# 87．什么时候直接升华，什么时候先熔化后汽化？

固态物质要变成气态物质，可以有两条途径：直接变成气态，称为升华；或先变为液态而后再变为气态，即先熔化后汽化。具体沿哪条途径，要看具体情况。

在初中物理关于物态变化的教学中，经常出现一些联系日常生活的题目，其中就有题目问“冬天冰冻的衣服挂在室外，也会慢慢变干，这是哪种物态变化现象”，给出的答案是“升华”。有学生可能会问：“难道不可能是冰先熔化成水而后再蒸发成水蒸气吗？”这就出现了一个问题：固态的物质在什么情况下直接变成气体（升华），在什么情况下先变成液体（熔化）再变为气体（汽化）？

在初中物理专题分析丛书《热现象》一书（人民教育出版社 2001 年出版，洪安生编著）中的最后一段，专门有一个小标题“为什么有的固态物质受热就变成气态，而另一些固态物质要先变成液态，再变成气态”，书中写道：这与物质的三相点有很大关系，我们仍利用三相图来说明问题。设图 6–12 所示的物质的三相点压强为 *p*0，如果 *p*0 高于大气压，把固态物质放到大气压的环境中加热，它将沿着三相点下面的一条等压线变化，如图中的虚线①所示，不难看出，这条虚线所经过的区域，只有固态和气态两种状态，根本没有出现液态的可能；如果该物质三相点的压强 *p*0 低于大气压，把固态物质放到大气压的环境中加热，它将沿着三相点上面的一条等压线变化，如图中的虚线②所示，这条虚线所经过的区域，要从固态变为气态，必须先经过液态区域，也就是说它将先熔化成液态，液态物质再继续吸热，温度再继续升高而后才能变成气态。

气

液

固

*p*

*p*0

*O*

②

①

《热现象》原书图 6–12 三相图

对此，有人提出问题：“物质的三相点的压强 *p*0 是该物质的饱和蒸气压，为什么要拿大气压与它相比较呢？是否上面一段话中的‘大气压’三个字有误？”

需要明确下面几个问题。

（1）三相图中纵轴坐标 *p* 是什么压强？

三相图是熔化曲线、汽化曲线、升华曲线同时画到一个坐标系上而成的。上述三条曲线分别表示该物质处于固液两相平衡、液气两相平衡、固气两相平衡的状态。

对于熔化曲线，纵轴坐标 *p* 显然是表示外界加在该物质表面的压强，一般情况下是大气压强，熔化曲线形象地表示了物质的熔点与压强的关系。但对于另外两条曲线，即汽化曲线和升华曲线，其纵坐标 *p* 是表示什么的呢？《热现象》第 104 页写道：“把表 6–1（不同温度下几种物质的饱和蒸气压）所列的数据，制成 *p*–*t*（或 *p*–*T*）图像，则可称为气液两相平衡曲线，或汽化曲线。”这就是说，汽化曲线中的纵坐标 *p* 是表示物质的饱和蒸气压。升华曲线也应该按此理解。物质的饱和蒸气压只与温度有关，而与其表面处是否有其他气体存在无关，但在测量物质的饱和蒸气压时，为了方便，一般都把液体封装在密闭的容器内，并且排出容器内的空气（例如托里拆利管内水银的上方就是如此），热平衡时，容器上方就只有物质的饱和蒸气，它的压强就是该物质的饱和蒸气压。

三相点是汽化曲线的一个端点，它的压强就是三相平衡时的饱和蒸气压的值。

设想在一个密闭的容器内的纯水（H2O）处于三相平衡状态，其下部是冰水混合物，上部是水的饱和蒸气（没有其他气体），若以下面的冰水混合物为研究对象，液面处受到的压强就是“外部”压强，也就是该温度下水的饱和蒸气压，这与前面“纵轴坐标 *p* 是表示外界加在该物质上的压强”的说法其实没有矛盾。

（2）如何实现沿等压线的升温过程？

《新概念物理教程·热学》（赵凯华、罗蔚茵著）第 2 版第 21 页有一段描述：为了得到确定的实验规律，我们把单一的纯物质密封在闭合容器里，研究它处于热平衡态下的性质。实验装置如图 1–16 所示，在一个不漏气、无摩擦的气缸一活塞系统中封有一定量的某种纯物质（譬如说 CO2），整个装置放置在恒温器中。被封存的物质的压强等于活塞和压在其上的砝码的重量除以活塞的面积 *S*，加大气压强（如果此系统未放在真空环境中的话），其大小可以通过增减砝码来调节。……

活塞

砝码

温度计

面积*S*

气缸

恒温器

透

热

壁

图《新概念物理教程·热学》原书图 1–16 研究物质闭合系统状态变化的装置

《热学教程》（黄淑清、聂宜如、申先甲著，高等教育出版社 1985 年出版）第 351 页是这样讲的：也可以利用三相图来了解物质在等压加热过程中的状态变化。例如将 0 ℃ 以下的冰放在有活塞的玻璃圆筒里，活塞上加以重物使冰保持一定的压强，然后缓慢加热，使冰进行等压加热过程。如果压强大于水的三相点压强 4.5 mmHg，则加热过程中物质最初由冰化咸水，继而由水变成水汽，即物质逐次经过固、液、气三相。……如果降低冰上的压强使其低于三相点压强，则由图线 CD 可知，冰将直接变成水汽，而不经过液相。……这里应该说明，这套系统是放在真空环境中的，否则就不可能实现“降低冰上的压强使其低于三相点压强”。

（3）还要说明一点：在大气压的环境里，由于大气压大于水的三相点压强（水的三相点压强为 6.0×102 Pa，温度为 0.01 ℃），0 ℃ 以下的冰从固态逐渐升温，总是从固态先变成液态再变成气态，不会直接变成水汽而不经过液态。这里说的是不可能存在固气共存平衡的状态，并不是说冰不可能发生升华现象。

正像水在任何温度下都能蒸发一样（条件是大气中的水蒸气未达到饱和），冰也是在任何温度下都能升华，条件同样是大气中的水蒸气未达到饱和，特别是在冬天温度很低，又很干燥的气候条件下，室外的冰是会升华的，如果再加上强烈的风，升华出来的水分子都会被风吹走，会加快升华的速度。

最后再回到本文开头的那个问题上来，寒冷的冬天，冰冻的湿衣服挂在室外，外界压强是大气压，可以认为保持不变，如果气温在 0 ℃ 以下，只要空气中的水蒸气未达到饱和，冰会升华，从而湿衣服会慢慢变干，这里不是等压升温的过程。但如果白天气温高于 0 ℃，或者虽然气温仍在 0 ℃ 以下．但由于阳光晒在衣服表面，原来冰冻衣服的局部温度可能会升到 0 ℃ 以上，这时冰是先液化成水而后再蒸发并慢慢变干的。如此说来，那位学生的质疑很有道理，题目本身似乎不够严谨，有待商榷。