

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

# Основная тройная точка веществ на фазовой диаграмме: тайное становится явным

В.В. Бражкин

В настоящей заметке проводится анализ положения тройных точек различных элементарных веществ и простых соединений на  $P, T$ -фазовой диаграмме. Давление в тройных точках сильно различается: для большинства веществ — на 10–12 порядков, а в отдельных случаях — на 40 порядков величины! Такой огромный разброс значений связан с очень сильной, близкой к экспоненциальной, зависимостью давления насыщенных паров от обратной температуры вблизи линий сублимации и кипения. Обсуждается физический смысл предэкспоненциального множителя для давления паров. Установлена хорошая корреляция давления в тройной точке вещества с отношением температуры в критической точке к температуре в тройной точке. Рассмотрена связь фазовых диаграмм веществ и положений на них тройной и критической точек с эффективным потенциалом межчастичного взаимодействия. Обсуждается испарение твёрдых объектов в космических условиях.

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, тройная точка, критическая точка

PACS numbers: 51.30.+i, 64.10.+h, 64.70.Hz

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2026.01.040089>

## Содержание

1. Введение (649).
  2. Давление в тройной точке — сплошные сюрпризы (651).
  3. Давление вблизи кривых возгонки и кипения (651).
  4. Как определить давление в тройной точке (654)?
  5. "Казус" галлия и испарение космических аппаратов (655).
  6. Межчастичное взаимодействие — ключ к управлению положением тройной и критической точек (655).
  7. Заключение (657).
- Список литературы (657).

## 1. Введение

Понятие о тройной точке веществ известно всем со школьной скамьи. На  $P, T$ -фазовой диаграмме это та точка, где в термодинамическом равновесии находятся три различные фазы вещества. Для однокомпонентной системы, согласно правилу фаз Гиббса, три фазы могут находиться в равновесии лишь при определённом давлении и температуре. Это тривиальное следствие того, что два уравнения (равенство свободных энергий Гиббса для разных фаз) с двумя неизвестными (температура и

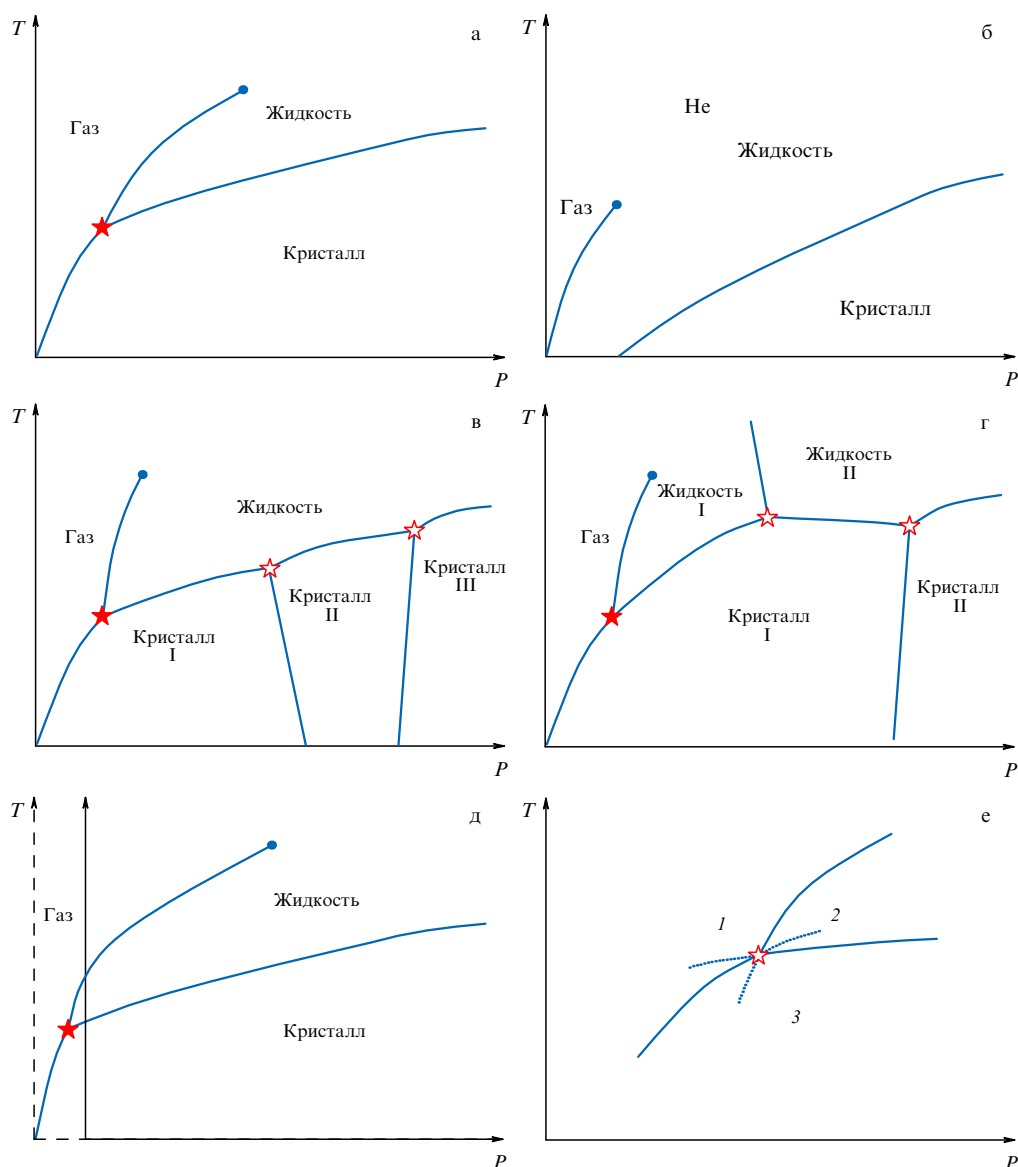
давление) в общем случае имеют одно решение. Для всех веществ кроме изотопов гелия на фазовых диаграммах имеется тройная точка равновесия кристалла, жидкости и газа (рис. 1а). Для многих веществ возможны фазовые переходы между различными кристаллическими модификациями. В этом случае на фазовой диаграмме будут также присутствовать тройные точки кристалл 1–кристалл 2–жидкость или кристалл 1–кристалл 2–газ (рис. 1в). Имеются также немногочисленные примеры фазовых переходов первого рода между различными жидкими фазами. Тогда на фазовой диаграмме имеются также тройные точки жидкость 1–жидкость 2–кристалл (рис. 1г). Чтобы отличить тройную точку равновесия трёх агрегатных состояний (твёрдое, жидкое, газообразное) от других типов тройных точек, её часто называют основной или фундаментальной. Именно о ней пойдёт речь в нашей заметке. Давление в тройной точке большинства веществ ниже атмосферного, и зачастую фазовые диаграммы рисуют вообще без тройной точки, стартуя с нормального давления. При этом кривая возгонки отсутствует, а кривые плавления и кипения разнесены по температуре (рис. 1д). Вместе с тем, многие могут вспомнить примеры веществ, у которых тройная точка расположена при давлениях выше атмосферного. Это, в частности, знакомый всем "сухой лёд" — твёрдая модификация диоксида углерода  $\text{CO}_2$ . Для этого вещества при нормальном давлении при нагревании вместо плавления и кипения наблюдается возгонка.

На первый взгляд, основная тройная точка веществ не представляет интереса для современной физики и имеет лишь историческое значение. В частности, тройная точка воды использовалась в качестве основной реперной

**В.В. Бражкин**

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,  
Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва,  
Российская Федерация  
E-mail: [brazhkin@hppi.troitsk.ru](mailto:brazhkin@hppi.troitsk.ru)

Статья поступила 25 ноября 2025 г.,  
после доработки 21 января 2026 г.



**Рис. 1.** Обобщённые  $P$ ,  $T$ -фазовые диаграммы веществ. Стандартная фазовая диаграмма (а); фазовая диаграмма гелия (б); фазовая диаграмма вещества с фазовыми переходами первого рода в твёрдом состоянии (в); фазовая диаграмма вещества с фазовыми переходами первого рода в твёрдом и в жидком состоянии (г); фазовая диаграмма вещества, где за начальное давление принимается атмосферное (д); иллюстрация правила стыков на фазовой диаграмме вблизи тройной точки с возможностью продления линий равновесия за тройную точку в метастабильную область (е). Тройные точки показаны звёздочками, фундаментальные тройные точки — сплошными, остальные — открытыми. Критические точки на кривых жидкость–газ показаны сплошным кружком.

точки для температурных шкал Кельвина и Цельсия. Тройная точка ряда веществ также служит фиксированной точкой отсчёта при калибровке термометров. В настоящее время тройная точка обделена вниманием физиков. В этом смысле ей "повезло" гораздо меньше, чем критической точке, которая до сих пор служит объектом многочисленных исследований. Исследования критической точки, которой оканчивается линия кипения, действительно привели к появлению большого числа новых концепций в физике фазовых переходов, таких как критические явления, критические аномалии, критические индексы и пр. Что же касается тройной точки, то за последнее время в *УФН* была лишь одна публикация, посвящённая правилу стыков для тройных точек [1]. Правило заключается в том, что формальное продолжение линии равновесия между любыми двумя фазами за трой-

ную точку должно лежать в области стабильности третьей фазы (рис. 1е). Правило стыков легко доказывается из того факта, что при фазовых переходах первого рода всегда возможно метастабильное существование фазы за линией равновесия в области стабильности другой модификации.

Наклон линий плавления веществ на фазовой диаграмме составляет  $0,001 - 0,1 \text{ К бар}^{-1}$  ( $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ физич. атм.}$ ), поэтому температура тройной точки большинства веществ близка к их температуре плавления при нормальном давлении. Температуры плавления различных веществ различаются на 2–3 порядка величины, так же, как и температуры критических точек. Эти температуры неплохо коррелируют с энергией эффективного межчастичного взаимодействия или энергией когезии (сцепления) в различных классах веществ

[2]. Вместе с тем давления в тройных точках разных веществ различаются на много порядков. Какие же факторы определяют давление в основной тройной точке вещества? Ответу на этот вопрос посвящена настоящая заметка.

## 2. Давление в тройной точке — сплошные сюрпризы

На рисунке 2 показано положение тройных точек ряда элементарных веществ и простых соединений. Следует отметить, что для некоторых веществ данные по давлению в тройной точке согласно различным источникам могут отличаться в разы. Первое, что бросается в глаза — это огромный разброс положений тройных точек по давлению — не менее чем на 12 порядков величины от  $10^{-5}$  Па до  $10^7$  Па (ниже мы покажем, что перепад давлений гораздо больше)! Второй неожиданный момент состоит в отсутствии заметной связи с энергией когезии и типом межчастичного взаимодействия. Так, тройные точки углерода, мышьяка и красного фосфора находятся при давлениях в десятки и сотни раз выше атмосферного, а натрия и лития — на 10 порядков ниже атмосферного. Тройная точка метана соответствует давлению 0,1 атм, а метанола —  $10^{-8}$  атм. Бром и ртуть — единственные элементарные вещества, которые являются жидкими при нормальных условиях, но давления в тройных точках этих веществ различаются больше, чем на 7 порядков величины. Давление в тройной точке  $\text{CO}_2$  на 7 порядков превышает давление в тройной точке платины. Инертные газы с предельно слабой ван-дерваальсовой химической связью имеют тройные точки при давлениях, близких к атмосферному, а железо и титан — на 5 порядков меньше. Добавление данных для других элементарных веществ и соединений лишь расширит и плотно заполнит данный интервал значений в 12 порядков величины. При этом никакого прояснения картины не возникает. Так, тройная точка хлорида индия находится при давлении в 10 раз выше атмосферного, а хлорида цинка — на 5 порядков ниже атмосферного. Большинство оксидов металлов имеют тройные точки, соответствующие давлениям на несколько порядков ниже атмосферного, а оксид рения — в 25 раз выше

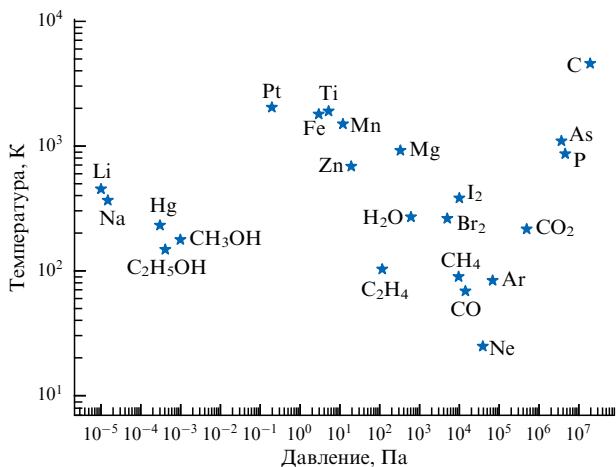


Рис. 2. Координаты тройных точек ряда веществ на фазовой диаграмме. Температура и давление представлены в логарифмических шкалах. Данные собраны из ряда справочников [3].

атмосферного. В положении тройных точек разных веществ, на первый взгляд, трудно заметить какую-то систему. Разве что можно усмотреть, что большинство металлов имеют низкие значения давления тройных точек, хотя имеются и исключения. Интересно, что этот вопрос ранее в литературе не обсуждался (по крайней мере, автору такие работы не известны). Как мы увидим в дальнейшем, картина только кажется запутанной. Попробуем разобраться в этом "загадочном" поведении тройных точек.

## 3. Давление вблизи кривых возгонки и кипения

Как было сказано выше, в тройной точке должно выполняться равенство химических потенциалов Гиббса  $G$  для всех трёх агрегатных состояний вещества [4]. Напомним, что

$$G = E - TS + PV,$$

где  $E$  — энергия (для конденсированных фаз — величина отрицательная),  $T$ ,  $S$ ,  $P$ ,  $V$  — температура, энтропия, давление и объём, соответственно. При рассмотрении термодинамического равновесия между кристаллом и жидкостью вблизи тройной точки вкладом  $PV$  можно пренебречь ввиду его малости. Небольшая разница в энергиях связи кристалла и жидкости при плавлении компенсируется небольшим скачком энтропии. В итоге рассмотрение равновесия кристалл-жидкость малоинформативно для определения давления в тройной точке. Рассмотрение равновесий кристалла и жидкости с газом намного содержательнее. Слагаемыми  $E$  и  $PV$  для газа можно также пренебречь, поскольку оба слагаемых порядка  $k_B T$  в расчёте на частицу вещества ( $k_B$  — константа Больцмана), что существенно меньше по величине, чем энергия связи в конденсированных фазах. В результате на линиях равновесия кристалл-газ (возгонка) и жидкость-газ (кипение) должно выполняться примерное равенство энергий связи кристалла и жидкости с членом  $-TS$  для газа. Энтропия газа даётся выражением  $S = S_0 + a \ln T + b \ln V$  [4]. Первыми двумя слагаемыми вблизи тройной точки можно пренебречь по сравнению с третьим. Учитывая, что для газа  $V \sim 1/P$ , для давления вблизи линий возгонки и кипения сразу получаем известную со школы формулу

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \tag{1}$$

где  $E$  — энергия когезии кристалла или жидкости, взятая уже по модулю, она же — теплота сублимации или испарения. Впервые эту формулу, как чисто эмпирическую, для давления паров воды предложил немецкий физик Эрнст Фердинанд Август (изобретатель психрометра) ровно 200 лет назад. Эта формула Августа для давления насыщенных паров хорошо известна, и в современных учебниках она выводится из уравнения Клапейрона-Клаузиуса [4]  $dT/dP = \Delta V/\Delta S$ . Для равновесия конденсированной среды с газом  $\Delta V \approx V_{\text{gas}} = k_B T/P$ ,  $\Delta S = E/T$ . После интегрирования уравнения Клапейрона-Клаузиуса мы сразу же получаем выражение (1). Это не удивительно, поскольку само уравнение Клапейрона-Клаузиуса выводится путём дифференцирования уравнения равенства химических потенциалов Гиббса. В принципе, можно было бы с этой хорошо

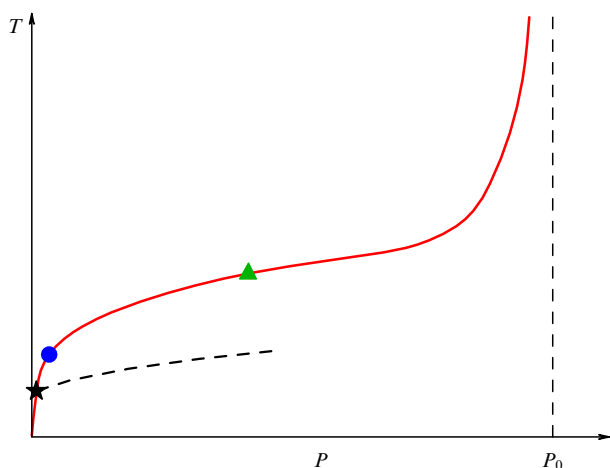


Рис. 3. Зависимость температуры от давления для насыщенных паров в соответствии с формулой Августа  $P = P_0 \exp(-E/k_B T)$ . Тройная точка, критическая точка и точка перегиба на кривой показаны звёздочкой, кружком и треугольником, соответственно. Линия плавления схематично показана штриховой линией.

известной формулы и начать эту главу и не "городить огород", но хотелось прояснить физику термодинамического равновесия конденсированных сред с газом. Основной вклад в химический потенциал газа определяется его энтропией, которая логарифмически зависит от объёма и, следовательно, от обратного давления:  $S = -\ln P + f(T)$ , где  $f(T)$  — некая функция температуры, индивидуальная для разных веществ [4].

Следует отметить, что выражение (1) является приближенным, так как величины  $P_0$  и  $E$  могут зависеть от температуры, и имеется множество версий модифицированного уравнения Августа. Первые версии были предложены ещё в 1888 г. французским инженером Шарлем Антуаном, потому и самую простую версию этого уравнения (выражение (1)) зачастую называют уравнением Антуана. Несмотря на то, что выражение (1) хорошо известно, уместно привести зависимость температуры от давления на  $T, P$  — плоскости (рис. 3). Давление остаётся экспоненциально малым при умеренных температурах. При нефизических высоких температурах при  $k_B T = E/2$  на кривой имеется точка перегиба. Наконец, в пределе бесконечно высоких температур давление асимптотически стремится к величине  $P_0$ . Реальные кривые возгонки и кипения, конечно, заканчиваются при существенно более низких температурах и давлениях. Кривая возгонки заканчивается в тройной точке, а кривая кипения — в критической точке. Температура критической точки веществ в 4–7 раз ниже величины  $E/k_B$ , т.е. ни для одного вещества линия кипения не доходит до точки перегиба на кривой на рис. 3. Давление в критической точке, соответственно, на 2–3 порядка величины ниже давления  $P_0$ .

Какой физический смысл величины  $P_0$ ? Этот вопрос в значительной степени является открытым. Обычно эта величина рассматривается как эмпирический подгоночный параметр. Однако для одноатомного идеального газа можно записать точное выражение для потенциала Гиббса [4]

$$G = k_B T \ln \left[ \frac{P}{(k_B T)^{5/2}} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{M} \right)^{3/2} \right],$$

где  $M$  — масса атома,  $\hbar$  — постоянная Планка. Это выражение перепишем как  $G = -k_B T \ln(P_0/P)$ , где

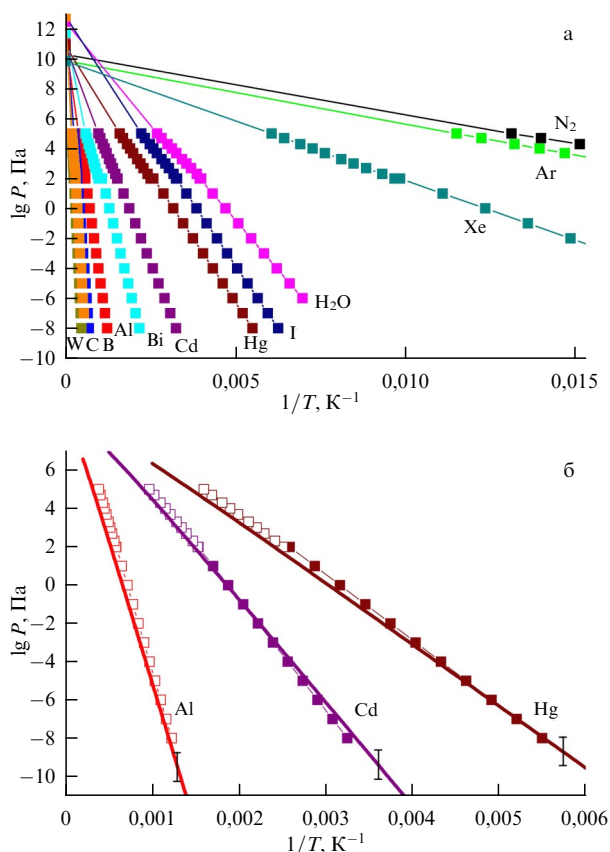
$$P_0 = k_B T \left( \frac{k_B T M}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (2)$$

Эту формулу можно переписать в виде  $P_0 = k_B T / V_0$ , где  $V_0 = (2\pi\hbar^2 / k_B T M)^{3/2} = \lambda^3$ , где  $\lambda$  — тепловая длина волны де Бройля. Таким образом, величина  $P_0$  в выражении для энтропии газа имеет чисто квантовую природу. Это, фактически, плотность кинетической энергии атома газа (реально — ядра атома), рассматриваемого как квантовый объект с определённой длиной волны. Для характерных температур  $10^2 - 10^3$  К и массовых чисел атомов или молекул от 10 до 100 для давления  $P_0$  получим значения 10 ГПа–10 ТПа. Эти значения довольно близки по порядку величин к характерным значениям модулей объёмного сжатия конденсированных сред, т.е. с плотностью энергии межчастичного взаимодействия. Однако близость данных величин, по-видимому, случайна. Действительно, характерные значения величины  $k_B T$  в газах на 2–3 порядка уступают энергии межчастичного взаимодействия в конденсированных средах. В то же время длина волны де Бройля для частиц газа при этих температурах на порядок меньше межчастичных расстояний в конденсированных средах. Это связано с тем, что масса атомов или молекул на 4–5 порядков больше массы электрона. В результате неопределённость в импульсе частиц газа на порядок выше, чем для электрона в конденсированной среде, а неопределённость координаты — на порядок меньше. Так что близость квантовой плотности тепловой энергии частиц газа и плотности энергии связи в конденсированных средах является, в значительной степени, случайной. Единственное, что роднит данные величины — это то, что генезис обеих плотностей энергии связан с соотношением неопределённостей Гейзенберга: в первом случае — для атомов, во втором — для электронов.

Таким образом, количественно энтропия газа имеет квантовую природу и определяется "зернистостью" пространства: количество ячеек для частиц газа равно отношению объёма, приходящегося на одну частицу газа, к объёму ячейки с линейным размером, равным длине волны де Бройля частицы газа. Заметим, что длина волны де Бройля при данных температурах меньше не только расстояния между частицами, но и размеров самих атомов или молекул. В этом нет ничего странного: длина волны определяется прежде всего массой ядра атома, поэтому волна де Бройля относится скорее к ядру, размер которого на много порядков меньше размера атома.

Как следует из выражения (2), величина  $P_0$  довольно сильно зависит от температуры, что ещё раз говорит о приближенности уравнения (1). При давлениях, близких к  $P_0$ , энтропия газа стремится к нулю, а при более высоких давлениях становится отрицательной, что есть явно нефизический результат. Этот же парадокс наблюдается и при понижении температуры. В обоих случаях это связано с тем, что длина волны де Бройля становится сравнимой с межчастичным расстоянием, что делает частицы неразличимыми и нарушает бозе-статистику.

Кроме того, вкладом  $PV$  для кристалла или жидкости при высоких давлениях уже нельзя пренебречь при срав-



**Рис. 4.** Экспериментальные данные для ряда веществ по давлению насыщенных паров при различных температурах [5] (а). Давление насыщенных паров элементарных веществ в зависимости от температуры, рассчитанное в рамках моделей идеального газа и Дебая согласно уравнению (3) (жирные линии) в сравнении со справочными данными [5] (символы и тонкие линии) (б). Данные по теплоте испарения (сумма теплоты плавления и кипения), температурам Дебая и теплоёмкости взяты из справочников. Показана возможная ошибка расчётной кривой из-за погрешности этих данных. Значения  $E$ ;  $\theta$ ;  $C_p/k_B$  взяты следующие: Hg — 63 кДж моль<sup>-1</sup>; 100 К; 3,2; Al — 294 кДж моль<sup>-1</sup>; 400 К; 3,3; Cd — 106 кДж моль<sup>-1</sup>; 200 К; 3,5.

нении потенциалов Гиббса различных фаз. Наконец, при высоких температурах для конденсированных фаз нельзя пренебречь также членом  $TS$ . В любом случае, поскольку на практике выражение (1) используется лишь до давлений  $0,001 - 0,01 P_0$ , его следует считать скорее эмпирическим.

Величину  $P_0$  можно экспериментально оценить как для кривой сублимации, так и для линии кипения. На рисунке 4а показаны экспериментальные данные для давления насыщенных паров различных веществ в широкой области температур как на кривой сублимации, так и кипения. Экстраполяция в область бесконечных температур формально даёт величину  $P_0$ . Как видно из данных экстраполяции, величина  $P_0$ , полученная таким образом, для разных веществ составляет от 7 ГПа до 7 ТПа, что, на первый взгляд, согласуется с оценками из выражения (2). Однако следует заметить, что оценки были сделаны для температур  $10^2 - 10^3$  К, в то время как значения предэкспоненциального фактора на рис. 4 получены из экстраполяции к бесконечным температурам.

Напомним, что выражение (1) приближенное, поскольку в действительности энергии сублимации и испарения зависят от температуры. Эта зависимость слабая

при низких температурах, однако при приближении к критической точке зависимость может стать очень существенной, а в самой критической точке как скачок энтропии, так и скачок объёма обращаются в нуль. Дальнейшая же линейная экстраполяция на рис. 4 в область сверхвысоких температур вовсе неправомерна. Альтернативные оценки величины предэкспоненциального фактора можно получить из значений теплоты и температуры кипения веществ при нормальном давлении, где имеются надёжные экспериментальные данные. В этом случае давление насыщенных паров — 1 атм ( $10^5$  Па), и из уравнения (1) сразу же оценивается значение  $P_0$ . Эти значения для различных веществ на 1–2 порядка меньше, чем полученные экстраполяцией к сверхвысоким температурам на рис. 4. Так, вычисленное значение  $P_0$  для ртути составляет 10 ГПа, для натрия — 3 ГПа, для железа — 50 ГПа, для воды — 50 ГПа.

Как говорилось выше, величина  $P_0$  сильно зависит от температуры, в то же время экспериментальные зависимости для давления насыщенных паров на рис. 4 близки к прямым. Причину этого можно понять, если условие равенства потенциалов Гиббса записать более точно, не пренебрегая членом  $-TS$  для конденсированных фаз (членом  $PV$ , по крайней мере до атмосферных давлений, по-прежнему можно пренебречь):

$$-k_B T \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) = E - TS.$$

Отсюда получаем:

$$P = P_0 \exp \left( - \frac{E + TS}{k_B T} \right) = P_0 \exp \left( - \frac{E}{k_B T} \right) \exp \left( - \frac{S}{k_B} \right).$$

Энтропию конденсированных фаз можно оценить из температурных зависимостей теплоёмкости  $C_p$ :

$$S = \int \left( \frac{C_p}{T} \right) dT.$$

Для теплоёмкости в дебаевском приближении этот интеграл удобно разбить на два — от нуля до температуры Дебая  $\theta$  и от температуры Дебая до требуемой температуры  $T$ . Первый интеграл в случае интегрирования теплоёмкости  $C_V$  одинаков для всех веществ и равен 2,85. Поскольку теплоёмкость  $C_p$  немного больше чем  $C_V$ , то первый интеграл близок к 3,5. Выше температуры Дебая теплоёмкость в широком диапазоне температур почти постоянна ( $C_V$  близка к 3, а  $C_p$  — от 3 до 4). Тогда второй интеграл  $\int (C_p/T) dT = C_p \ln(T/\theta)$ . В результате для давления насыщенных паров имеем

$$P = k_B^{5/2} \exp(-3,5) T^{(5/2 - C_p/k_B)} \theta^{C_p/k_B} \left( \frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{E}{k_B T} \right). \tag{3}$$

Видно, что вклад от энтропии конденсированной среды  $\exp(-S/k_B)$  в значительной степени скомпенсировал сильную температурную зависимость  $P_0$ . Скачок энтропии  $\Delta S$  при плавлении в выражение (3) не входит, поскольку одновременно уменьшается теплота испарения на величину  $\Delta ST$ , и значение  $E - TS$  в точке плавления не меняется. На рисунке 4б показаны кривые, рассчитанные по формуле (3), для ртути, кадмия и алюминия в

сравнении с экспериментальными справочными данными. Видно хорошее согласие. Заметим, что теплоёмкость расплавов (отнесённая к постоянной Больцмана) при повышенных давлениях (где интервал между температурами плавления и кипения достаточно велик) падает при нагревании, и в широкой области температур теплоёмкость может быть близка к 2,5. При этом предэкспоненциальный фактор в выражении (3) вообще перестаёт зависеть от температуры и формула Августа (1) становится точной. В этом случае константа  $P_0$  зависит лишь от массы атома и температуры Дебая. Для характерных значений этих величин для элементарных веществ  $M \approx 60$ ;  $\theta \approx 300$  К (такие значения имеет, например, медь) предэкспоненциальный фактор  $P_0 \exp(-S/k_B)$  равен 100 ГПа. То есть в данном случае предэкспоненциальный множитель — это просто плотность кинетической энергии для частиц газа, рассматриваемых как квантовая волна де Бройля при температуре Дебая с поправочным коэффициентом порядка 0,03.

#### 4. Как определить давление в тройной точке?

Сильная экспоненциальная зависимость давления от обратной температуры для кривых возгонки и кипения, рассмотренная в предыдущем параграфе, очевидно и является причиной широкого интервала давлений в тройной точке для разных веществ. При движении вверх (рост температуры) вдоль кривой возгонки давление в тройной точке будет тем меньше, чем раньше эта кривая "встретится" с кривой плавления. При движении вниз по температуре от критической точки вдоль кривой кипения давление в тройной точке будет тем ниже, чем "позже" кривая кипения "уткнётся" в кривую плавления. Из выражения (1) для давления вдоль кривой возгонки для давления в тройной точке имеем

$$P_{tr} \approx P_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T_m}\right), \quad (4)$$

где  $P_{tr}$  — давление в тройной точке,  $T_m$  — температура плавления (которую в рассматриваемом интервале давлений можно считать постоянной и равной температуре в тройной точке). Для большинства веществ можно брать температуру плавления при нормальном давлении; для тех веществ, у которых давление в тройной точке выше атмосферного, следует брать температуру тройной точки. В качестве  $P_0$  берём значение порядка 100 ГПа.

Как говорилось выше, температура в критической точке в 4–7 раз ниже отношения  $E/k_B$ , а давление на 2–3 порядка ниже величины давления  $P_0$ . Для грубой оценки можно взять среднюю величину из этого интервала ( $E/k_B T \approx 5,5$ ; давление в критической точке примерно в 300 раз меньше  $P_0$ ). Тогда для давления в тройной точке легко получить следующее выражение

$$P_{tr} \approx P_0 300^{-T_{cr}/T_m}, \quad (5)$$

где  $T_{cr}$  — температура в критической точке. Оба выражения (4) и (5) дают хорошую оценку давления в тройной точке с ошибкой не более, чем на 1–2 порядка величины. Так, для тройной точки ртути выражение (4) даёт давление  $10^{-4}$  Па, а выражение (5) —  $10^{-5}$  Па (табличное значение —  $3 \times 10^{-4}$  Па). Для аргона выражение (4) даёт  $10^3$  Па, а выражение (5) —  $10^4$  Па (табличное значение —  $6 \times 10^4$  Па). Для воды соответствующие числа — 100 Па,

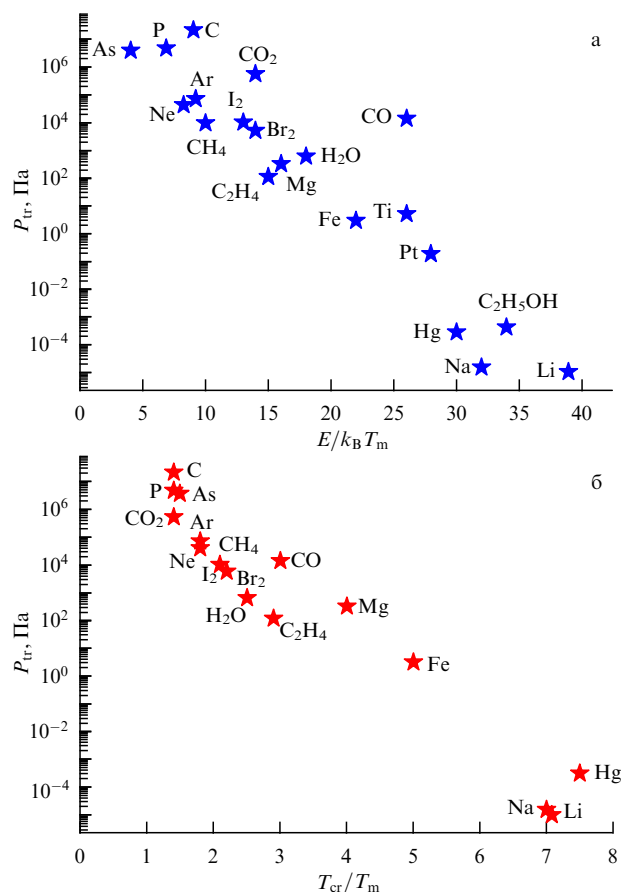


Рис. 5. (а) Давление в тройной точке ряда веществ в зависимости от отношения теплоты испарения  $E$  к температуре плавления ( $k_B T_m$ ) данного вещества; (б) давление в тройной точке ряда веществ в зависимости от отношения температуры в критической точке  $T_{cr}$  к температуре плавления  $T_m$  (или температуре в тройной точке).

$10^4$  Па и 600 Па; для железа 10 Па, 0,1 Па и 3 Па и т.д. Таким образом, основными факторами, определяющими давление в тройной точке, являются отношение теплоты испарения к значению  $k_B T_m$  или отношение температуры в критической точке к температуре плавления. Оказывается, что эти отношения варьируются для разных веществ почти на порядок величины. Именно существенный перепад этих отношений для различных веществ приводит к очень широкому интервалу значений давлений в тройной точке. При этом разница на 1–3 порядка величины в предэкспоненциальном факторе  $P_0$  оказывается менее значимой. На рисунке 5 представлены значения давления в тройной точке в зависимости от отношений  $E/k_B T_m$  и  $T_{cr}/T_m$ . Видна хорошая корреляция на обоих графиках. Отношение  $T_{cr}/T_m$  меняется от 1,4–1,5 для As, P, CO<sub>2</sub>, C до 7–8 — для Li, Na, Hg. Отношение  $E/k_B T_m$  при этом меняется от 4–6 до 30–40. Становится понятно, что высокие величины давления в тройной точке для инертных газов объясняются низким значением отношения  $T_{cr}/T_m = 1,8$  (именно такое отношение имеет место для системы частиц с потенциалом Леннарда–Джонса). Таким образом, разброс давлений на 12 порядков объясняется перепадом "всего" в 5–6 раз отношения температуры критической точки к температуре плавления (и экспоненциальной зависимостью давления от обратной температуры). Оказывается, что температура плавления для веществ не столь однозначно

связана с энергией когезии, как температура кипения и температура критической точки. К этому вопросу мы вернемся ниже. Хорошая корреляция величины давления в тройной точке и отношения  $T_{cr}/T_m$ , в принципе, позволяет сделать "обратную" оценку: для тех тугоплавких веществ, параметры тройной точки которых надёжно измерены, можно оценить температуру критической точки, что экспериментально сделать крайне затруднительно\*.

## 5. "Казус" галлия и испарение космических аппаратов

Поскольку стало понятно, как оценить давление в тройной точке, можно сделать такие оценки для тех веществ, где нет экспериментальных данных по параметрам тройной точки. Из элементарных веществ самый широкий интервал между линиями плавления и кипения наблюдается для галлия. Температура плавления галлия — 302 К, кипения (при нормальном давлении) — 2480 К, температура критической точки 4950 К. Теплота испарения галлия довольно велика, примерно 270 кДж моль<sup>-1</sup>. В результате галлий имеет рекордно высокие отношения  $T_{cr}/T_m \approx 16$ ;  $E/k_B T_m \approx 105$ ! Из выражений (4) и (5) для давления в тройной точке галлия имеем  $10^{-36}$  Па и  $10^{-30}$  Па, соответственно. На первый взгляд, это нереально низкие значения. Однако для галлия имеются прецизионные измерения давления паров в интервале температур от 1230 К до 1518 К [6]. Авторы данной работы предложили уравнение (выражение (8) в [6]), описывающее зависимость давления паров от температуры.

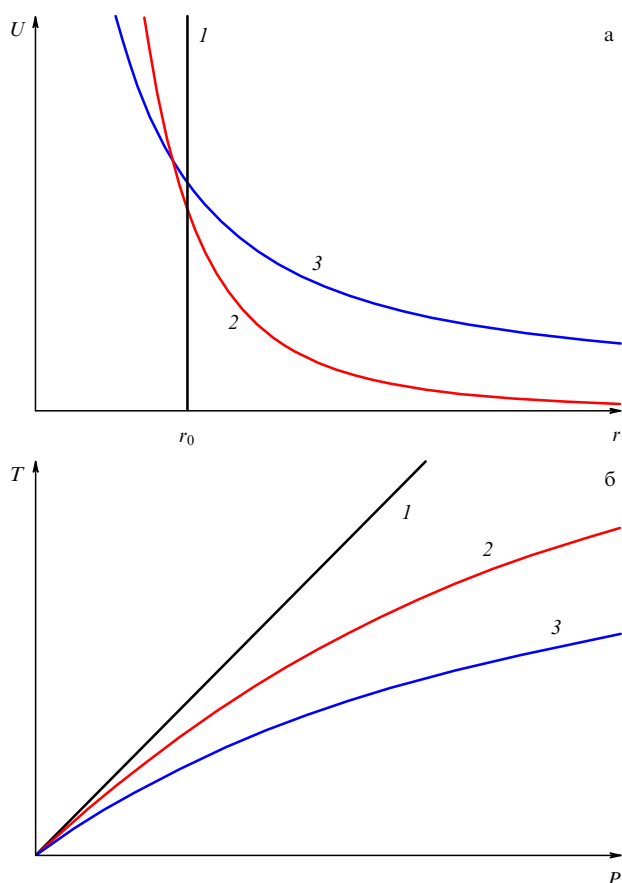
При температуре, равной температуре плавления, это выражение даёт значение давления  $10^{-32}$  Па, так что полученный нами интервал оценок  $10^{-30} - 10^{-36}$  Па представляется абсолютно корректным. Таким образом, разброс значений давления в тройной точке для разных веществ составляет не 12, а по меньшей мере 40 порядков, что является одним из наиболее широких диапазонов для физических величин. Разница на 40 порядков, например, наблюдается между линейными размерами протона и всей Вселенной. Давление в тройной точке галлия соответствует примерно одному атому на кубический километр. То есть можно сказать, что с экспериментальной точки зрения кривой возгонки для галлия не существует, и линия плавления начинается фактически с нулевого давления. Существуют ли вещества, имеющие давление в тройной точке ещё ниже чем галлий? В принципе, это не запрещено. Такое вещество должно иметь высокую энергию когезии и очень низкую температуру плавления при нормальном давлении. Такое может наблюдаться для кристаллических решёток, имеющих мягкие фоновые моды вдоль определённых направлений. Например, натрий и литий имеют температуры плавления близкие к комнатной в мегабарном диапазоне давлений за счёт огромного смягчения сдвиговой моды в ГЦК решётке (см. [7] и ссылки в этой работе). Наверное, что-то подобное может наблюдаться для каких-то соединений и при нормальном давлении. С точки зрения термодинамики низкая температура плавления означает малую разницу между энергиями  $E$  для твёрдой и жидкой фазы и (или) существенный скачок энтропии при плавлении.

Как-то раз на конференции (Коуровка 2014) автору данной заметки был задан вопрос: "Если обобщенная фазовая диаграмма веществ (рис. 1а) является верной, то почему в космосе не испаряются (не сублимируют) космические корабли?". Ответ был: "испаряются, но очень медленно". Ответ спрашивающего удовлетворил, и этот ответ, конечно, верный. Но в контексте настоящей заметки интересно оценить — насколько медленно? Давайте сначала оценим, как в космосе сублимирует водяной лёд. Из выражения (1) следует, что давление насыщенного водяного пара при 100 К составляет  $10^{-12}$  Па, при 20 К —  $10^{-110}$  Па! Последняя величина соответствует концентрации в одну молекулу воды на всю Вселенную (какой брать размер Вселенной — 15 млрд. световых лет или 40 млрд. световых лет, роли не играет). Конечно, эта оценка сделана лишь для эпатажа читателей, поскольку эта "одинокая" молекула никогда не облетит всю Вселенную и никакого термодинамического равновесия не установится. Вместе с тем, такие оценки дают представление о том, что кривые возгонки стартуют практически с нулевых давлений при достаточно высоких температурах. В результате ледяные кометы в космосе начинают заметно испаряться лишь при температурах выше 150 К, пролетая достаточно близко от Солнца и других звёзд. Такие же оценки можно сделать для материалов космических аппаратов. Для сталей, алюминиевых и титановых сплавов концентрация "один атом на всю Вселенную" будет соответствовать температурам 150–200 К, а заметное экспериментально испарение может иметь место лишь при температурах выше 700–900 К. Поэтому за космические корабли, если не посылать их прямо к Солнцу, мы можем быть спокойны.

## 6. Межчастичное взаимодействие — ключ к управлению положением тройной и критической точек

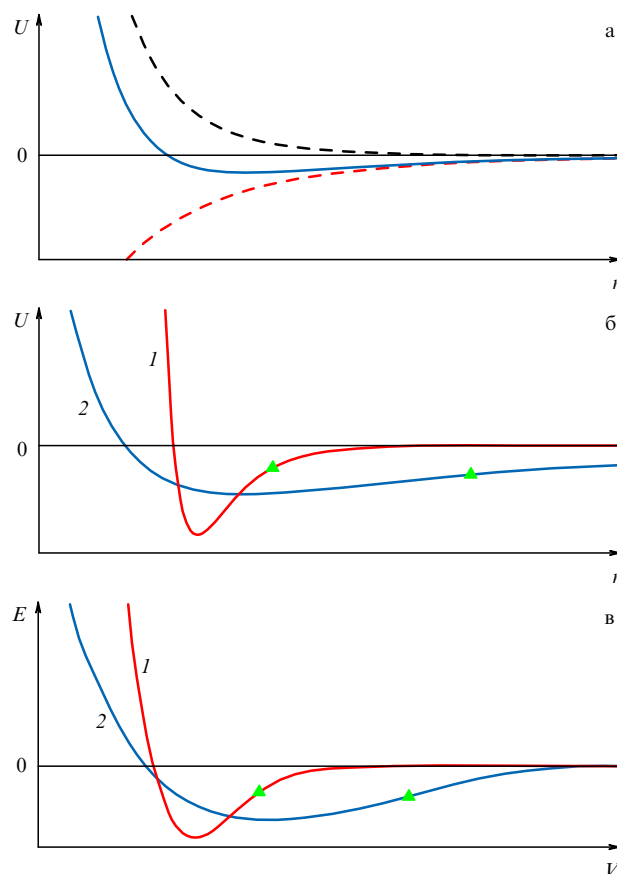
Выше было замечено, что большинство металлов имеет очень низкие значения давления в тройной точке и, соответственно, высокие значения отношения  $T_{cr}/T_m$ . Это позволяет предположить, что взаимное расположение и разнос по температуре между линиями плавления и кипения могут определяться типом эффективного межчастичного взаимодействия. Обсудим этот момент более детально. Плавление наблюдается для самых простых потенциалов взаимодействия, включая системы твёрдых сфер и мягких сфер (потенциал  $U(r) = A/r^n$ , где  $r$  — межчастичное расстояние, а  $n$  — показатель степени  $n > 3$ ). Главным для плавления является наличие свободного объёма для движения частиц и степень "мягкости" потенциала (при "мягком" потенциале сферам легче "протиснуться" между друг другом). Линия плавления для системы твёрдых сфер представляет собой прямую, а линии плавления "мягких" сфер описываются уравнением  $T_m \sim P^{n/(n+3)}$  [8] (рис. 6). Чем "мягче" потенциал, т.е. чем меньше величина показателя  $n$ , тем ниже будет идти линия плавления. Линии кипения для систем с чисто отталкивательным потенциалом отсутствуют. Для появления линии кипения на фазовой диаграмме необходима притягивающая ветвь потенциала. При этом, в отличие от плавления, для кипения критически важным является наличие точки перегиба на зависимости межчастичного потенциала от расстояния и соответствующей точки

\* Автор признателен рецензенту за это ценное замечание.



**Рис. 6.** Потенциалы твёрдых и мягких сфер (а) и соответствующие им линии плавления (б). Цифра 1 относится к твёрдым сферам, 2 и 3 — к мягким сферам, причём 3 — соответствует "более мягким".

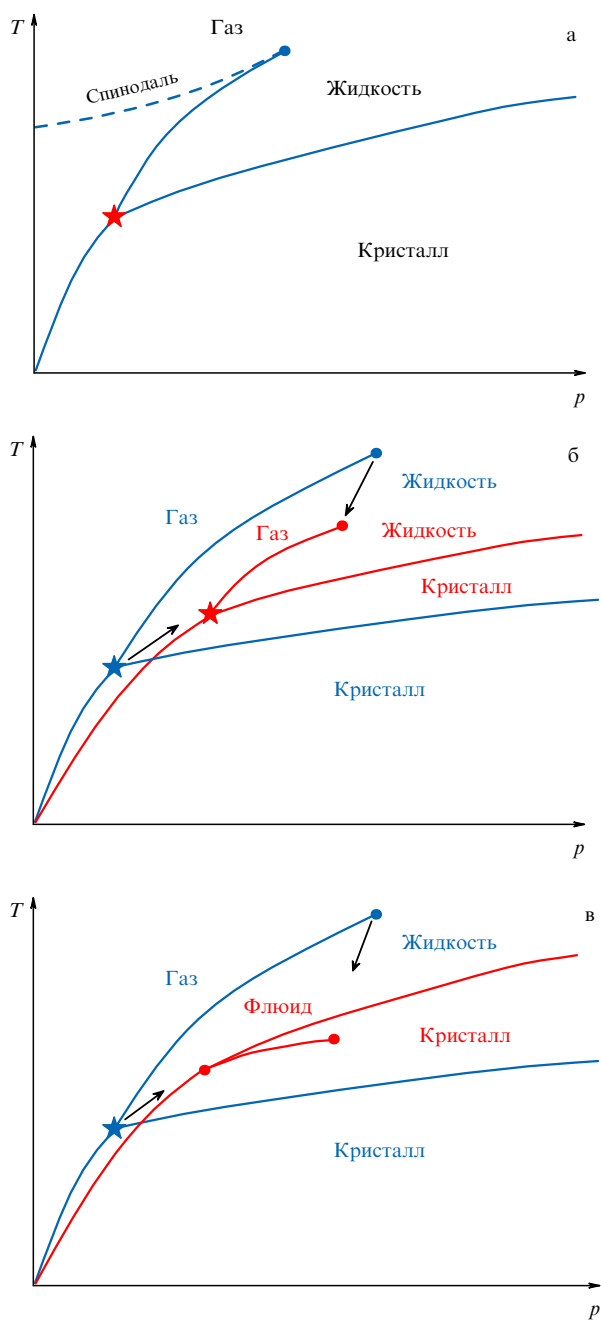
перегиба на зависимости энергии взаимодействия частиц от объёма [9] (рис. 7б, в). Точка перегиба на зависимости энергии от объёма (рис. 7в) означает обращение в нуль модуля объёмного сжатия и потерю термодинамической устойчивости расширенного вещества. Эта потеря устойчивости (с учётом вклада температуры в модуль объёмного сжатия) соответствует линии спинодали для кривой жидкость–газ, которая заканчивается в критической точке (рис. 8а). Очевидно, что чем "мягче" отталкивающая и притягивающая ветви потенциала, тем при большей степени растяжения относительного объёма при нулевой температуре будет достигаться неустойчивость, и тем при более высоких температурах и давлениях будет находиться критическая точка. В то же время, как было сказано выше, более "мягкий" потенциал приводит к более низкой температуре плавления. В результате более "мягкие" потенциалы межчастичного взаимодействия приводят к более широкому "зазору" между линиями плавления и кипения (рис. 8б). Увеличение степени "жесткости" обеих ветвей потенциала приводит к росту температуры плавления, росту давления в тройной точке и падению температуры и давления в критической точке. В результате кривая кипения укорачивается и эффективно поворачивается вниз относительно кривой плавления (рис. 8б). В предельном случае очень узкой ямы для потенциалов взаимодействия (иногда называемого потенциалом "липких" сфер) кривая кипения опускается ниже кривой плавления (рис. 8в). В этом случае неустойчивость в



**Рис. 7.** Схематичный вид потенциалов межчастичного взаимодействия с отталкивающей и притягивающей ветвями (а); эффективные парные потенциалы взаимодействия с различной степенью "мягкости" притягивающей и отталкивающей ветвей. 1 — "более жёсткий" потенциал взаимодействия; 2 — "более мягкий" (б); соответствующие этим потенциалам зависимости энергии взаимодействия частиц от объёма (в). Треугольниками показано положение точек перегиба на соответствующих кривых.

системе наступает при степени растяжения, недостаточной для плавления, и участок бывшей кривой кипения соответствует переходу между двумя кристаллическими фазами — из кристалла "липких" сфер в кристалл твёрдых сфер (узкая "прослойка клея" притягивающей части потенциала "рвётся" раньше, чем наступает плавление). Для  $n, m$ -потенциала ( $U(r) = A/r^n - B/r^m$ ) "уход" линии кипения под линию плавления имеет место для нереалистично высоких для обычных неорганических веществ значений  $n$  и  $m$  —  $n > 20$ ;  $m > 10$ . Однако такой эффективный потенциал взаимодействия может иметь место для макромолекулярных систем типа фуллеритов и коллоидных кристаллов.

На основании вышеприведенного анализа можно сразу предсказать, что для большинства простых металлов, имеющих достаточно "мягкий" эффективный потенциал взаимодействия, "зазор" между кривыми кипения и плавления будет широкий, а давление в тройной точке мало. И, напротив, для инертных газов, имеющих достаточно жёсткий потенциал типа Леннарда–Джонса ( $n = 12$ ;  $m = 6$ ) отношение  $T_{cr}/T_m$  будет мало, а давление в тройной точке достаточно велико. В большинстве реальных веществ межчастичный потенциал взаимодействия, конечно, не является парным или изотропным. Низкие значения температуры плавления могут, в част-



**Рис. 8.** Линия спинодали для перехода жидкость–газ на фазовой диаграмме вещества (штриховая линия) (а); изменение фазовой диаграммы в зависимости от эффективной ширины потенциальной ямы; стрелками показаны тенденции изменения положений тройной и критической точек при увеличении "жёсткости" ветвей потенциала (б); фазовая диаграмма вещества с предельно узким потенциалом взаимодействия (потенциал "липких" сфер); линия кипения "уходит" под линию плавления (в).

ности, обуславливаясь сложным многочастичным характером взаимодействия, приводящим к смягчению определённых фононных ветвей и (или) сдвиговой жёсткости в определённых направлениях. Тем не менее, понятно, что именно характер взаимодействия определяет разницу между температурами плавления и кипения во всем интервале давлений от тройной точки до критической и диктует величину давления в тройной точке.

## 7. Заключение

Итак, мы показали, что огромный, на 40 порядков величины, интервал давлений для тройных точек различных веществ связан с двумя причинами. Во-первых, с очень сильной (близкой к экспоненциальной) зависимостью давления насыщенных паров от обратной температуры вблизи кривых возгонки и кипения. Вторая причина — значительное различие для разных веществ (на порядок величины) отношения энергии испарения к величине  $k_B T_m$  и отношения температуры в критической точке к температуре плавления. Первый фактор обусловлен логарифмической зависимостью энтропии газа от объёма на частицу. Второй — разным характером эффективного межчастичного взаимодействия, в частности, степенью "мягкости" межчастичного потенциала.

Все эти выводы, казалось бы, довольно тривиальны. Вместе с тем остаются открытые вопросы. Несмотря на то, что формула для давления насыщенных паров известна уже 200 лет, до сих пор не вполне ясен физический смысл предэкспоненциального множителя  $P_0$  в уравнении (1). Стало понятно, что это плотность кинетической энергии частицы газа, рассматриваемой как квантовая волна, с поправочным членом, связанным с энтропией конденсированной среды. Как известно, идеальный газ — это модельная система, рассмотрение которой во многих случаях приводит к нефизическим результатам. В частности, при давлении  $P_0$  энтропия идеального газа обращается в нуль. По-видимому, для дальнейшего анализа требуется корректное рассмотрение энтропии реальных газов (флюидов) в широком диапазоне давлений. Также без ответа остаётся вопрос о существовании физических ограничений сверху и снизу на величину давления в тройной точке. Ограничение сверху, по-видимому, имеется:  $P_{tr} < 0,01 P_0$  и численно меньше 100 МПа. Для ограничения снизу физических причин пока не видно.

Возможно, вопросы, рассмотренные в настоящей заметке, уже кем-то обсуждались, однако автору об этом неизвестно. В заключение хотелось бы сказать, что поиск загадок и сюрпризов в простых и, казалось бы, давно изученных областях физики и размышления над этими загадками часто оказываются весьма полезными и приносят исследователям радость и удовольствие.

Автор благодарен О.Б. Циоку, Ю.Д. Фомину, В.Н. Рыжову, и С.О. Юрченко за полезные обсуждения и И.В. Данилову — за помощь в подготовке иллюстраций к статье и её внимательное прочтение. Автор также признателен С.М. Стишову за многолетние обсуждения вопросов, касающихся физики фазовых переходов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 24-12-00037).

## Список литературы

1. Антонов В Е *УФН* **183** 417 (2013); Antonov V E *Phys. Usp.* **56** 395 (2013)
2. Бражкин В В *УФН* **179** 393 (2009); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **52** 369 (2009)
3. Федоров П И "Тройные точки некоторых простых веществ и химических соединений", ХиМиК.ру, <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/4607.html?ysclid=mgui1mmguf939115134>; "Triple point", Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Triple\\_point](https://en.wikipedia.org/wiki/Triple_point); "Substances Triple Points", The Engineering ToolBox (2016), [https://www.engineeringtoolbox.com/triple-point-d\\_1926.html](https://www.engineeringtoolbox.com/triple-point-d_1926.html)

4. Садовский М В *Лекции по статистической физике* (М. – Ижевск: Ин-т компьютер. исслед., 2003); Пер. на англ. яз.: Sadovskii M V *Statistical Physics* 2nd ed. (Berlin: De Gruyter, 2019)
5. Григорьева И С, Мейлихова Е З (Ред.) *Физические величины Справочник* (М.: Энергоатомиздат, 1991); Пер. на англ. яз.: Grigoriev I S, Meilikhov E Z (Eds) *Handbook of Physical Quantities* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
6. Speiser R, Johnston H J. *Am. Chem. Soc.* **75** 1469 (1953)
7. Frost M et al. *Phys. Rev. Lett.* **123** 065701 (2019)
8. Стишов С М *УФН* **194** 967 (2024); Stishov S M *Phys. Usp.* **67** 912 (2024)
9. Стишов С М *Письма в ЖЭТФ* **57** 189 (1993); Stishov S M *JETP Lett.* **57** 196 (1993)

### The fundamental triple point of substances on the phase diagram: the secret becomes clear

V.V. Brazhkin

*Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,  
Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation  
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru*

This article analyzes the positions of the triple points of various elementary substances and simple compounds on the phase diagram. Pressures at triple points vary greatly — by 10–12 orders of magnitude for most substances, and in some cases, by 40 orders of magnitude! This enormous spread of values is attributed to the very strong, nearly exponential, dependence of the saturated vapor pressure on the reciprocal temperature near the sublimation and boiling lines. A good correlation has been established between the pressure at the triple point of a substance and the ratio of the temperature at the critical point to the temperature at the triple point. The relationship between the phase diagrams of substances and the position of the triple and critical points on them is examined, along with the effective interparticle interaction potential. The evaporation of solid objects in space conditions is discussed.

**Keywords:** phase diagrams, triple point, critical point

PACS numbers: **51.30. + i**, **64.10. + h**, 64.70.Hz

Bibliography — 9 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **196** (6) 649 – 658 (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2026.01.040089>

*Received 25 November 2025, revised 21 January 2026*

*Physics – Uspekhi* **69** (6) (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2026.01.040089>