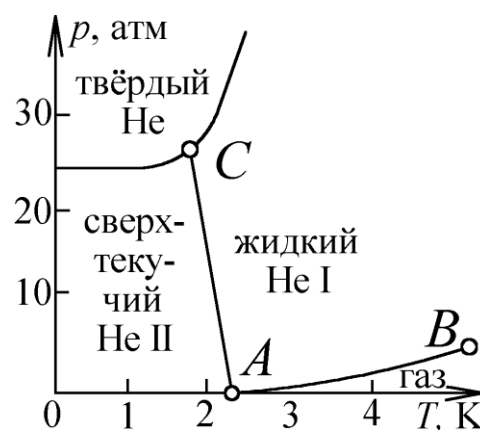
При повышении температуры энергия увеличивается, и появляются колебания в пределах между точками r' и r'' . Вся эта картина по-прежнему соответствует поведению молекул в твердом теле. При дальнейшем повышении температуры размах колебаний молекул растет. Когда длина отрезка $r'r''$ станет сопоставима с расстоянием между равновесными положениями молекул в твердом теле, появится возможность перескакивания молекулы в соседнее положения равновесия. Это соответствует возникновению жидкого состояния, т.е. плавлению. При еще более высокой температуре (когда $r'r'' \gg r_0$) колеблющаяся молекула может удаляться на такие расстояния, где межмолекулярное взаимодействие становится пренебрежимо малым. Это соответствует появлению газообразного состояния.



Рассмотрим теперь на $P - T$ диаграмме состояний кривую равновесия жидкой и твердой фаз. Эта кривая показывает зависимость температуры плавления от давления и называется **кривой плавления**. По сравнению с кривой равновесия жидкости и пара (кривой «кипения») она имеет две характерные особенности. Во-первых, на кривой плавления отсутствует критическая точка. Это связано с тем, что истинно твердые, т.е. кристаллические тела обладают упорядоченной молекулярной структурой и принципиально отличаются от жидкостей и газов своей анизотропией (т.е. зависимостью различных свойств от направления). Поэтому переход между жидким и кристаллическим состояниями не может быть произведен непрерывным образом, как это можно сделать для жидкости и газа в обход критической точки. Всегда можно точно указать, к какой фазе – жидкой или кристаллической – относится то или иное состояние вещества. Во-вторых, наклон кривой плавления на $P - T$ диаграмме может быть разным, в отличие от кривой кипения, где давление всегда возрастает с увеличением температуры. Пользуясь II началом термодинамики, можно показать, что *если при плавлении объем вещества увеличивается (плотность уменьшается), то кривая плавления наклонена в ту же сторону, что и кривая кипения* (напомним, что при испарении объем газа всегда больше объема той же массы жидкости). Наклон кривой плавления будет противоположным, если при плавлении объем уменьшается (плотность возрастает), как, например, происходит при таянии льда.



От области пара область кристаллического состояния отделяется кривой, показывающей зависимость давления насыщенного пара над кристаллом от температуры. Иногда ее называют **кривой возгонки**. Кривая возгонки может отсутствовать на диаграмме состояний. Такая ситуация имеет место на диаграмме состояний гелия. Однако, если кривая возгонки существует (а она обычно существует), то существует и такая точка, в которой сходятся кривые плавления, кипения и возгонки. В этой точке (т.е. при соответствующих температуре и давлении) могут одновременно находиться в равновесии друг с другом три фазы (кристаллическая, жидкая и газообразная) одного и того же вещества. *Такие точки равновесия трех фаз называются тройными точками.*



Например, у воды одновременное существование в равновесии льда, жидкой воды и пара возможно только при давлении $P_T = 4,62$ мм.рт.ст и температуре $T_T = 0,01$ °С.

Если число фаз, в которых может находиться вещество, превышает три, то у него может быть несколько тройных точек. Так, например, сера может существовать в двух кристаллических модификациях. При этом она имеет три тройные точки.

