

§ 147. SISSEJUHATUS

Termodünaamikas nimetatakse faasiks süsteemi homogeensete ning ühesuguste omadustega osade kogumit. Selgitame faasi mõistet järgmiste näidete varal. Kinnises anum as on vesi ning selle kohal õhu ja veeauru segu. Sel juhul on meil tegemist süsteemiga, mis koosneb kahest faasist: ühe faasi moodustab vesi, teise õhu ja veeauru segu. Kui lisada vette jäätükikesi, moodustavad need kolmanda faasi. Mõne aine erinevad kristallilised modifikatsioonid on samuti eri faasid. Nii näiteks on teemant ja grafiit süsiniku kaks erinevat tahket faasi.

Teatud tingimustes võivad ühe ja sama aine kokkupuutuvad faasid olla omavahel tasakaalus. Kahe faasi tasakaal võib leida aset vaid teatud temperatuurivahemikus, kusjuures temperatuuri T igale väärtusele vastab kindel rõhu p väärtus, mille puhul tasakaal võimalik on. Seega kujutab p, T -diagrammil kahe faasi tasakaaluolekuid joon

$$p=f(T). \quad (147.1)$$

Nii näiteks on tasakaal vedeliku ja selle küllastunud auru vahel võimalik vaid temperatuurivahemikus (vt § 119), mida piiravad kolmikpunkti temperatuur ja kriitiline temperatuur. Funktsiooni (147.1) graafik kujutab endast sel juhul küllastunud auru rõhu kõverat.

Ühe ja sama aine kolm faasi (tahke, vedel ja gaasiline või vedel ja kaks tahket) võivad olla tasakaalus vaid temperatuuri ja rõhu kindla väärtuspaari juures, millele p, T -diagrammil vastab nn. kolmikpunkt. See punkt on paarikaupa võetud faaside tasakaalukõverate lõikepunkt.

Termodünaamikas tõestatakse, et ühe ja sama aine enam kui kolme faasi tasakaal pole võimalik. See on kooskõlas ka eksperimentiga.

Üleminekul ühest faasist teise tavaliselt kas neeldub või eraldub teatud hulk soojust, mida nimetatakse siirdesoojuseks. Esineb aga üleminekuid ühest kristallilisest modifikatsioonist teise, mis pole seotud ei soojuse neeldumisega ega selle eraldumisega. Niisuguseid üleminekuid nimetatakse teist liiki faasisiireteks erinevalt tavalistest üleminekutest, mida nimetatakse esimest liiki faasisiireteks. Meie piirdume ainult esimest liiki siirete vaatlemisega.

§ 148. AURUSTUMINE JA KONDENSATSIOON

Vedelikes ja tahketes kehaes leidub igal temperatuuril mingi hulk molekule, mille energia on küllaldane selleks, et ületada teiste molekulide külgetõmme, lahkuda vedelikust või tahkest kehast selle pinna kaudu ning minna üle gaasilisse faasi. Vedeliku üleminekut gaasilisse olekusse nimetatakse aurustumiseks, tahke keha üleminek gaasilisse olekusse kannab sublimatsiooni nimetust.

Ühel või teisel määral sublimeeruvad eranditult kõik tahked kehad. Osal ainetel, nagu näiteks süsinikdioksiidil, toimub sublimatsiooniprotsess kiiresti, teistel on see tavalistel temperatuuridel nii tühine, et praktiliselt ei avaldugi.

Aurustumisel ja sublimatsioonil lahkuvad kehast kõige kiiremad molekulid, mistõttu ülejäänute keskmine kiirus väheneb ning keha jahtub. Keha temperatuuri säilitamiseks selle aurustumise (või sublimatsiooni) ajal peab talle pidevalt soojust juurde andma. Soojushulka q , mille peab andma kindlal temperatuuril oleva aine massiühikule, et muuta see sama temperatuuriga auruks, nimetatakse aurustumis- (või sublimatsiooni-) soojuseks.

Kondenseerumisel saadakse aurustumiseks kulunud soojus tagasi: kondensatsiooni tulemusena tekkiv vedelik (või tahke keha) soojeneb.

Hindame üldjoontes vedeliku aurustumissoojust. Mingi hulga vedeliku aurustumisel peavad gaasilisse faasi üleminevad molekulid tegema tööd vedeliku pinnakihi mõjuvate jõudude vastu (vt § 143). Need jõud mõjuvad teel pikkusega r . Tähistanud sellel teel mõjuva jõu keskmise väärtuse \bar{f} ning massiühikus sisalduvate molekulide arvu n' , saame pinnakihi mõjuvate jõudude töö avaldada korrutisena $n'\bar{f}r$. Aurustumisega kaasneb aine ruumala suurenemine, mis on seotud vajadusega teha tööd välisjõudude vastu. Kui aurustumine toimub jääval välisrõhul p , on välisjõudude vastu tehtav töö $p(V'_a - V'_v)$, kus V'_a ja V'_v on vastavalt auru ja vedeliku eriruumalad. Mõlemad nimetatud tööhulgad tehakse aurustumissoojuse q arvel. Seega

$$q=n'\bar{f}r+p(V'_a - V'_v). \quad (148.1)$$

Nagu järeldub avaldisest (148.1), väheneb aurustumissoojus temperatuuri tõusul. Tõepoolest, temperatuuri tõustes kasvab küllastunud auru tihedus, mistõttu vähenevad vedeliku pinnakihi molekulide mõjuvad jõud. Väheneb samuti ka küllastunud auru ja vedeliku eriruumalade erinevus. Järelikult kahanevad temperatuuri tõustes avaldise (148.1) mõlemad liikmed. Kriitilisel temperatuuril muutub aurustumissoojus nulliks.

Vaatleme vedeliku ja tema küllastunud auru tasakaalu tekkimist. Võtame osaliselt vedelikuga täidetud hermeetilise anuma



Joon. 327

(joon. 327) ning oletame, et esialgu oli vedeliku kohal olevast ruumist aine täielikult eemaldatud. Aurustumisel hakkab see tühi ruum täituma molekulidega. Gaasilisse faasi ületäinud kaootiliselt liikuvad molekulid pörkavad vastu vedeliku pinda ning osa nendest pörgetest lõpeb molekuli üleminekuks vedelasse faasi. Ilmselt on ajaühikus vedelasse faasi ületäinud molekulide arv võrdeline vastu vedelikupinda pörkavate molekulide arvuga, mis omakorda on võrdeline (vt. (99.9)) korrutisega $n\bar{v}$, s. o. kasvab rõhu p suurenedes. Järelikult toimub üheaegselt aurustumisega vastupidine protsess — molekulide üleminek gaasilisest faasist vedelasse, kusjuures viimase intensiivsus kasvab koos molekulide tihedusega vedeliku kohal olevas ruumis. Kui rõhk vedeliku kohal saavutab antud temperatuurile vastava teatud väärtuse, saavad vedelikust lahkuvate ja sellesse tagasipöörduvate molekulide arvud võrdseks. Alates sellest hetkest auru tihedus enam ei muutu. Vedeliku ja gaasi vahel tekib liikuv tasakaal (joon. 327), mis püsib senikaua, kuni muutub kas süsteemi temperatuur või ruumala.

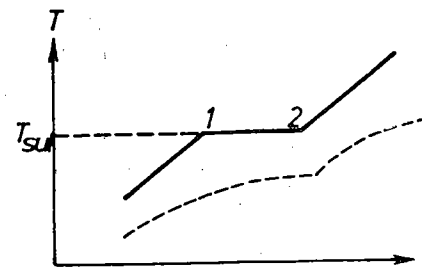
Liikuvale tasakaalule vastav rõhk on küllastunud auru rõhk $p_{h.a.}$. Anuma ruumala suurendamisel rõhk langeb ja tasakaal saab rikutud. Selle tagajärjel muutub teatud hulk vedelikku auruks, nii et rõhk saab uuesti võrdseks $p_{h.a.}$ -ga. Analooiliselt tingib ruumala vähendamine osa auru ülemineku vedelikuks.

Ajaühikus vedelikust lahkuvate molekulide arv kasvab tugevasti temperatuuri tõusul. Vastu vedeliku pinda pörkavate molekulide hulk sõltub temperatuurist väiksemal määral (\bar{v} kaudu võrdeliselt \sqrt{T} -ga). Seepärast osutub faaside tasakaal temperatuuri tõustes rikutuks ning teatud aja jooksul molekulide voog suunas vedelik — aur ületab molekulide voo suunas aur — vedelik. Niisugune olukord kestab seni, kuni rõhu kasvades tekib uuesti liikuv tasakaal. Seega osutub rõhk, mille juures vedelik ja aur on tasakaalus, s. o. küllastunud auru rõhk, sõltuvaks temperatuurist. See sõltuvus on graafiliselt kujutatud joonisel 274.

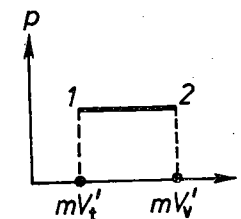
Kõik vedeliku ja gaasi tasakaalu kohta öeldu kehtib ka süsteemi tahke keha — gaas puhul. Igale temperatuurile vastab teatud rõhu väärtus, mille juures tekib liikuv tasakaal tahke keha ja gaasi vahel. Paljude kehade puhul, nagu näiteks tahked metallid, on see rõhk tavalistel temperatuuridel niivõrd väike, et seda pole võimalik avastada ka kõige tundlikumate mõõteriistade abil.

§ 149. SULAMINE JA KRISTALLISATSIOON

Kristallilise keha üleminek vedelasse olekusse toimub iga aine puhul kindlal, sellele ainele omasel temperatuuril ning nõuab teatud hulka soojust, mida nimetatakse sulamissoojuseks.



Joon. 328



Joon. 329

Kui võtta mingi kogus kristallilises olekus ainet ning hakata seda soojendama, andes talle igas sekundis ühesugusel hulgal soojust, siis osutub selle keha temperatuuri muutumine ajas selliseks, nagu on kujutatud joonisel 328. Algul keha temperatuur tõuseb. Saavutanud sulamistemperatuuri T_{sul} (punkt 1, joon. 328), jääb keha temperatuur püsima, kuigi talle endiselt pidevalt soojust juurde antakse. Samal ajal algab tahke keha sulamine, mille käigus muutuvad vedelikuks ikka uued ja uued ainehulgad. Pärast seda, kui sulamine on lõppenud ning kogu aine läinud täielikult üle vedelasse olekusse (punkt 2, joon. 328), hakkab temperatuur uuesti tõusma.

Amorfse keha soojenemise kõver on teistsugune (vt. punktiirjoont joon. 328): kui anda talle soojust ühtlaselt, tõuseb ka tema temperatuur pidevalt. Amorfsetel kehal pole kindlat temperatuuri, mille juures toimuks üleminek vedelasse olekusse. See üleminek ei toimu mitte hüppeliselt, vaid pidevalt. Võib ainult rääkida mingist temperatuurivahemikust, mille ulatuses toimub keha pehmenemine. Põhjuseks on see, et vedelikud ja amorfised kehad erinevad üksnes molekulide liikuvuse poolest: amorfseid kehi, nagu juba mainitud, võib vaadelda kui allajahutatud vedelikke.

Sulamistemperatuur sõltub rõhust. Seega toimub üleminek kristallilisest olekust vedelasse tingimustel, mida iseloomustavad kindlad rõhu ja temperatuuri väärtused. Nende väärtuste kogumile vastab p, T -diagrammil kõver, mida nimetatakse sulamiskõveraks. Selle kõvera tõus on väga järsk. Nii näiteks selleks, et muuta jää sulamistemperatuuri 1 K võrra, peab muutma rõhku 132 at võrra.

Sulamiskõvera iga punkt määrab tingimused, mille juures kristalliline ja vedel faas on tasakaalus. Niisugune tasakaal on võimalik vedeliku ja kristallide igasuguse vahekorra puhul, s. o. kui süsteemi ruumala asub vahemikus mV'_t kuni mV'_v , kus m on süsteemi mass ning V'_t ja V'_v tahke ja vedela faasi eriruumalad. Seepärast vastab sulamiskõvera igale punktile p, V -diagrammil horisontaalne sirglõik (joon. 329). Kuna aine temperatuur on kõikides selle sirglõigu punktidele vastavates olekutes

ühesugune, siis sirge 1—2 joonisel 329 on aine kahefaasilistele olekutele vastav isotermlõik (võrdle joonisel 272 kujutatud isotermlõikude horisontaalsete lõikudega).

Sulamisele vastupidine protsess — kristallisatsioon — kulgeb alljärgnevalt. Kui vedelik jahutub temperatuurini, mille juures tahke ja vedel faas saavad antud rõhul olla tasakaalus, s.o. sulamistemperatuurini, algab kristallide kasv nn. kristallisatsioonitsentrite ümber. Uha suuremaks kasvades liituvad üksikud kristallikesed polükristalliliseks tahkeks aineks.

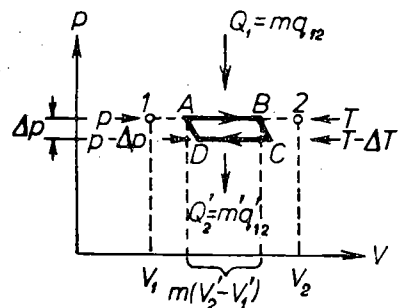
Kristallisatsioonitsentriteks võivad olla vedelikus hõljuvad tahked osakesed. Kui vedelik on niisugustest osakestest hoolikalt puhastatud, osutub võimalikuks jahutada teda allapoole kristallisatsioonitemperatuuri, ilma et algaks kristallikeste tekkimine. Niisugune allajahutatud olek on metastabiilne. Tavaliselt piisab tolmutükibemest, et toimuks jagunemine tasakaalutemperatuuril olevaks vedelikuks ja kristallideks. Kuid mõnel juhul, näiteks tugeva allajahutamise korral, võib molekulide liikuvus osutada nii väikeseks, et metastabiilne olek saab püsida väga kaua. Niisugusel juhul on vedeliku voolavus väga väike ning aine esineb amorfse tahke kehana.

Kristallisatsiooniprotsessis eraldub niisama palju soojust, kui seda neeldub sulamisel.

§ 150. CLAPEYRONI-CLAUSIUSE VÖRRAND

Nagu eelnevates paragrahvides nägime, saavad aine kaks mistahes faasi olla tasakaalus ainult teatud rõhul, mille väärtus sõltub temperatuurist. Sõltuvuse üldkuju saab tuletada termodünaamika teise printsiibi abil. Vaatleme Carnot' tsükli, mis teostatakse antud aine kahest tasakaalulisest faasist koosneva süsteemiga.

Carnot' tsükli p, V -diagramm kahefaasilise süsteemi puhul on kujutatud joonisel 330 (oletatakse, et soojusallika ja jahutaja



Joon. 330

temperatuurid erinevad väga väikese suuruse ΔT võrra). Numbritega 1 ja 2 on märgitud temperatuurile T vastava isotermlõigu sissepoole osad äärmised punktid. Olekud 1 ja 2 on ühefaasilised. Lõigu 1—2 kõik vahepealsed punktid kujutavad kahefaasilisi olekuid, mis erinevad üksteisest aine massi jaotuse poolest esimese ja teise faasi vahel.

Isotermlises protsessis $A \rightarrow B$ toimub teatud ainehulga massiga m faasimuutus. Seejuures kasvab aine ruumala $m(V'_2 - V'_1)$ võrra, kus V'_1 ja V'_2 on esimese ja teise faasi eriruumalad. Et niisugune muundumine saaks toimuda, peab ainele andma soojushulga $Q_1 = mq_{12}$, kus q_{12} on temperatuuril T olekust 1 olekusse 2 toimival siirdel neelduv erisoojus. Soojuse Q_1 saab süsteem tsükli käigus soojusallikalt. Jahutajale antakse soojus ära isotermlise protsessi $C \rightarrow D$ käigus. Äraantud soojushulk $Q'_2 = m'q'_{12}$, kus q'_{12} on temperatuuril $T - \Delta T$ toimuva siirde 1—2 erisoojus ning m' — protsessis $C \rightarrow D$ faasimuutuse läbiteinud aine mass. See mass erineb veidi massist m , sest osa ainet muundub adiabaatiliste protsesside käigus.

Tsükli käigus tehtud töö A on arvuliselt võrdne tsükli graafikuga piiratud pindalaga. Seepärast võime kirjutada, et

$$A \approx m(V'_2 - V'_1) \Delta p. \quad (150.1)$$

Võrdus (150.1) on ligikaudne. Piirjuhul, kui Δp läheneb nullile (selleks on vaja, et ΔT läheneks nullile), saab avaldisest (150.1) range võrdus.

Definitsiooni kohaselt on tsükli kasutegur

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \approx \frac{m(V'_2 - V'_1) \Delta p}{mq_{12}} = \frac{V'_2 - V'_1}{q_{12}} \Delta p. \quad (150.2)$$

Samal ajal võime seose (129.7) järgi kirjutada

$$\eta = \frac{\Delta T}{T}. \quad (150.3)$$

Võrrutanud kasuteguri avaldised (150.2) ja (150.3), saame

$$\frac{V'_2 - V'_1}{q_{12}} \Delta p \approx \frac{\Delta T}{T}.$$

Siit

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{q_{12}}{T(V'_2 - V'_1)}. \quad (150.4)$$

Piirjuhul, kui ΔT läheneb nullile, muutub ligikaudne võrdus (150.4) täpseks:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V'_2 - V'_1)}. \quad (150.5)$$

Avaldist (150.5) nimetatakse Clapeyroni-Clausiusi valemiks (ehk võrrandiks). Clapeyroni-Clausiusi võrrand seob tasakaalulise rõhust temperatuuri järgi võetud tuletist siirdesoojusega, temperatuuriga ning tasakaalus olevate faaside eriruumalade vahega.

Vastavalt võrrandile (150.5) sõltub tuletise $\frac{dp}{dT}$ märk sellest, kas soojuse neeldumisega toimuv faasisiirdel ruumala suureneb või väheneb. Vedeliku või tahke keha aurustumisel ruumala alati suureneb, seepärast saab $\frac{dp}{dT}$ nii aurustumis- kui sublimatsioonikõverate puhul olla ainult positiivne: temperatuuri tõusuga tasakaaluline rõhk kasvab.

Sulamisel ruumala reeglina suureneb, nii et $\frac{dp}{dT} > 0$: rõhu suurenemine kutsub esile sulamistemperatuuri tõusu. Kuid mõne aine puhul, mille hulka kuulub ka vesi, on vedela faasi ruumala väiksem kui tahkel ($V'_2 < V'_1$).¹ Sel juhul on $\frac{dp}{dT} < 0$, s. t. rõhu suurenemisel sulamistemperatuur langeb. Avaldades jääle suurt rõhku, võib kutsuda esile selle sulamise temperatuuril alla 0°C.

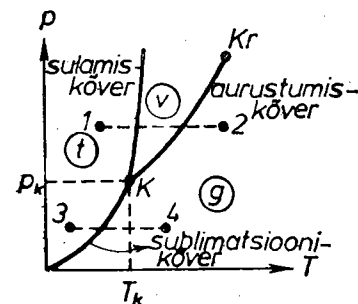
Temperatuur, mille juures toimub üleminek ühest kristallilisest modifikatsioonist teise, rõhu suurenedes kas tõuseb või langeb olenevalt sellest, kummal tahkel faasil on suurem eriruumala.

§ 151. KOLMIKPUNKT. OLEKUDIAGRAMM

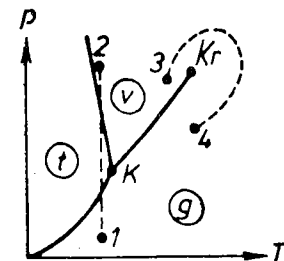
Võtame mingi aine vedelikuna ja küllastunud auruna, mis on omavahel tasakaalus, ning muutmata tema ruumala, juhime ära soojust. Seda protsessi saadab temperatuuri langemine ning rõhu vähenemine. Selle aine olekut p, V -diagrammil kujutav punkt nihkub seejuures mööda aurustumiskõverat allapoole (joon. 331) seni, kui saavutatakse rõhu tasakaalulisele väärtusele vastav kristallisatsioonitemperatuur. Tähistame selle temperatuuri T_k . Kristalliseerumise kestel jäävad temperatuur ja rõhk muutumatuks. Ärajuhitud soojus kujutab endast kristalliseerumisel eralduvat soojust.

Temperatuur T_k ja sellele vastav tasakaaluline rõhk p_k on temperatuuri ja rõhu ainsad väärtused, mille juures saavad tasakaalus olla aine kolm faasi — tahke, vedel ja gaasiline. Vastavat punkti p, T -diagrammil nimetatakse kolmikpunktiks. Seega määrab kolmikpunkt tingimused, mille juures saavad olla tasakaalus üheaegselt aine kolm faasi.

¹ On teada, et külmumisel vesi paisub. Sel põhjusel on jää tihedus väiksem kui vee tihedus.



Joon. 331



Joon. 332

Pärast kristallisatsiooniprotsessi lõppemist jäävad tasakaalu tahke ja gaasiline faas. Kui jätkata soojuse ärajuhtimist ainult, hakkab temperatuur uuesti langema. Vastavalt väheneb ka kristallilise faasiga tasakaalus oleva auru rõhk. Aine olekut kujutav punkt nihkub mööda sublimatsioonikõverat allapoole.

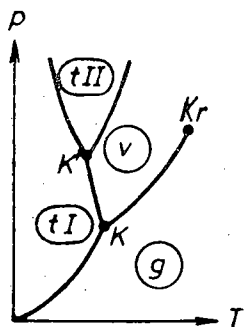
Kolmikpunkti temperatuur on temperatuur, mille juures aine rõhul p_k sulab. Teiste rõhkude juures on sulamistemperatuur teistsugune. Rõhu ja sulamistemperatuuri sõltuvust kirjeldab kolmikpunktist algav sulamiskõver. Seega lõikuvad kolmikpunktis kolm kõverat, mis määravad kahe faasi (tahke ja vedela, vedela ja gaasilise ning tahke ja gaasilise) tasakaalutingimused.

Olenevalt tahke ja vedela faasi eriruumalade vahekorradest kulgeb sulamiskõver kas nii, nagu näidatud joonisel 331 ($\frac{dp}{dT} > 0$), või nii nagu joonisel 332 ($\frac{dp}{dT} < 0$).

Sulamis-, aurustumis- ja sublimatsioonikõverad jaotavad tasapinna kolmeks piirkonnaks. Vasakul pool sublimatsiooni- ja sulamiskõverat asub tahke faasi piirkond, sulamis- ja aurustumiskõvera vahel on vedela oleku piirkond ning aurustumis- ja sublimatsioonikõverast paremal asub aine gaasilise oleku piirkond. Iga punkt mingis piirkonnas kujutab aine vastavat ühefaasilist olekut (peetakse silmas tasakaaluolekuid, s. t. olekuid, milles aine võib muutumatute välistingimuste juures püsida kuitahes kaua). Iga punkt, mis asub piirkondi eraldavatel kõveratel, määrab kahe vastava faasi tasakaalutingimused. Kolmikpunkti tingimustes on kõik kolm faasi tasakaalus.

Seega kujutab diagrammi iga punkt aine kindlat tasakaaluolekut ja seda diagrammi nimetatakse olekudiagrammiks.

Mitme kristallilise modifikatsiooniga ainete puhul on olekudiagramm keerulisem. Joonisel 333 on kujutatud olekudiagramm aine puhul, millel on kaks kristallilist modifikatsiooni. Sel juhul on kaks kolmikpunkti. Punktis K on tasakaalus vedelik, gaas ja



Joon. 333

aine esimene kristalliline modifikatsioon, punktis K' — vedelik ja mõlemad kristallilised modifikatsioonid.

Olekudiagramm koostatakse iga aine jaoks katseandmete alusel. Teades olekudiagrammi, saab ennustada aine olekut ühtedes või teistes tingimustes (p ja T eri väärtuste juures) ning ka seda, millised muundumised toimuvad ainega eri protsessides.

Selgitame seda järgmiste näidete varal.

Kui võtta aine olekus, mida kujutab punkt 1 (vt. joon. 331), ning soojendada teda isobaariliselt, siis läbib see aine kogu punktiirsirgega 1—2 kujutatud olekute rea: kristallid — vedelik — gaas. Kui võtta sama aine punktiga 3 kujutatud olekus ning soojendada teda samuti isobaariliselt, on olekute rida (punktiirsirge 3—4) teistsugune: kristallid lähevad üle gaasiks, jättes vedela faasi vahele.

Olekudiagrammist järeldub, et vedel faas saab eksisteerida tasakaaluolekus ainult niisugustel rõhkudel, mis pole madalamad kolmikpunkti rõhust (sama kehtib ka tahke faasi II puhul joonisel 333). Rõhust p_a madalamatel rõhkudel saavad esineda ainult allajahutatud vedelikud.

Enamikul tavalistest ainetest on kolmikpunkt palju madalamal atmosfäärirõhust, mistõttu aine üleminek tahkest olekust gaasilisse toimub vahepealse vedela faasi kaudu. Nii näiteks vastab vee kolmikpunktile rõhk 4,58 mm Hg ning temperatuur 0,0075 °C.

Süsinikdioksiidi puhul on kolmikpunkti rõhk 5,11 at (kolmikpunkti temperatuur on —56,6 °C). Seetõttu saab süsinikdioksiid eksisteerida atmosfäärirõhul ainult tahkes ja gaasilises olekus. Tahke süsinikdioksiid (kuiv jää) muutub otse gaasiks. Tema sublimatsioonitemperatuur atmosfäärirõhul on —78 °C.

Kui kristallide eriruumala ületab vedela faasi eriruumala, võib aine käitumine mõnes protsessis osutuda väga omapäraseks. Võtame näiteks ühe sellise aine punktiga 1 (joon. 332) kujutatud olekus ning surume teda isotermiliselt kokku. Niisugusel kokkusurumisel rõhk kasvab ning diagrammil kujutab protsessi vertikaalsirget (vt. punktiirsirget 1—2). Nagu järeldub jooniselt 332, läbib aine rõhu kasvades olekute rea gaas — kristallid — vedelik. Selline rida saab esineda ilmselt ainult kolmikpunktist madalamatel temperatuuridel.

Lõpuks osutame veel ühele olekudiagrammi iseärasusele. Aurustumiskõver lõpeb kriitilises punktis K_r , seega on võimalik üleminek vedelate olekute piirkonnast gaasiliste piirkonda, vältides kriitilist punkti, lõikumata aurustumiskõveraga (vt. punktiiriga kujutatud üleminekut 3—4 joonisel 332). Kuidas niisugune üleminek p , V -diagrammil välja näeb, on näidatud joonisel 276.

Sel juhul toimub üleminek vedelast olekust gaasilisse ja tagasi pidevalt, ühefaasiliste olekute kaudu.

Pidev üleminek vedela ja gaasilise faasi vahel on võimalik sellepärast, et faaside erinevus on pigem kvantitatiivne kui kvalitatiivne, näiteks puudub mõlemal olekul anisotroopsus. Pidev üleminek kristallilisest olekust vedelasse või gaasilisse on aga võimatu, sest kristallilise oleku iseloomulikuks jooneks on anisotroopsus. Üleminek anisotroopsest olekust niisugusesse, millele anisotroopsus iseloomulik ei ole, saab toimuda ainult hüppeliselt: anisotroopsus ei saa esineda osaliselt, ta kas on olemas või teda ei ole, kolmas võimalus on välistatud. Sel põhjusel ei saa lõppeda sublimatsiooni- ega sulamiskõver nii nagu aurustumiskõver — kriitilises punktis. Sublimatsioonikõver lõpeb punktis $p=0$ ja $T=0$, sulamiskõver läheb lõpmatusse.

Täpselt samuti on võimatu pidev üleminek ühest kristallilisest modifikatsioonist teise. Aine kristallilised modifikatsioonid erinevad nendele omaste sümmeetriaelementide poolest. Kuna mingi sümmeetriaelement saab ainult kas olemas olla või puududa, siis on üleminek ühest modifikatsioonist teise võimalik ainult hüppeliselt. Sel põhjusel läheb kahe tahke oleku tasakaalukõver nagu sulamiskõvergi lõpmatusse.