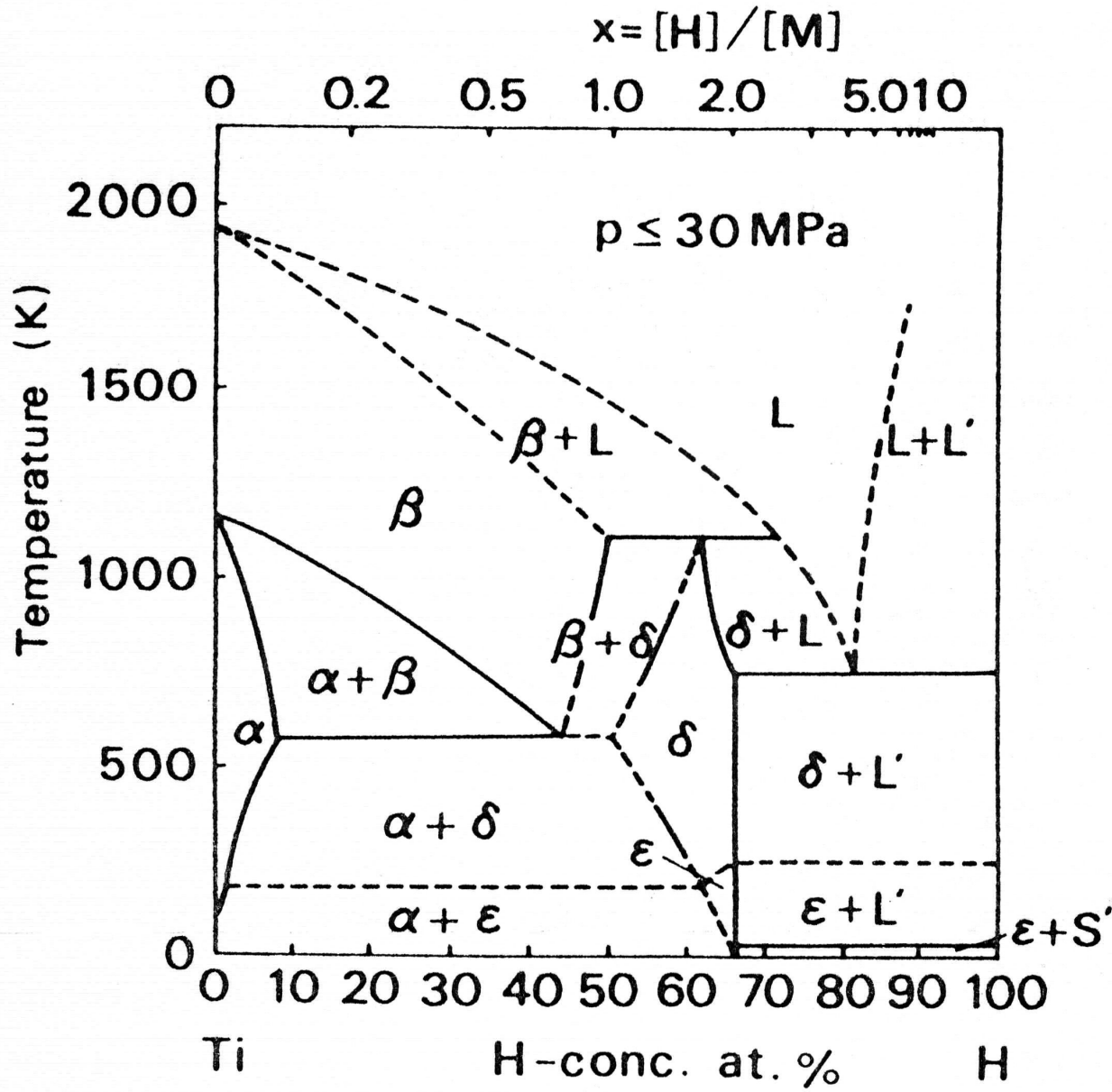


Phase rule:  $c - f + 2 = m$

- $c$  - number of components
- $f$  - number of phases
- $m$  - number of free parameters

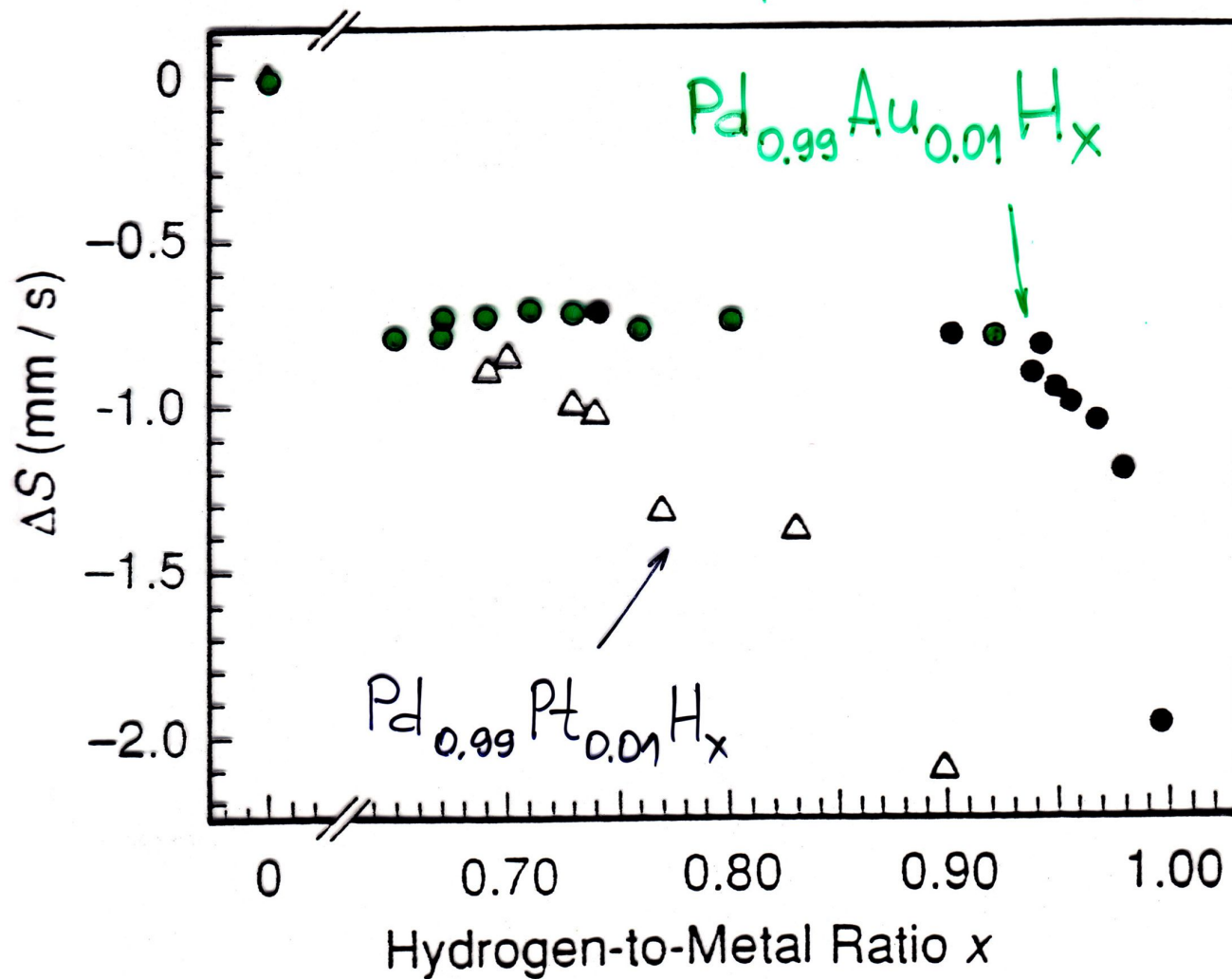
$\text{MeH}_n : \left. \begin{matrix} c=2 \\ f=2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow m=2$

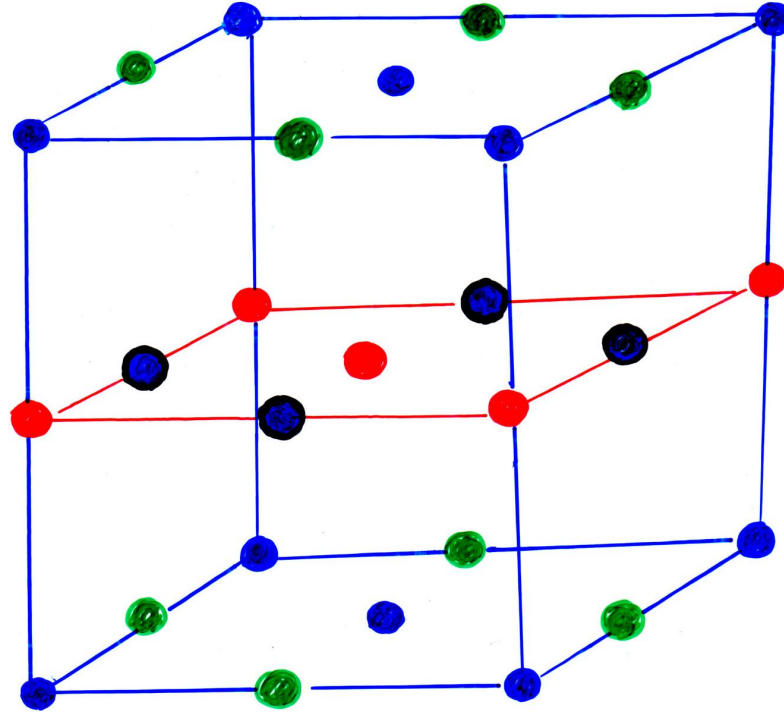
$\text{MeH}_n + \text{H}_2(\text{gas}) : \left. \begin{matrix} c=2 \\ f=2+1=3 \end{matrix} \right\} \Rightarrow \underline{m=1}$



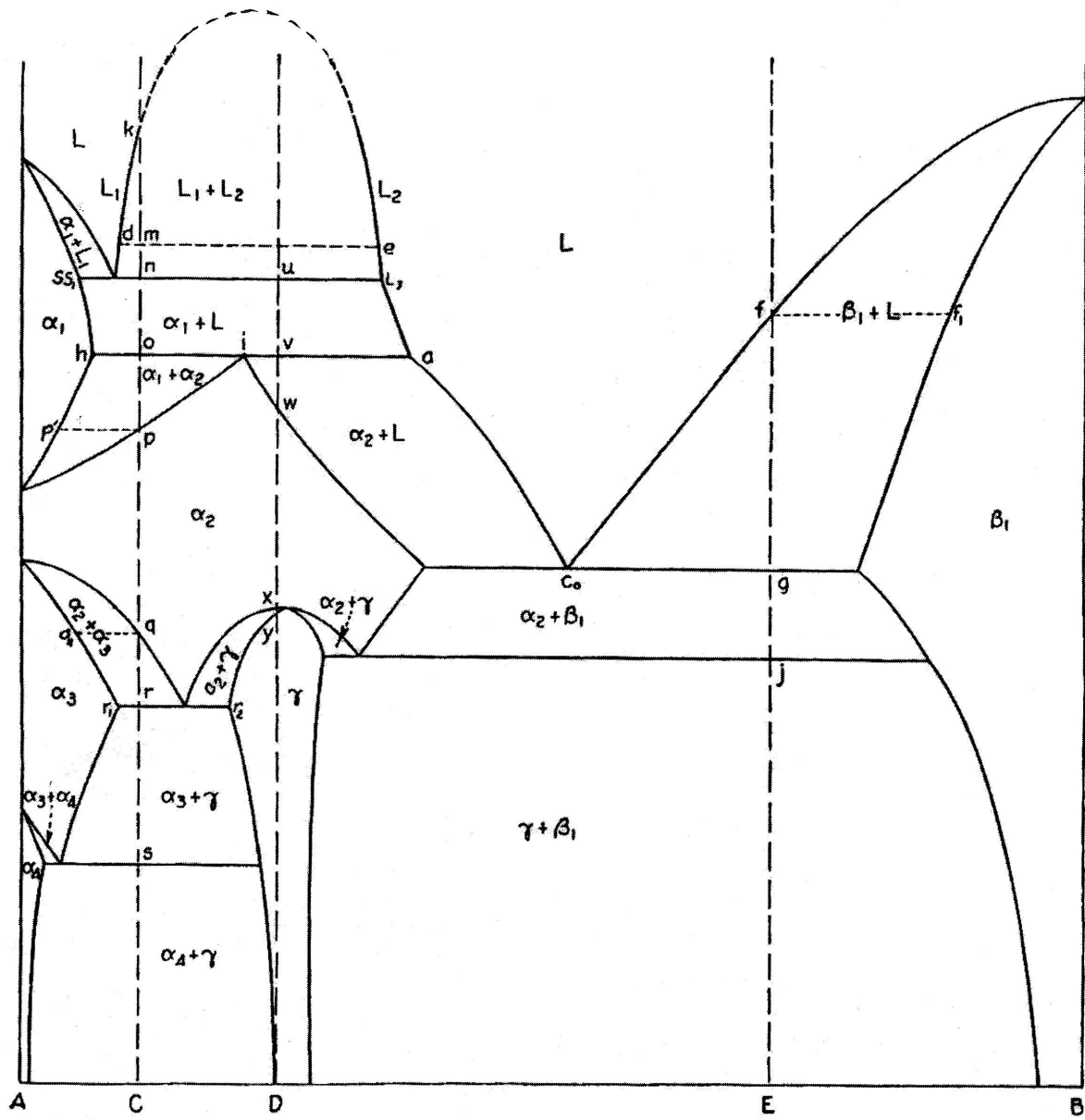
$$\text{Pd}_{1-p}\text{Au}_p\text{H}_{NN} \rightarrow n_{NN} = (\text{H/Me})_{NN} = (1-p)^6$$

$$p = 0.01 \Rightarrow n_{NN} \approx 0.94$$





- - Ag
- - Pd
- - H
- - O-vacancies



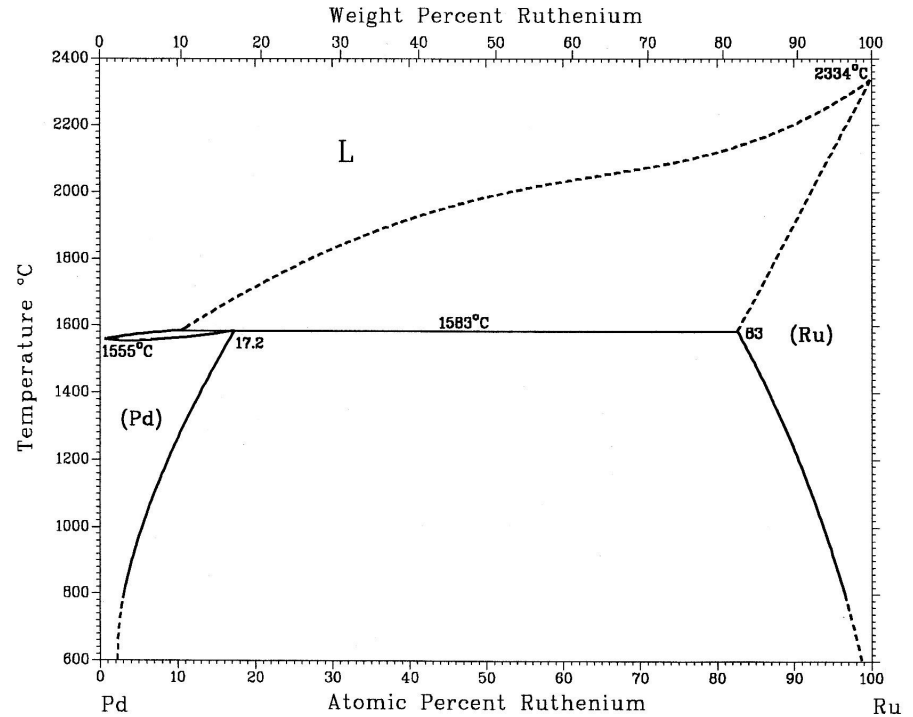
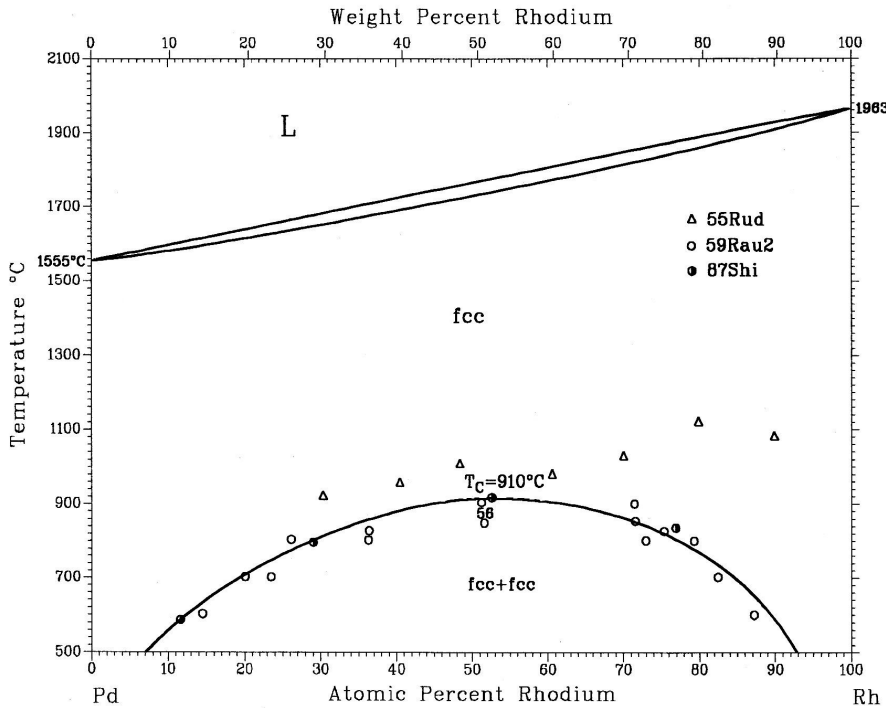
Group #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	

Pd Rh

Pd Ru

Pd-Rh phase diagram. Journal of Phase Equilibria, 15(3), (1984)

A assessed Pd-Ru phase diagram.



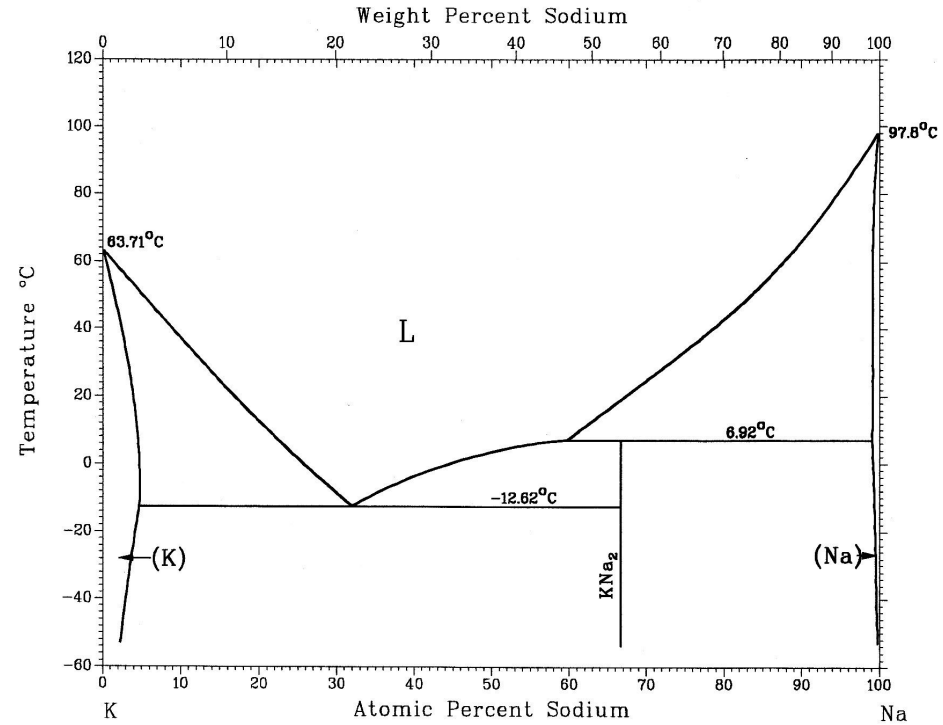
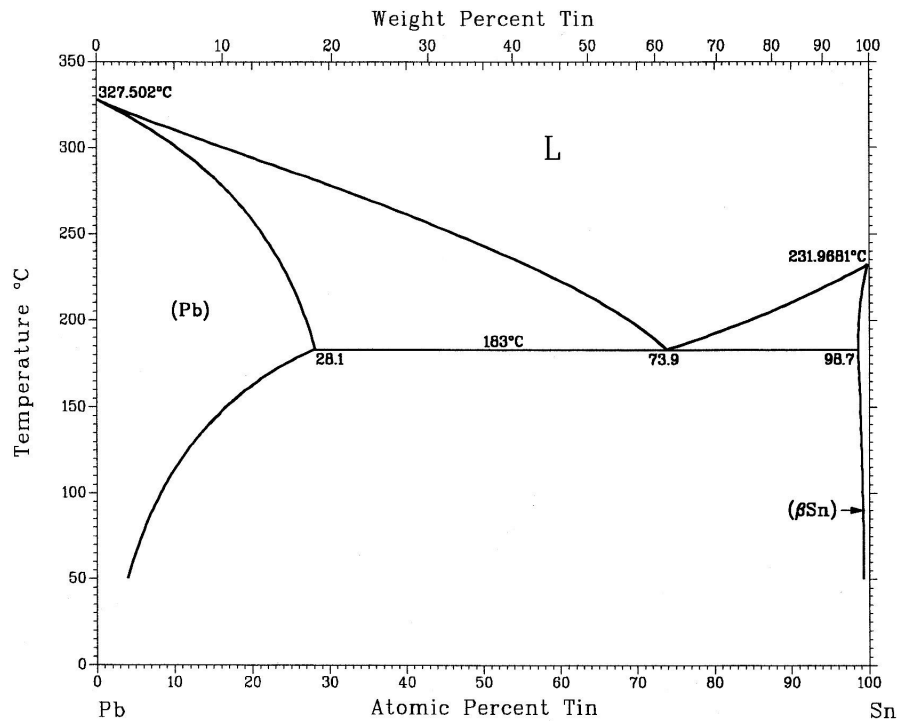
Group #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

Pb Sn

K Na

A assessed Pb-Sn phase diagram .

A assessed K-Na phase diagram .

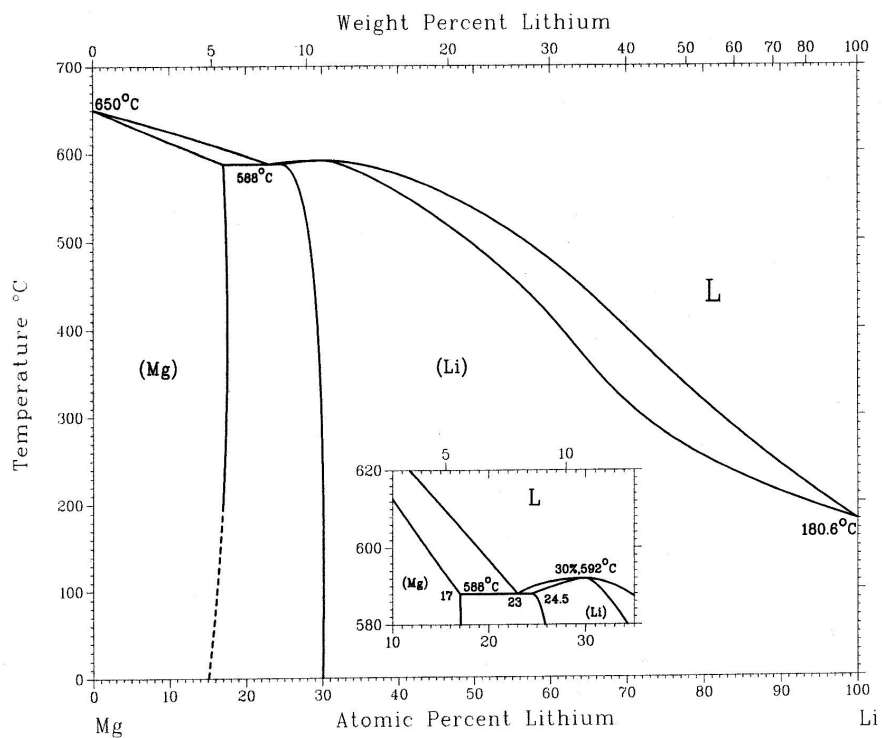


Group #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period	1																	2
1	H																	He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

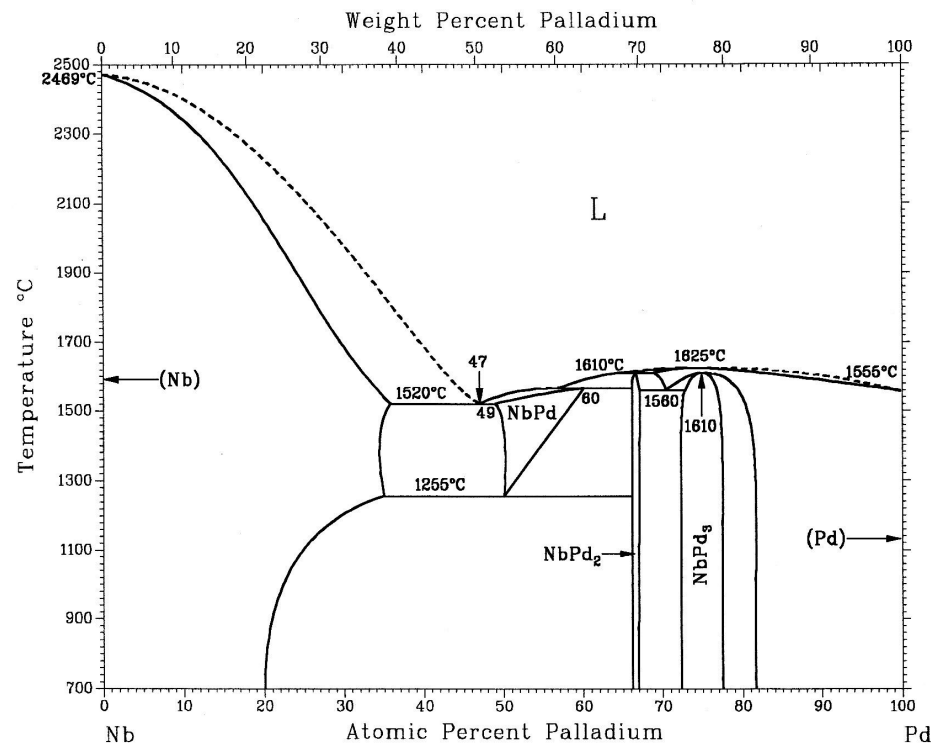
Li/Mg

Nb Pd

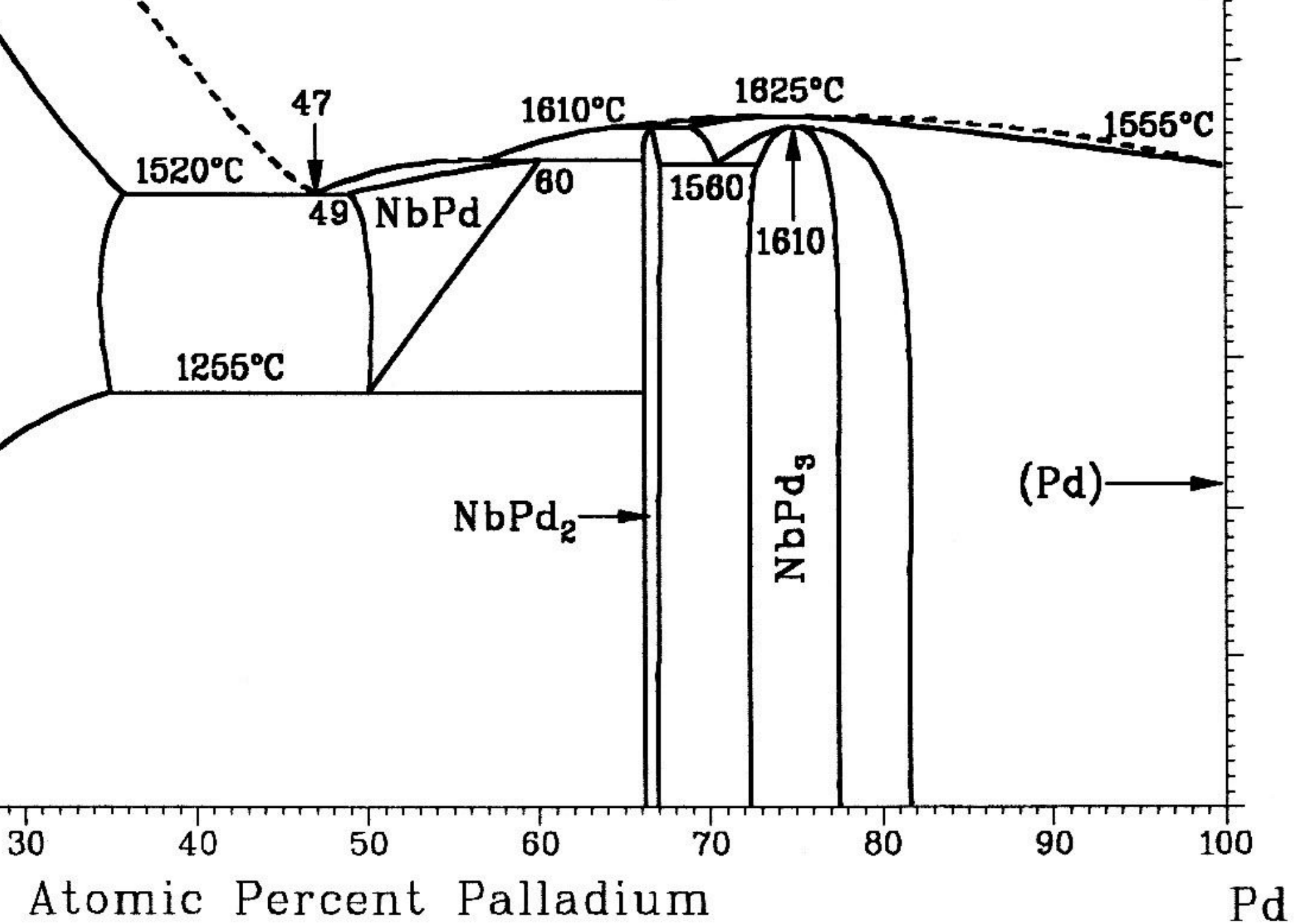
Assessed Mg-Li phase diagram.



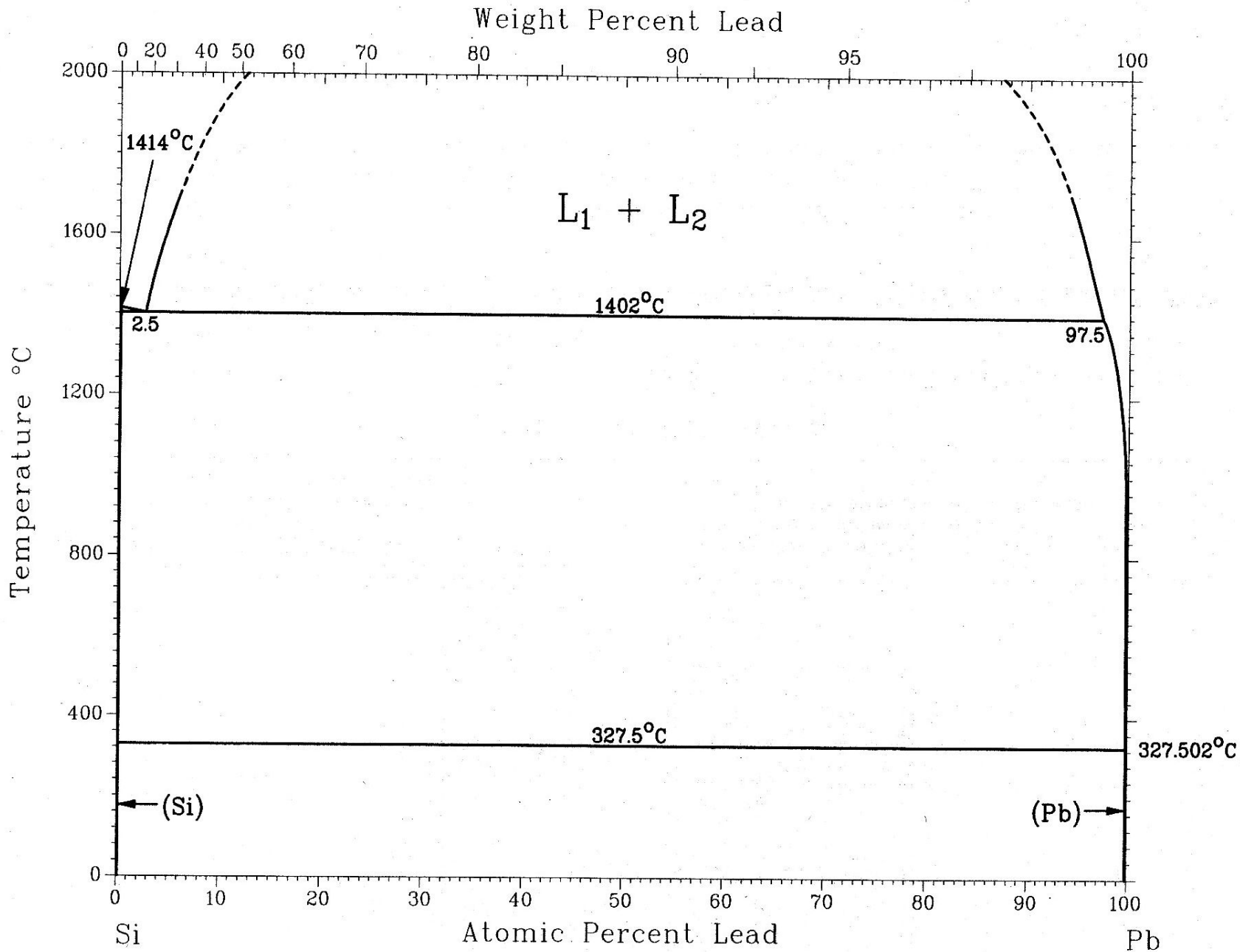
Assessed Nb-Pd phase diagram.



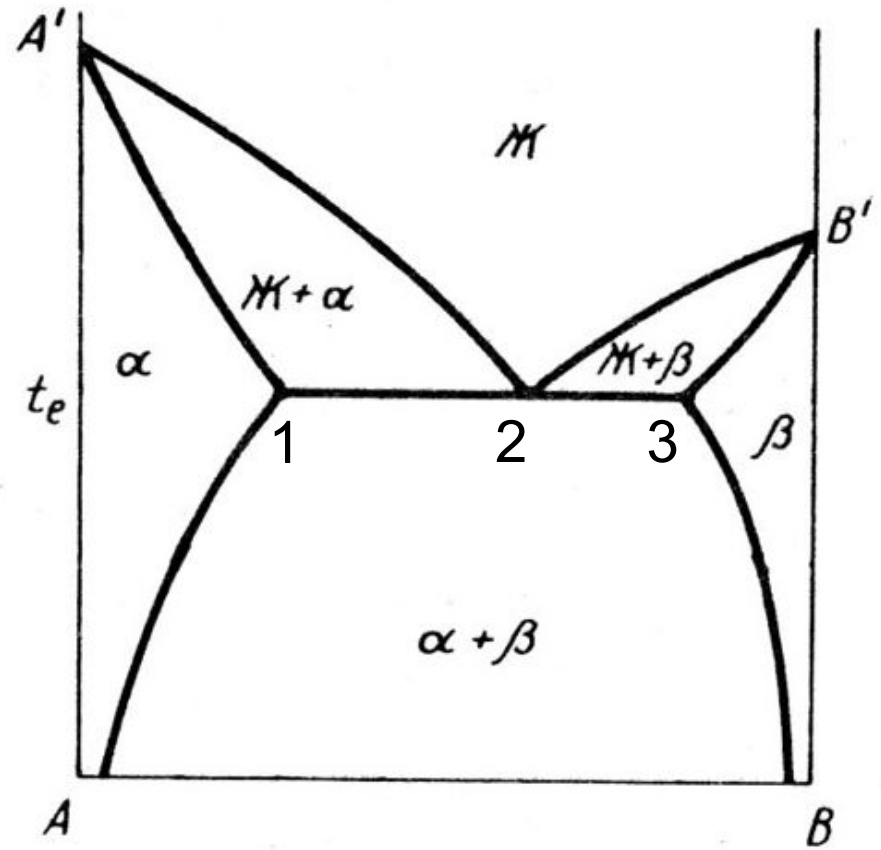




**ВЫРОЖДЕННЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ  
НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ  
T-X ДИАГРАММАХ**



Двухкомпонентная система,  
 $n = 2, P = \text{const}$



**1) Горизонталы на  $T$ -х диаграмме соединяют составы 3-х и только 3-х фаз, находящихся в инвариантном равновесии.**

## Правило фаз Гиббса

$$f = n - p + 2,$$

где  $n$  – количество компонентов;

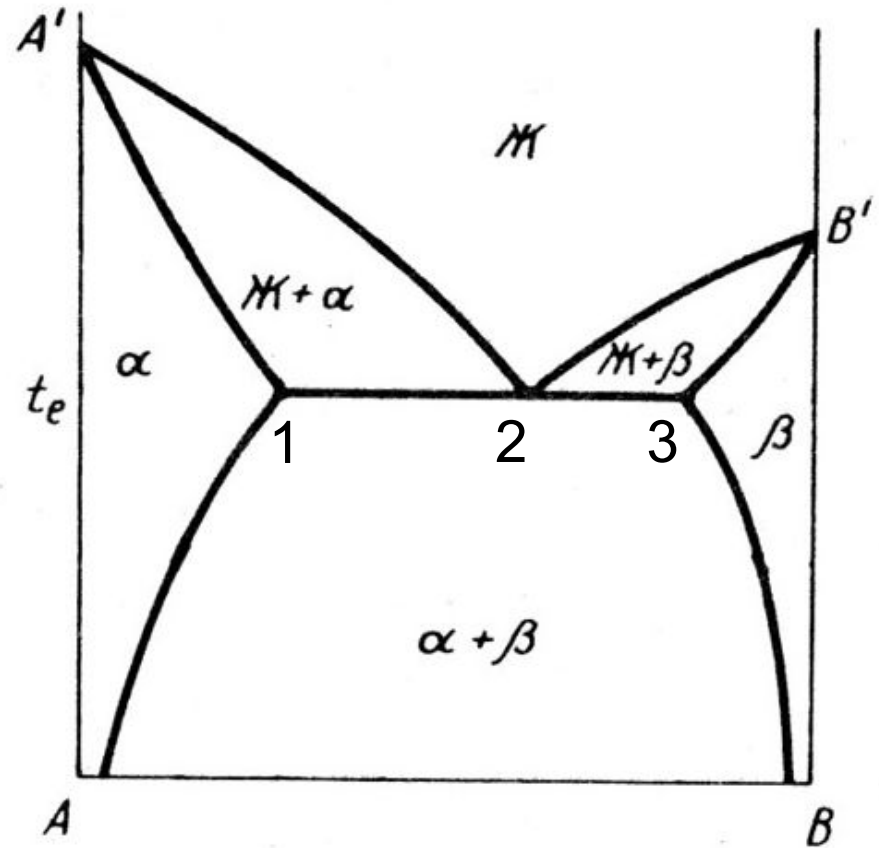
$p$  – количество фаз;

“2” –  $T$  и  $P$ , или  $T$  и  $V$

Двухкомпонентная система,

$$n = 2, P = \text{const}$$

$$f = n - p + 1 = 3 - p \geq 0$$

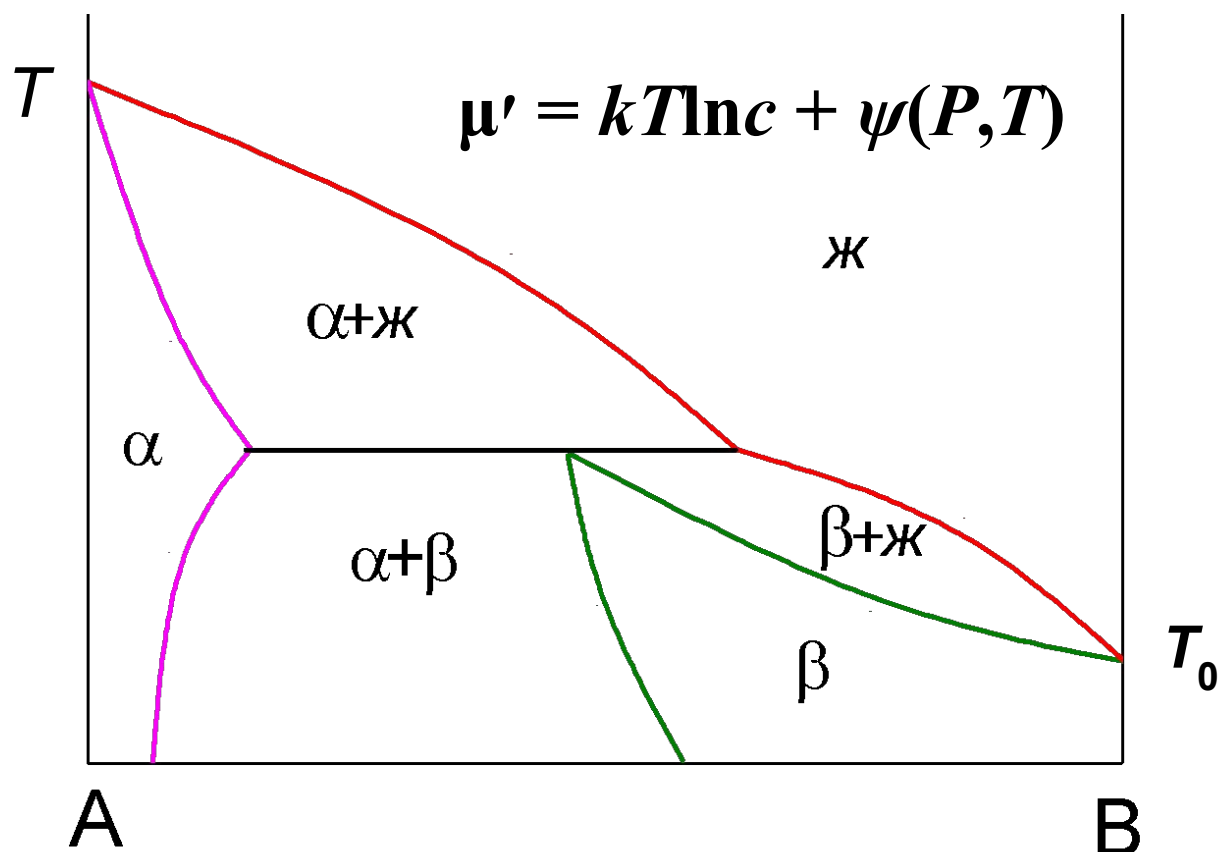


$p = 3 \Rightarrow f = 0 \Rightarrow$  инвариантное равновесие  $\Rightarrow$

горизонтальная линия при  $T = t_e$ , образованная тремя налагающимися конодами 1–2, 2–3 и 1–3.

2) Вблизи чистого компонента у двухфазной области, порождаемой фазовым переходом в этом компоненте при температуре  $T_0$ , обе границы направлены либо вверх, либо вниз от  $T_0$  [1].

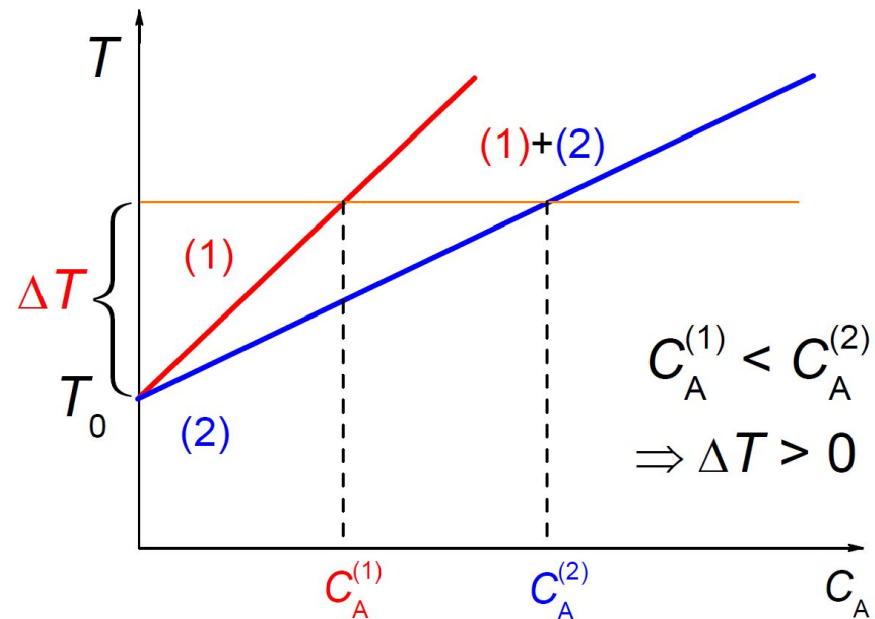
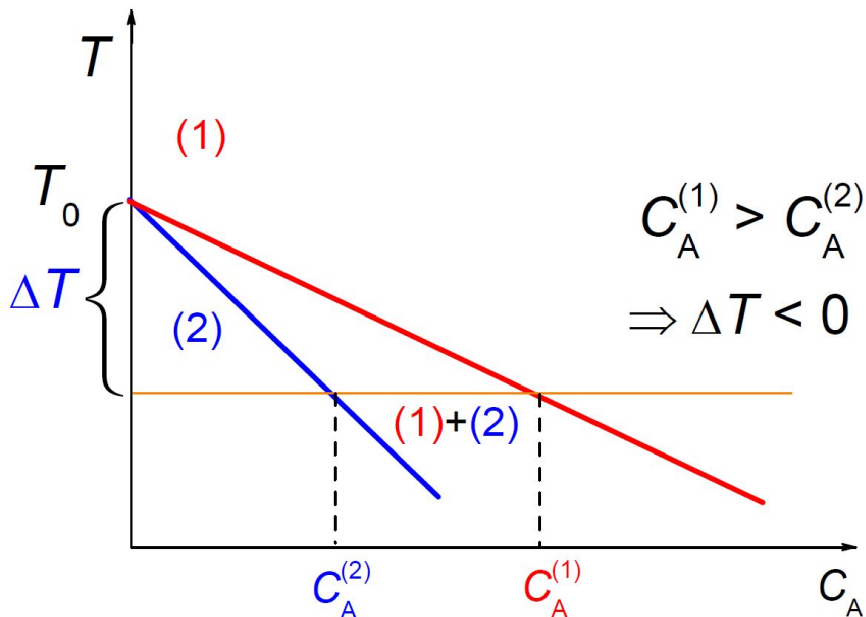
[1] Л.Д. Ландау,  
Е.М. Лифшиц,  
Статистическая  
физика, т. 5, М.,  
Физматлит, 1995,  
стр. 328



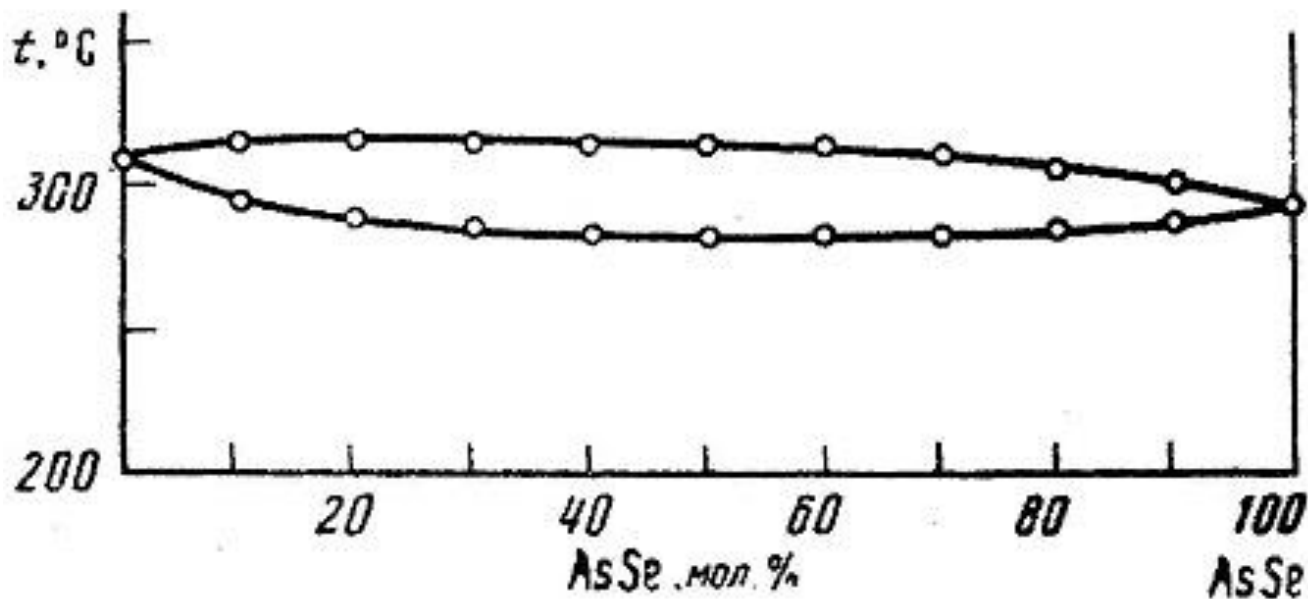
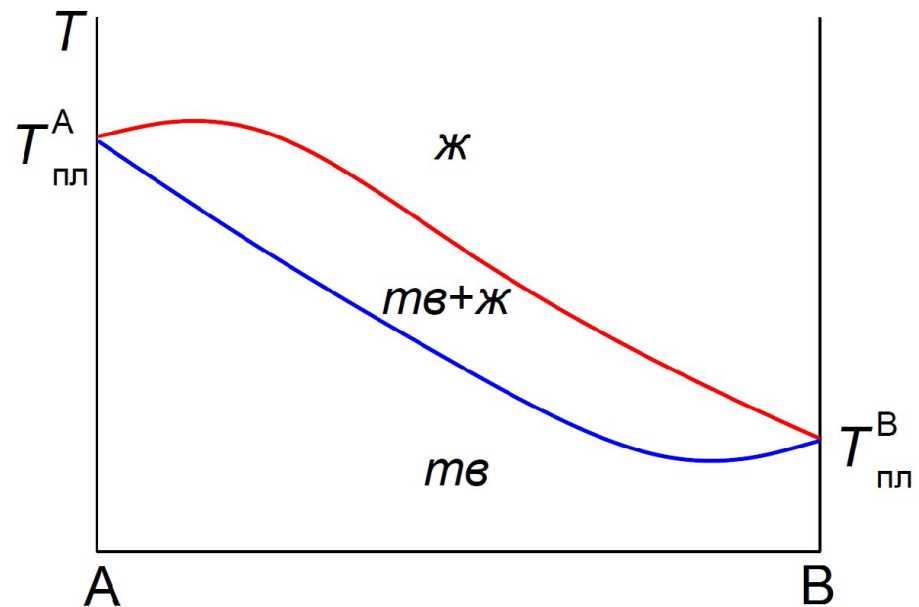
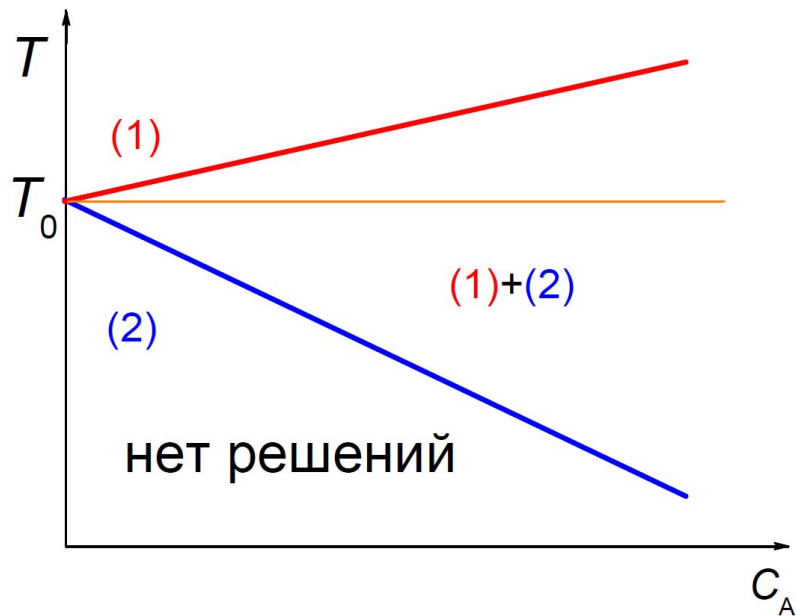
Равновесие двух растворов (1) и (2) с разными концентрациями  $c_1$  и  $c_2$  растворенного вещества наблюдается при  $\mu_1' = \mu_2'$ .

$$kT \ln c_1 + \psi_1(P, T) = kT \ln c_2 + \psi_2(P, T) \Rightarrow \frac{c_1}{c_2} = \exp\left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{kT}\right)$$

Поскольку  $\exp(x) > 0$  при любом  $x$ , решение у этого уравнения имеется всегда.



# Невозможен вариант:



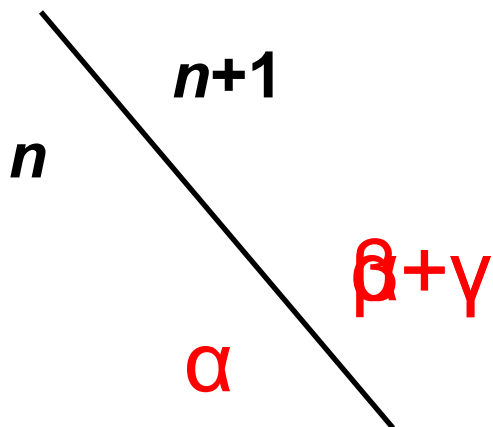
Жуков Э.Г.,  
Джапаридзе О.И.,  
Дембовский С.А.  
Система  
AsS-AsSe. // Ж.  
неорган. химии.  
1974. Т.18. № 6. С.  
1711-1713.



### 3) Правило фаз Райнза в модифицированном варианте:

Фазовые составы областей, соприкасающихся вдоль линии на двумерном сечении фазовой диаграммы, отличаются на одну фазу, которая появляется или исчезает при пересечении ЛИНИИ.

**Правило фаз Райнза (общепринятое):** Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между  $n$  фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между  $n-1$  или  $n+1$  фазой [1].



[1] Ф. Райнз “Диаграммы фазового равновесия в металлургии”, М., Металлургиздат, 1960, с. 239.

# Правило соприкосновения фазовых пространств (правило Палатника):

Лев Самойлович Палатник, Александр Исаакович Ландау.  
**Фазовые равновесия в многокомпонентных системах**,  
изд. Харьковского госуниверситета, Харьков, 1961.

Пусть при переходе через фазовую границу  $D^0$  фаз  
не изменяются,  $D^-$  исчезают и  $D^+$  появляются.  
Тогда выполняется правило:

$$R_1 = R - (D^- + D^+) \geq 0,$$

где  $R$  – размерность фазовой диаграммы или ее сечения,  
а  $R_1$  – размерность границы между  $(D^0 + D^-)$  и  $(D^0 + D^+)$   
областями этой диаграммы или сечения.

Граница выделяется условием:

$$m_1^{(-)} = m_2^{(-)} = \boxtimes = m_{D^-}^{(-)} = m_1^{(+)} = m_2^{(+)} = \boxtimes = m_{D^+}^{(+)} = 0$$

Правило фаз Райнза является частным случаем правила Палатника  $R_1 = R - (D^- + D^+)$  для  $R_1 = R - 1$ :

$$(D^- + D^+) = R - R_1 = R - (R - 1) = 1$$

Поскольку  $D^- \geq 0$  и  $D^+ \geq 0$ , то возможны лишь варианты:

$$D^- = 0; D^+ = 1 \Rightarrow n \rightarrow n+1$$

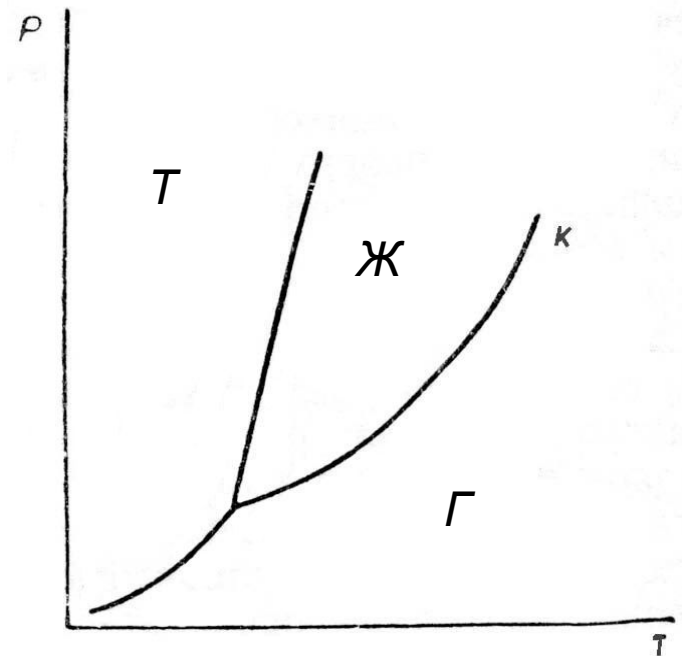
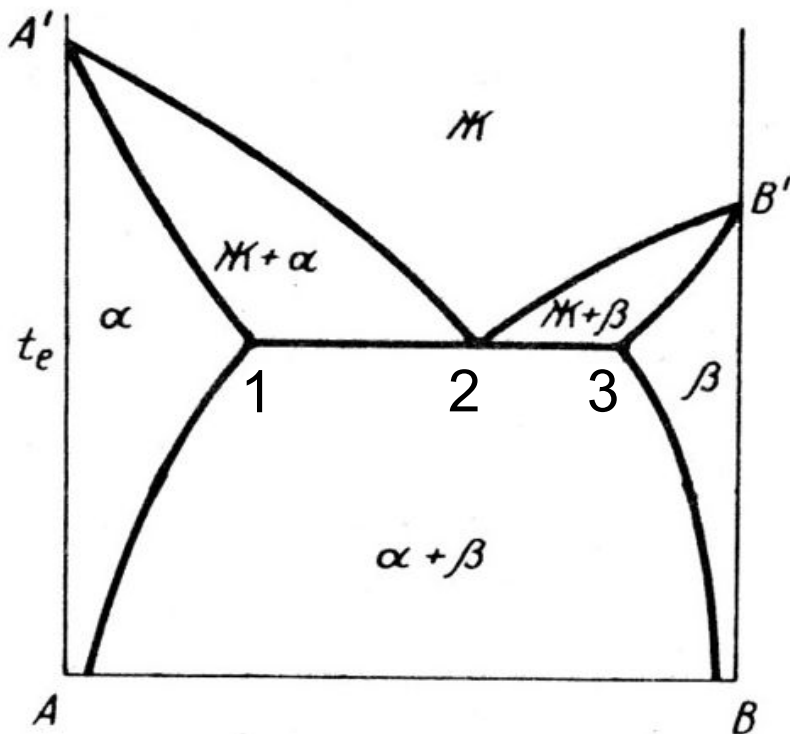
$$D^- = 1; D^+ = 0 \Rightarrow n \rightarrow n-1$$

Правило Райнза (как и правило Палатника) не выполняется для граничных линий, при пересечении которых содержание хотя бы одной фазы в системе изменяется скачком. Причина – граница выделяется условием:

$$m_1^{(-)} = m_2^{(-)} = \boxtimes = m_{D^-}^{(-)} = m_1^{(+)} = m_2^{(+)} = \boxtimes = m_{D^+}^{(+)} = 0$$

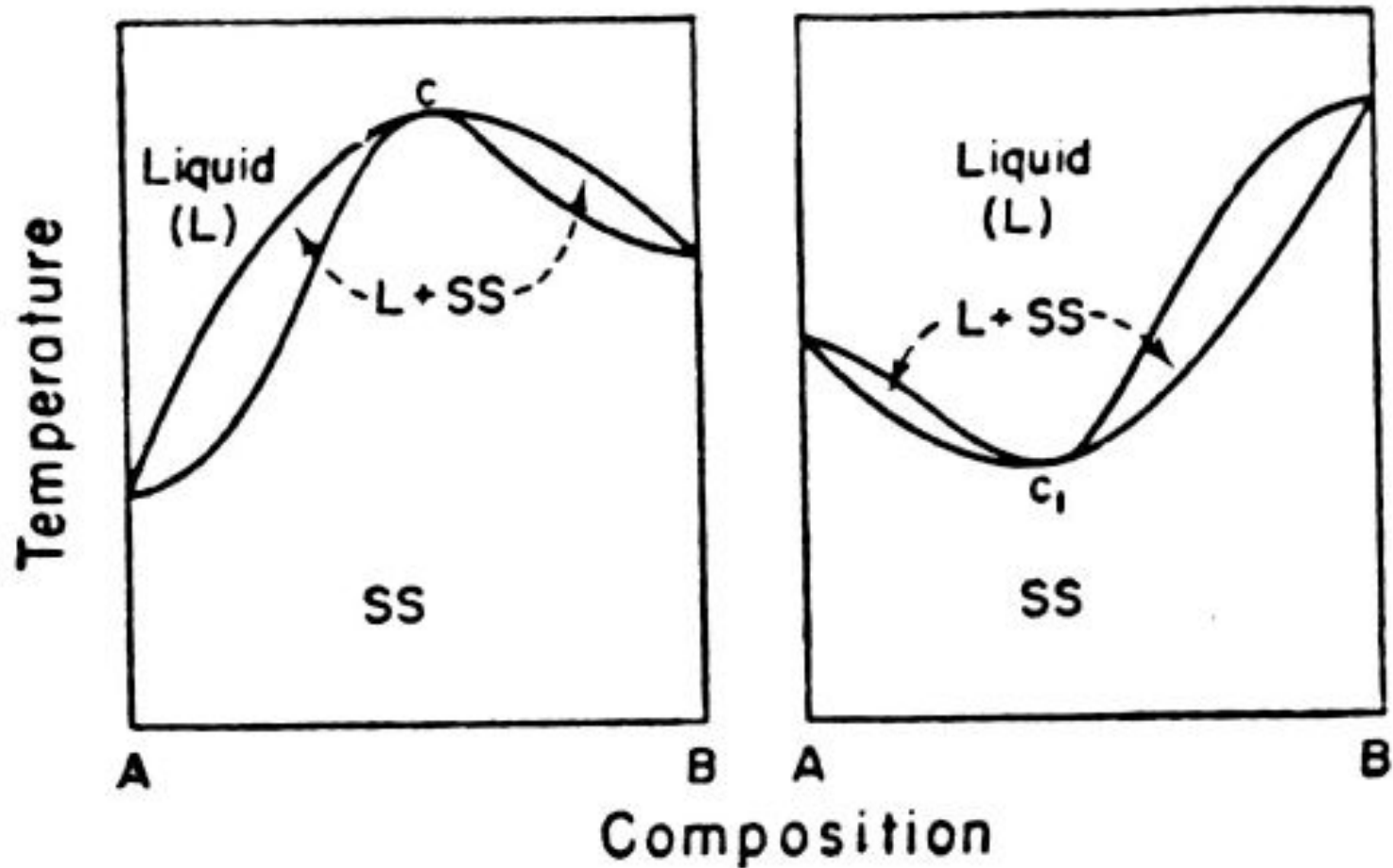
Требуется, по крайней мере, чтобы количество каждой из этих фаз на границе было определено.

В  $T$ - $P$  координатах, переходы в однокомпонентных системах всегда сопровождаются скачкообразным превращением одной фазы в другую. Правило Райнза к ним неприменимо.

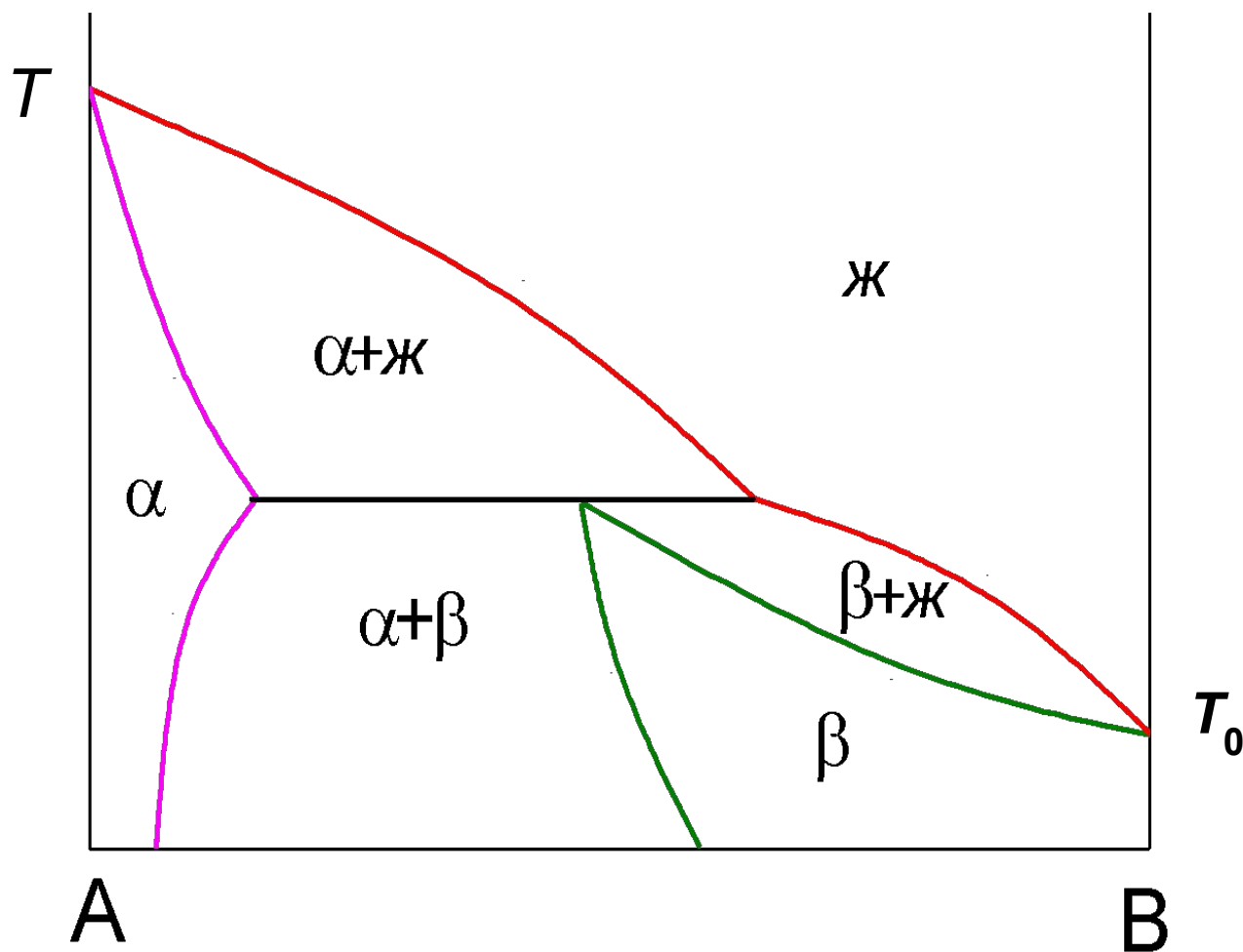


На  $T$ - $x$  диаграммах бинарных систем **правило Райнза неприменимо** к горизонталям инвариантных равновесий, где массы фаз зависят от количества тепла, закачанного в систему.

Правило Палатника и, соответственно, правило Райнза могут нарушаться в отдельных точках на диаграммах любой размерности.

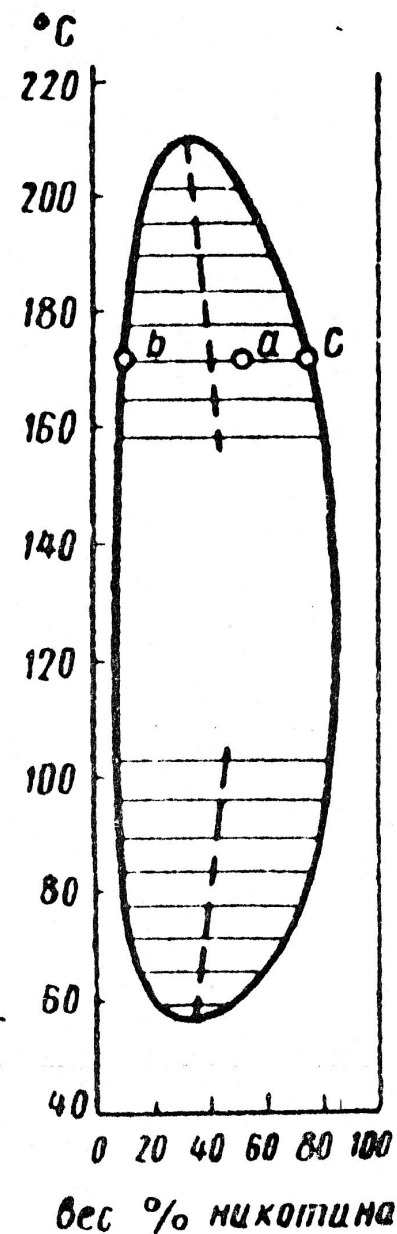
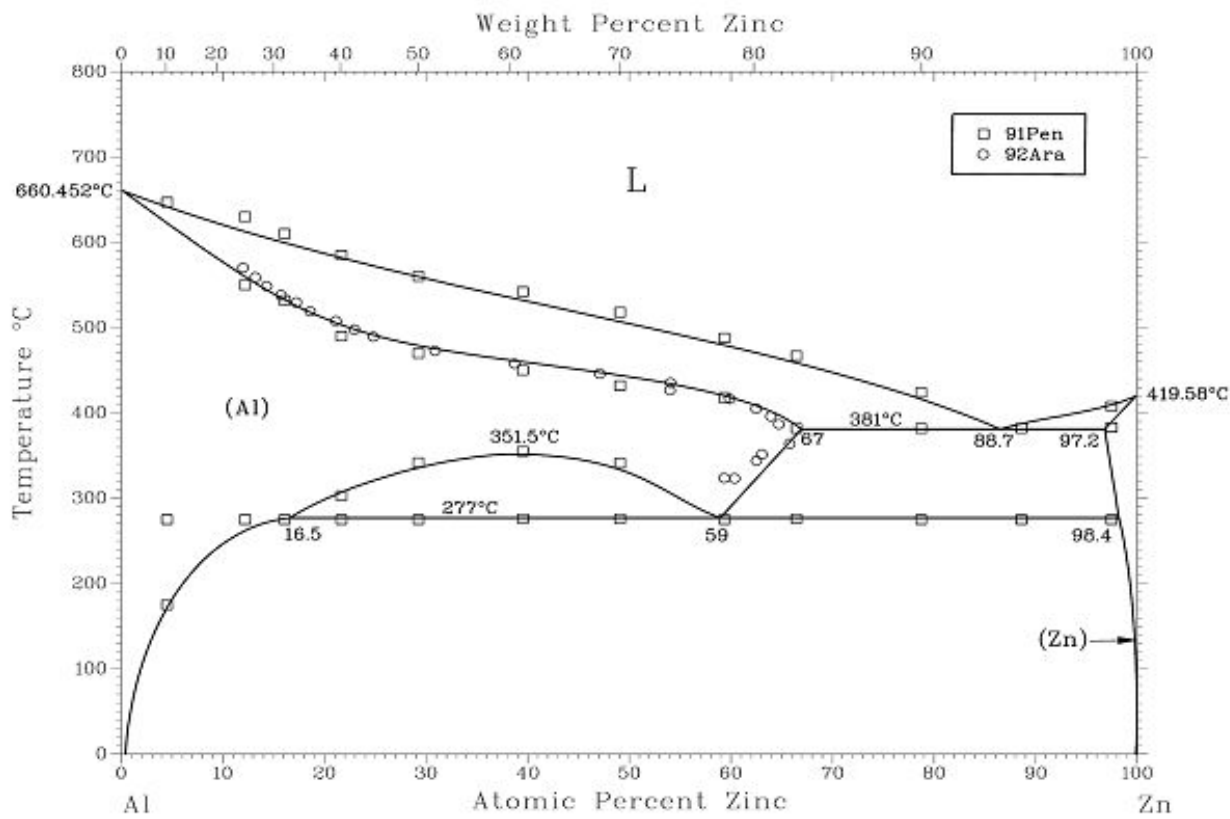


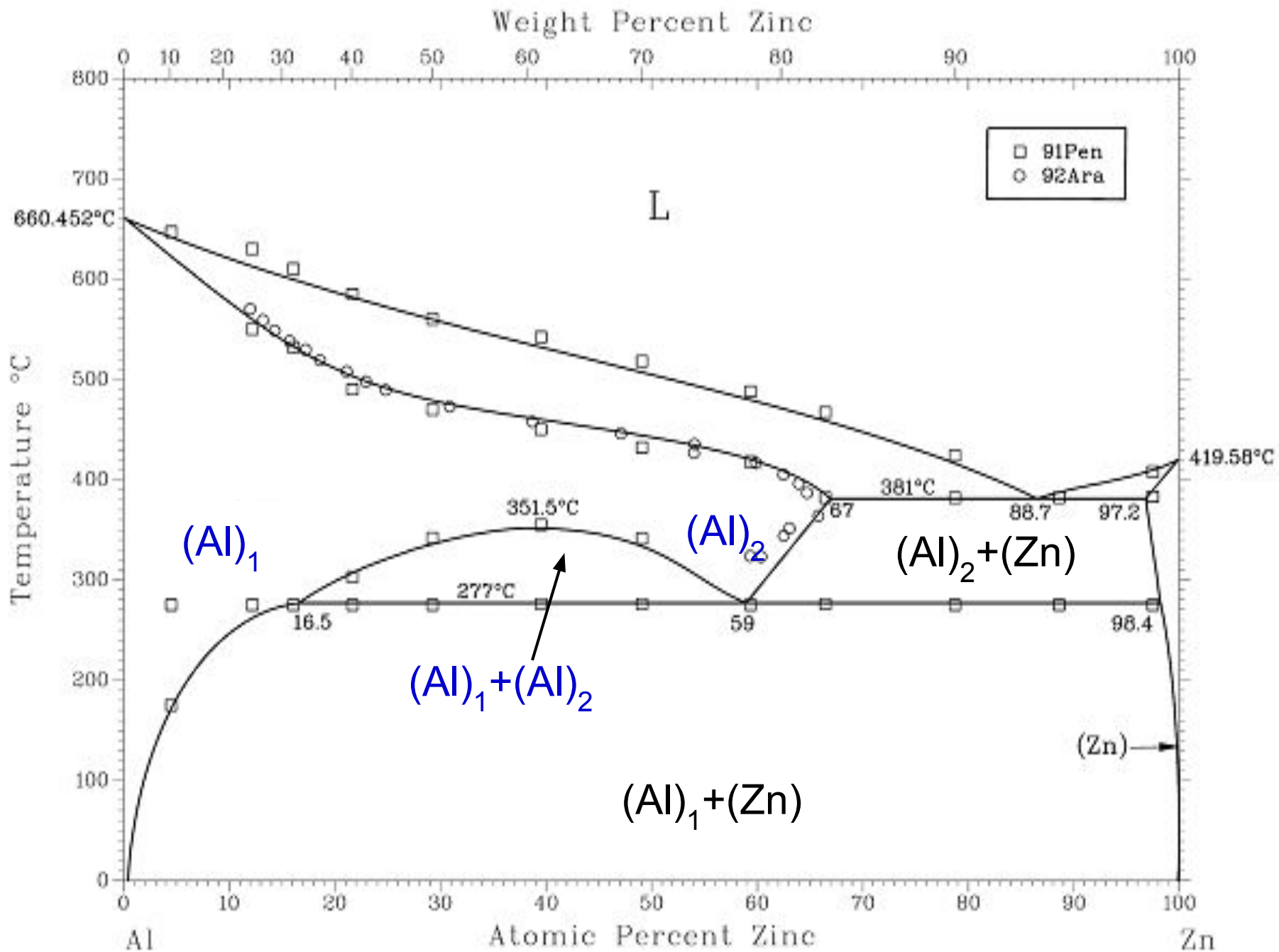
За) Однофазные области не могут иметь общей протяженной границы и всегда разделены, как минимум, одной двухфазной областью.



3б) При изменении температуры двухфазная область может закончиться:

- в критической точке;
- при  $T = 0 \text{ K}$ ;
- на горизонтали 3-х фазного равновесия.



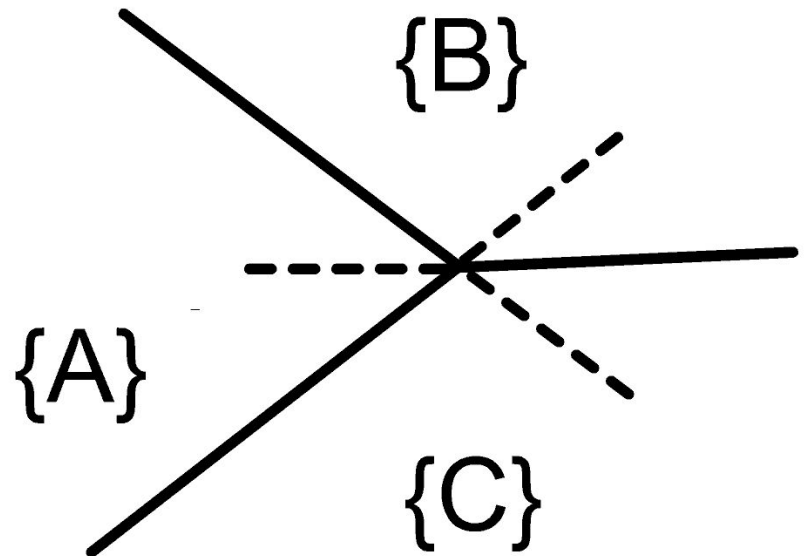


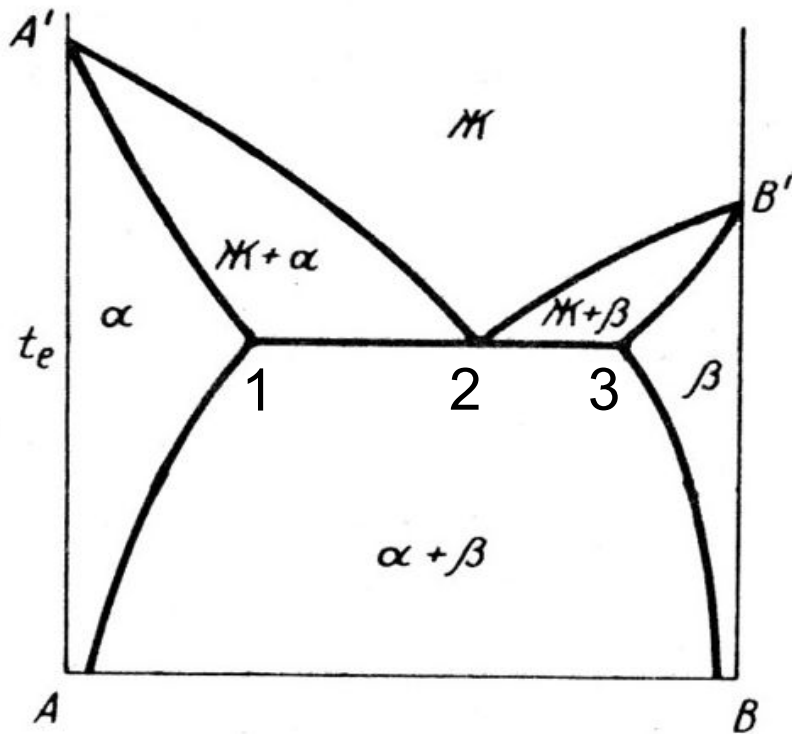


#### 4) Правило тройных стыков:

Пусть на двумерной диаграмме фазовых равновесий или на двумерном сечении диаграммы имеется точка стыка трех граничных линий. Если не менее двух из этих линий допускают метастабильное продолжение за точку стыка, то продолжение каждой из трех линий должно лежать в фазовой области, границами которой являются две другие линии [1].

[1] В.Е. Антонов, *УФН* **184** (2013) 417

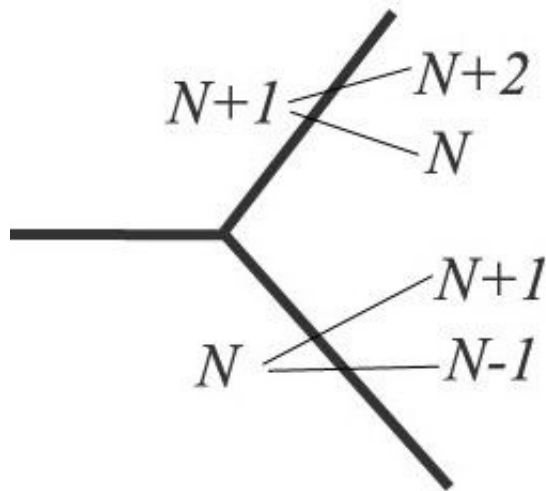




**На  $T$ - $x$  диаграммах бинарных систем правило тройных стыков выполняется всегда.**

Горизонталь любого инвариантного равновесия ( $f = 0$ ) нельзя продолжить, так как ее концы закреплены на составах фаз, не допускающих изменения. Однако две другие линии всегда имеют метастабильное продолжение.

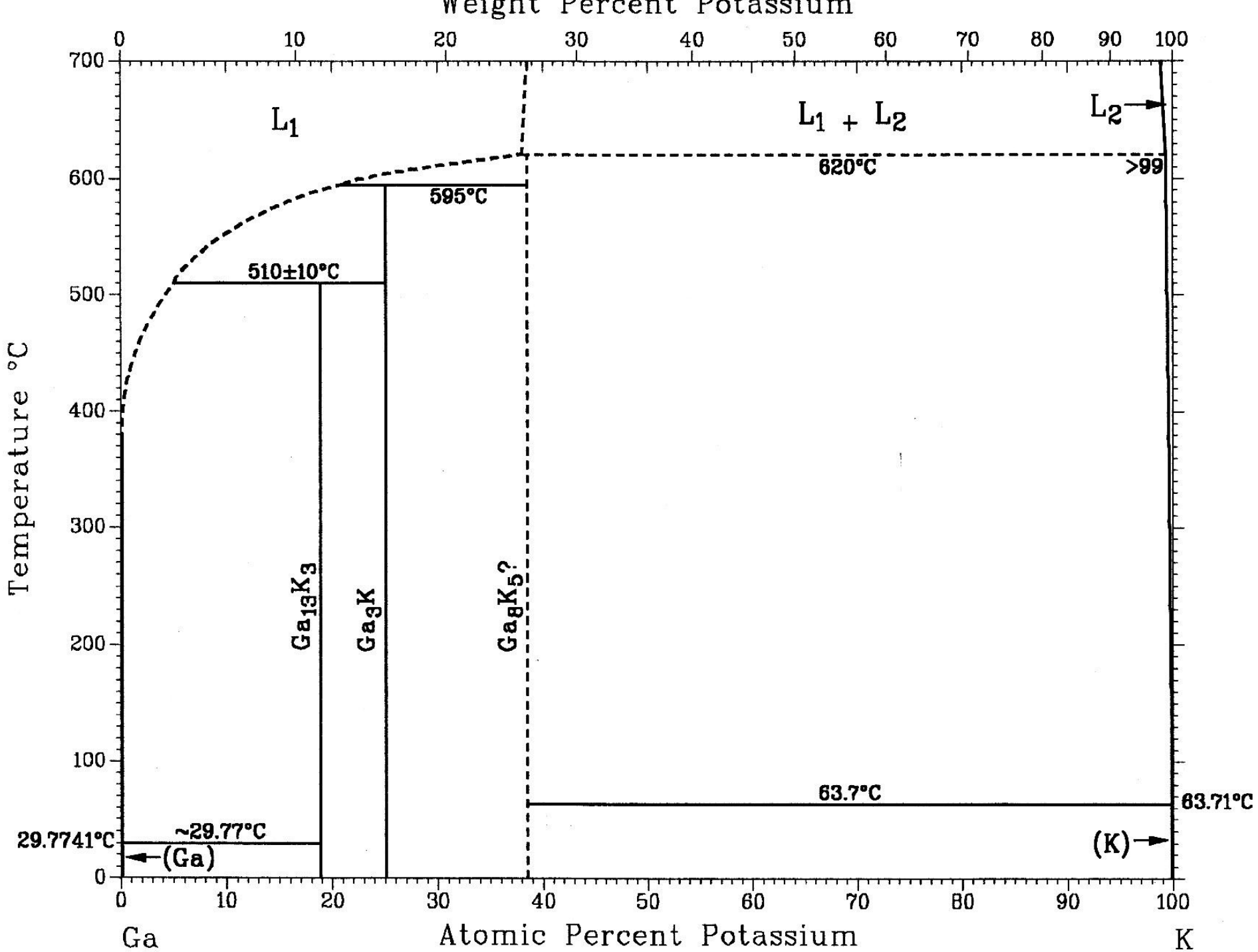
Тройная точка правилом Райнза запрещена, хотя и является одним из главных элементов  $T-P$  диаграмм однокомпонентных систем и  $T-x$  диаграмм двухкомпонентных систем.

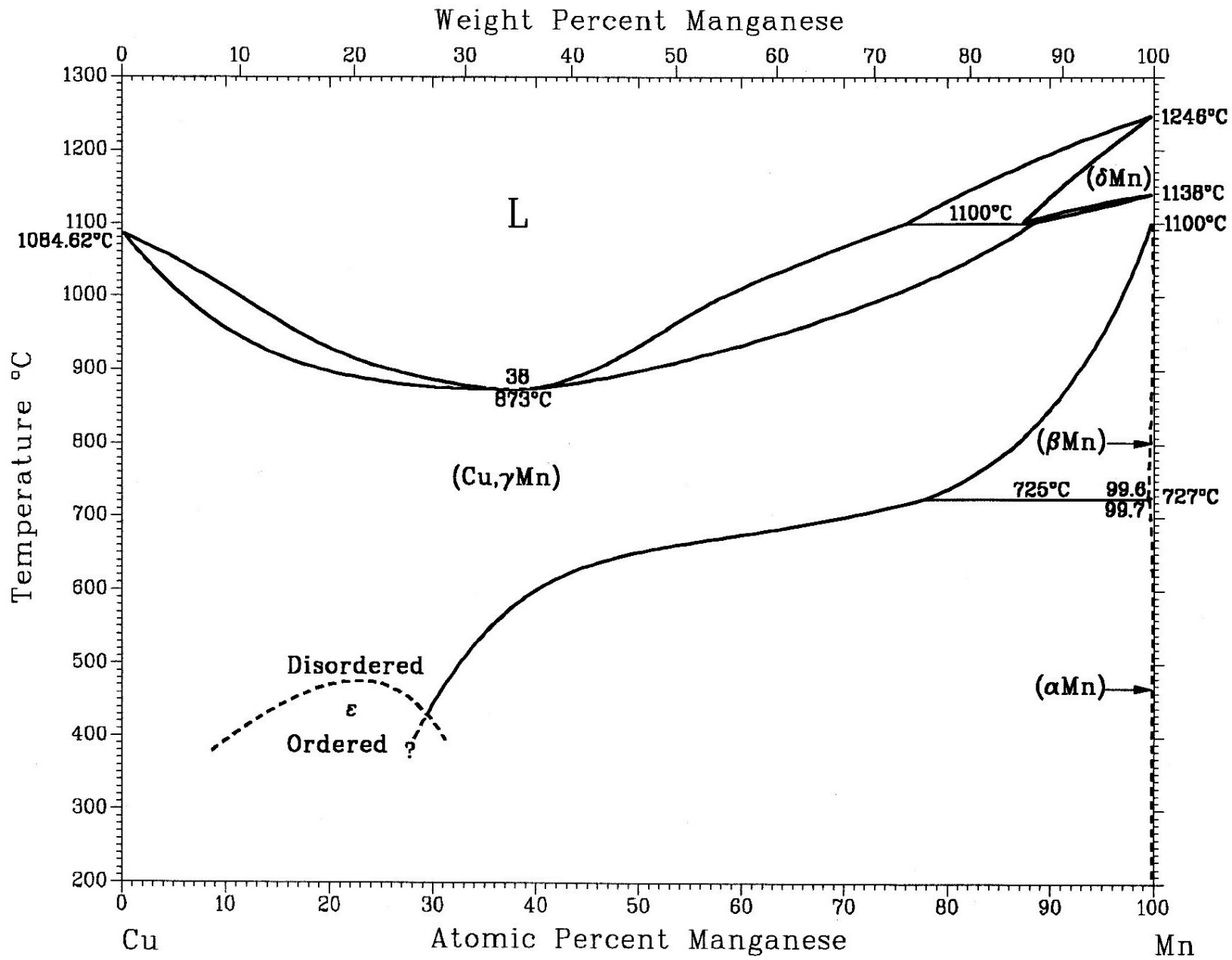


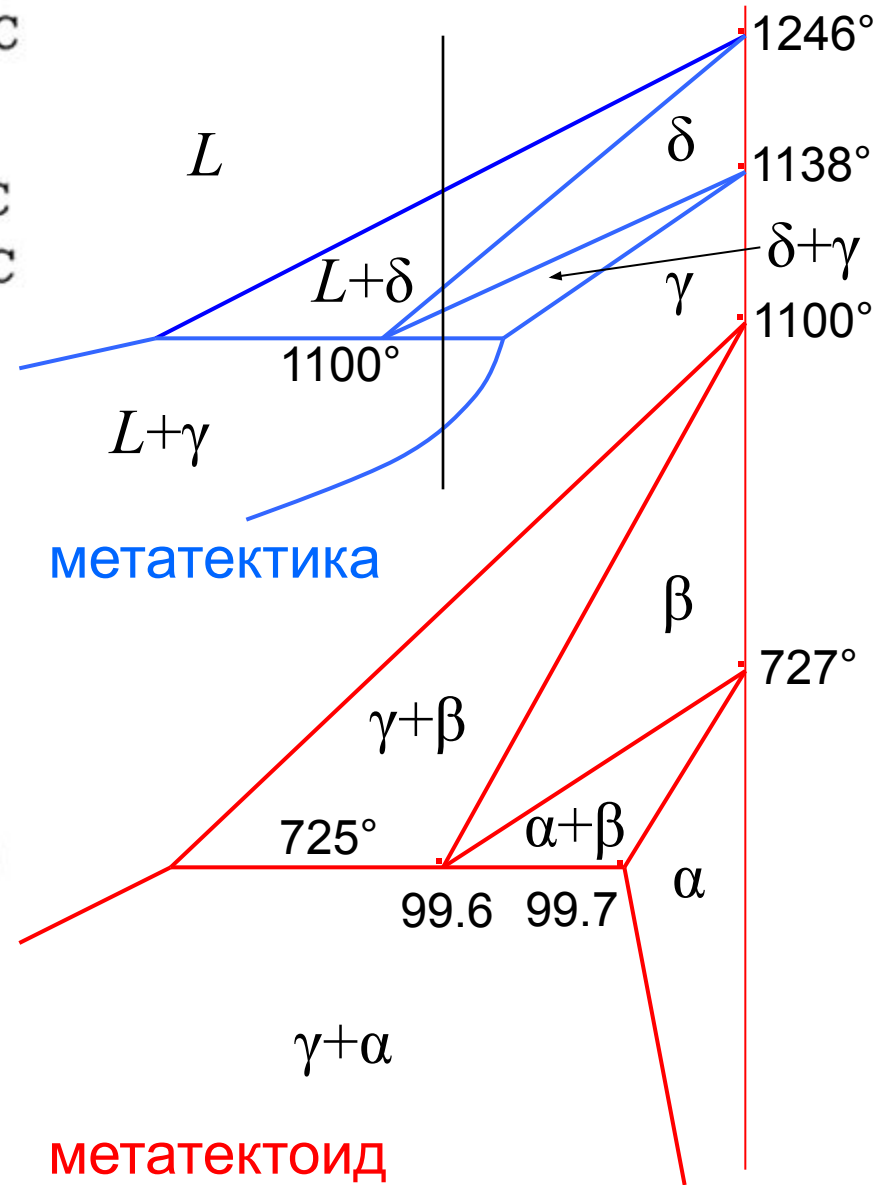
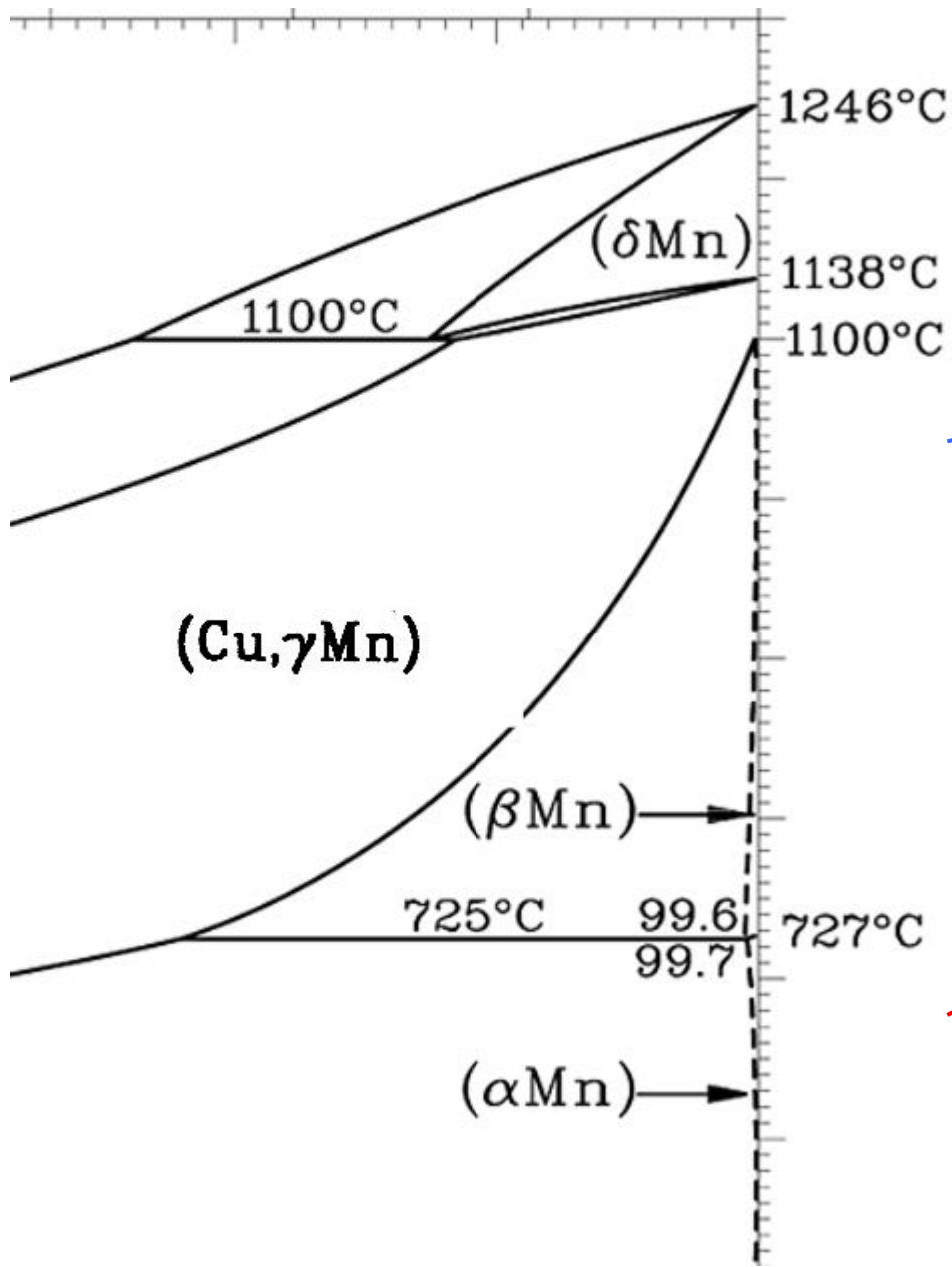
Несовместные условия

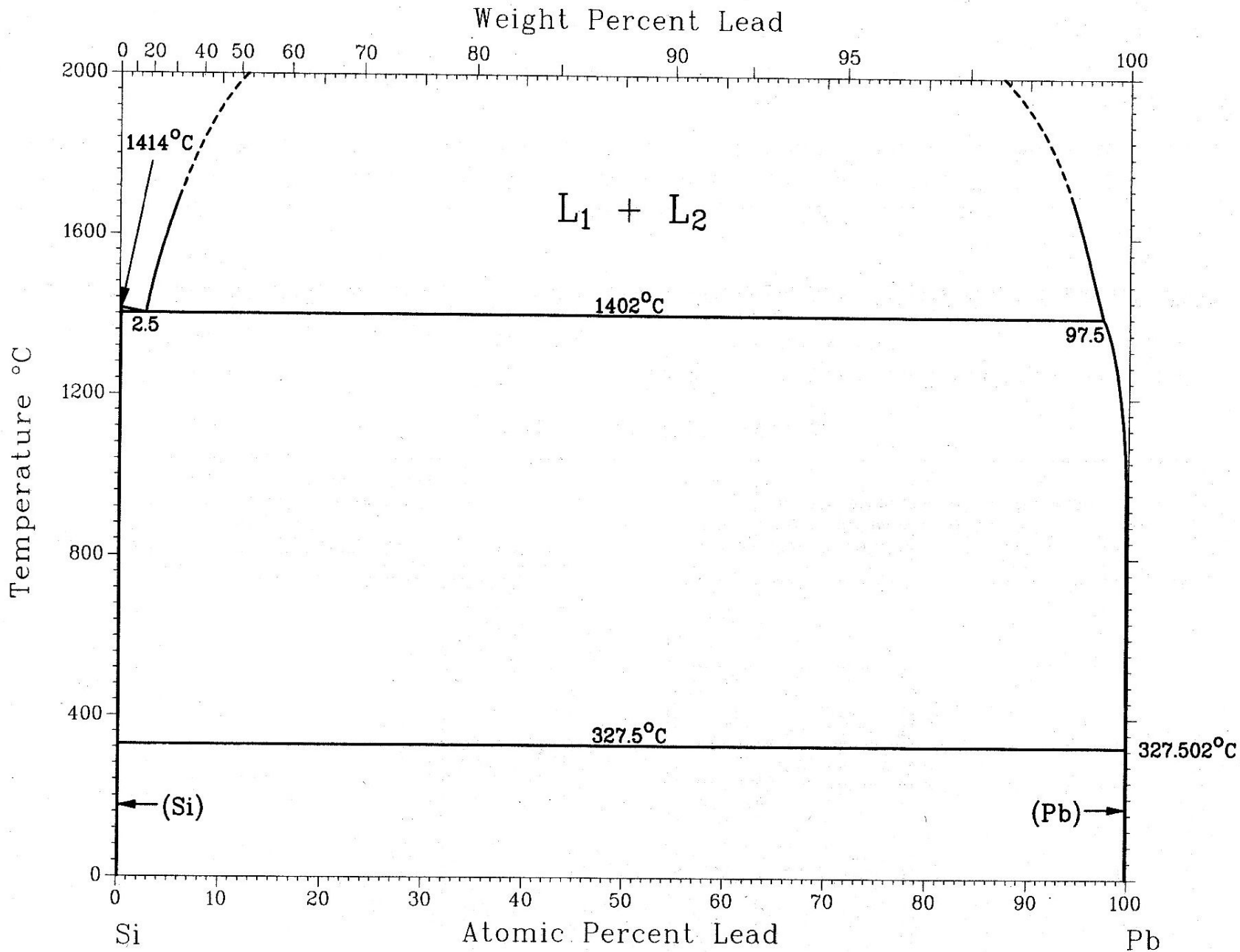
Это показывает, что, по крайней мере, для одной из трех пересекающихся граничных линий не выполняется условие Палатника

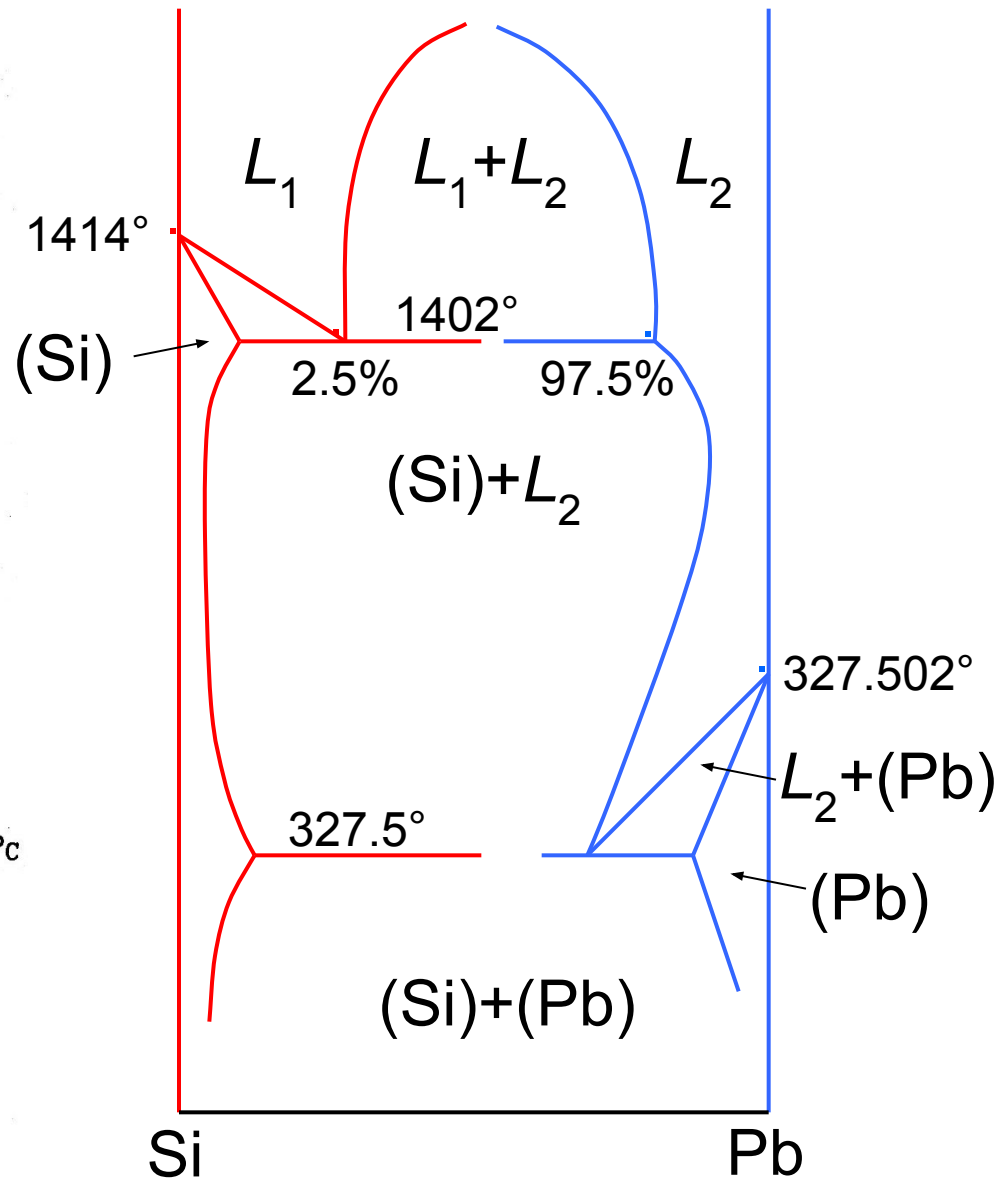
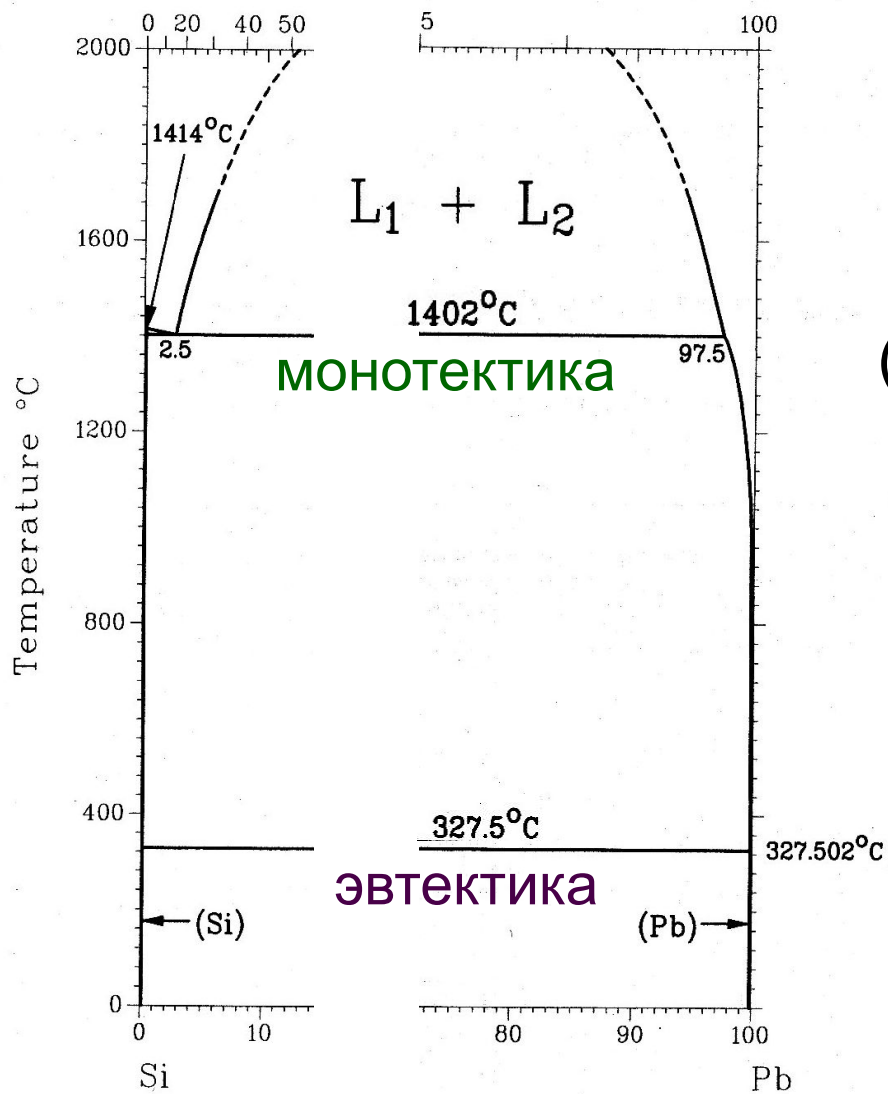
$$m_1^{(-)} = m_2^{(-)} = \boxtimes = m_{D-}^{(-)} = m_1^{(+)} = m_2^{(+)} = \boxtimes = m_{D+}^{(+)} = 0$$



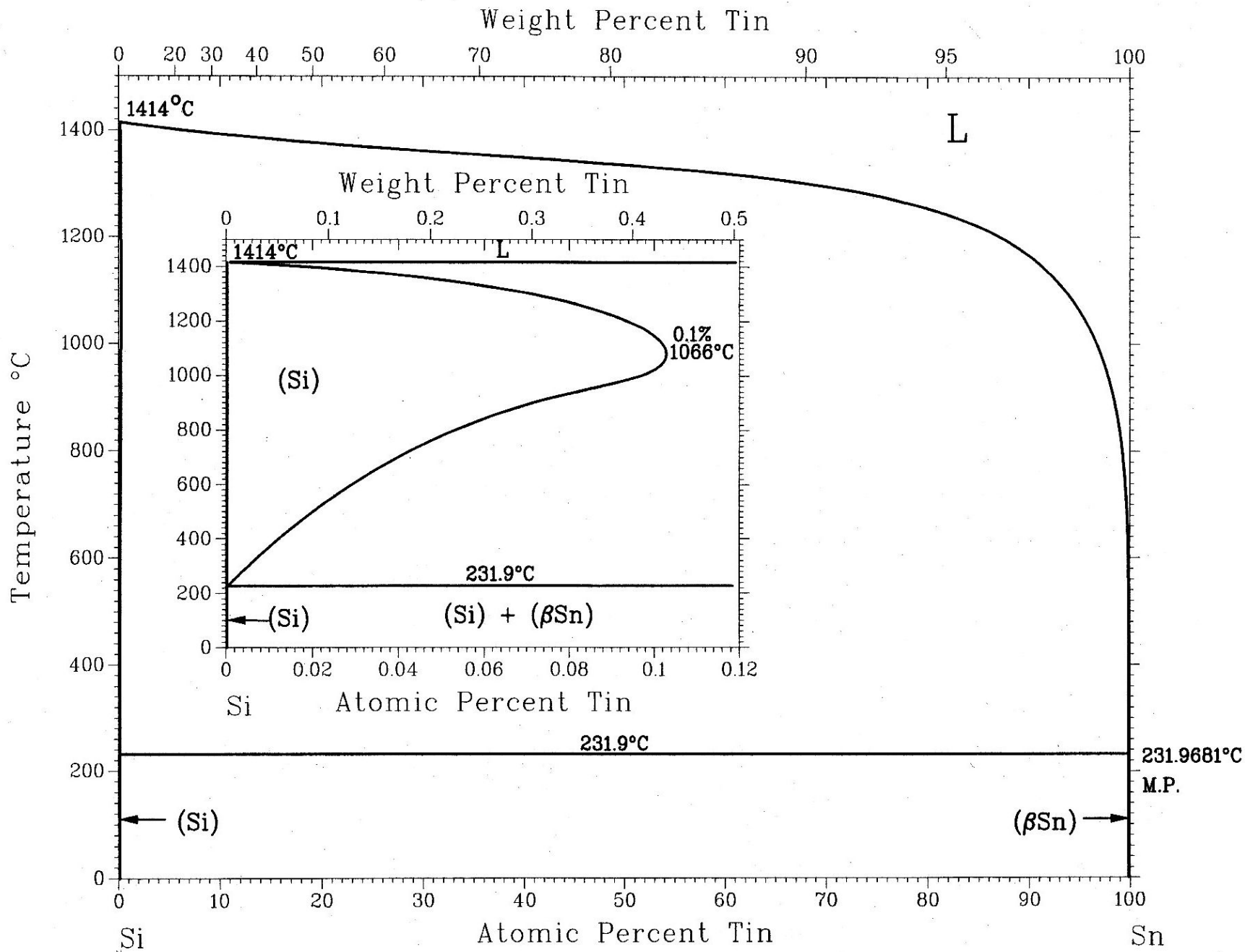


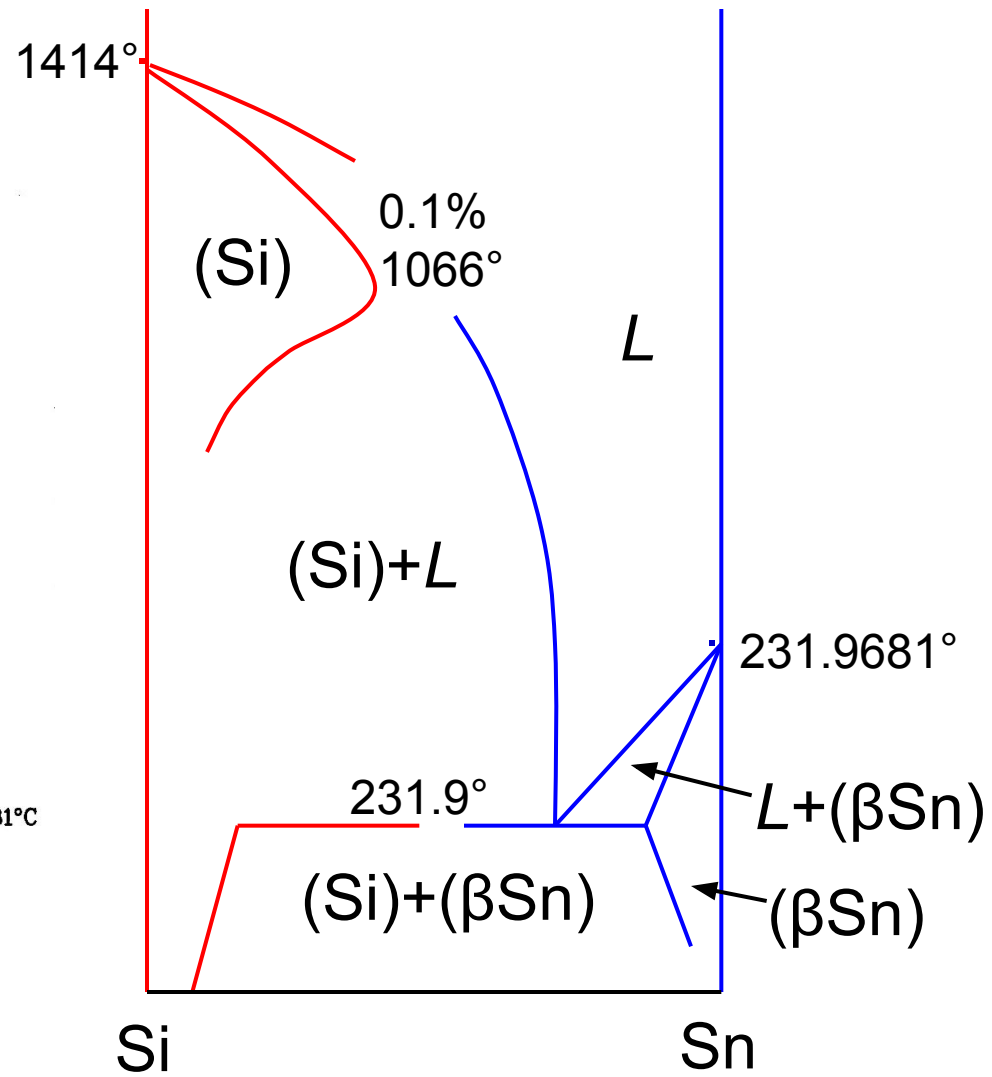
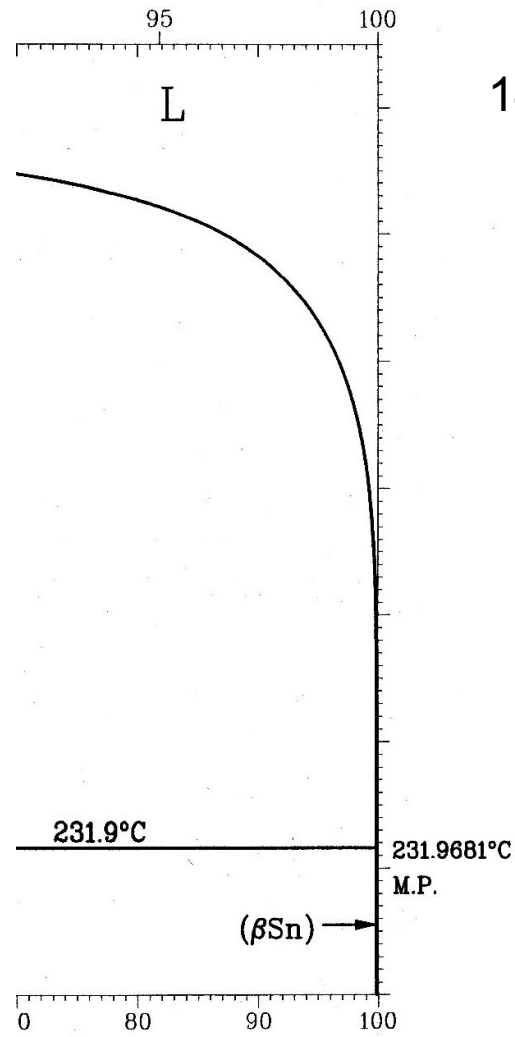
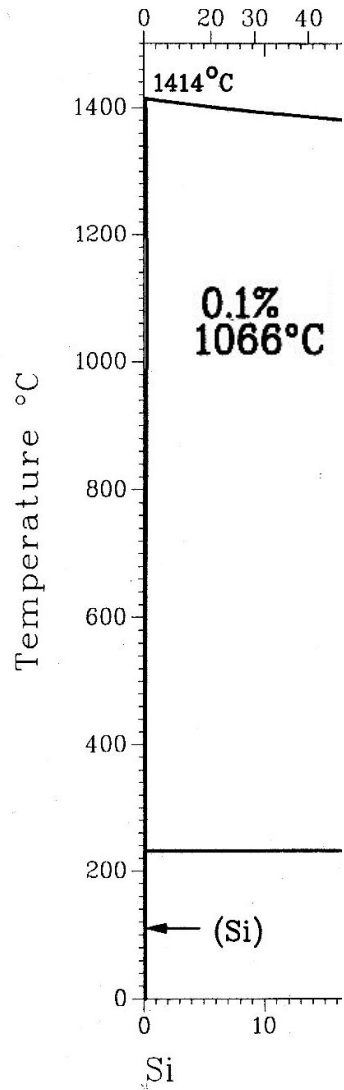




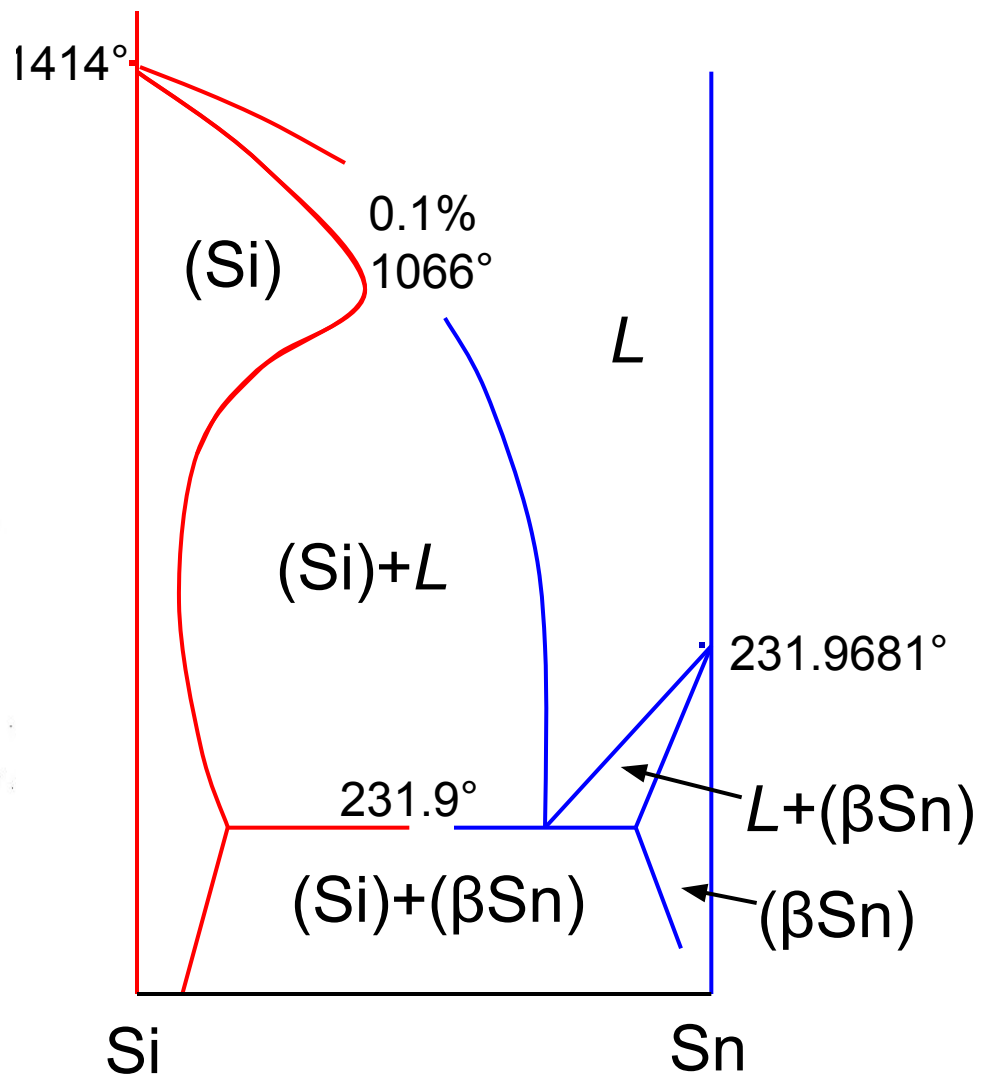
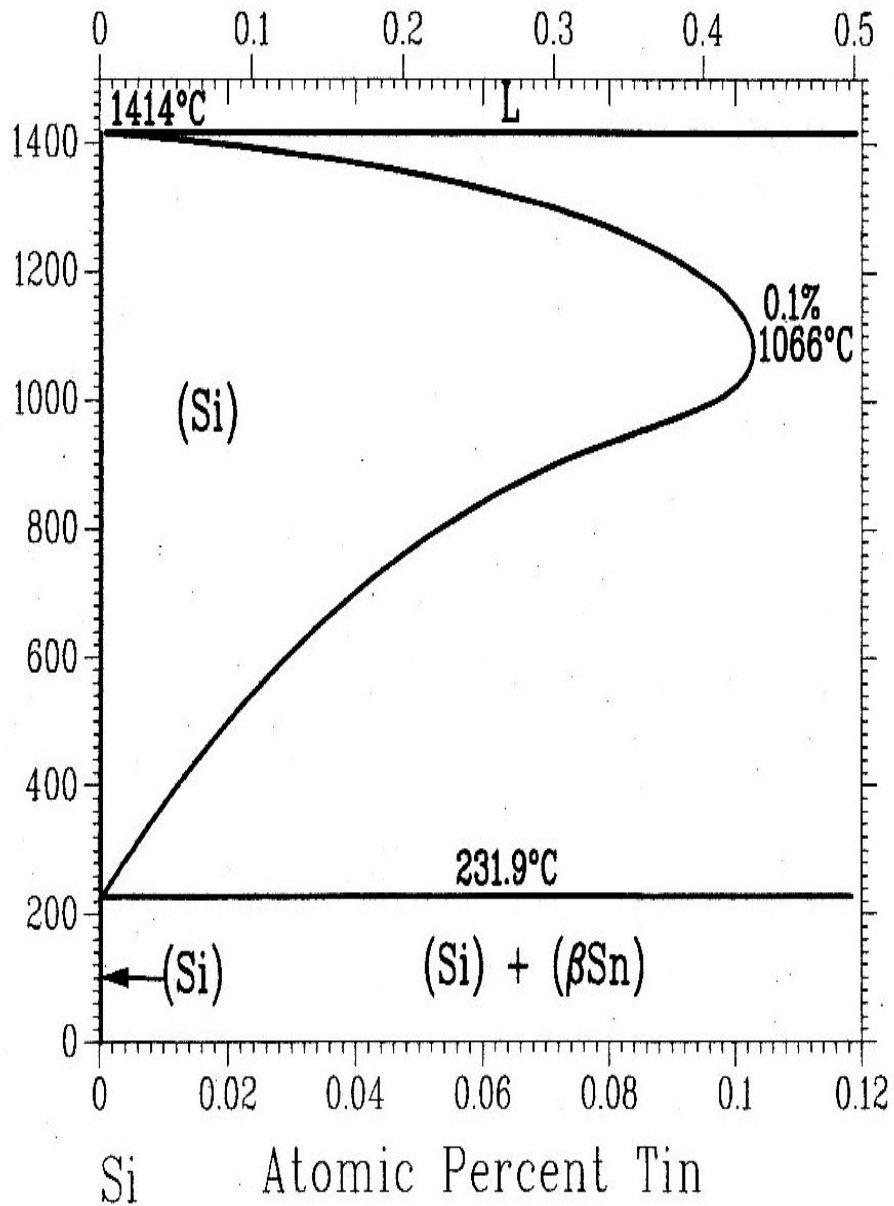




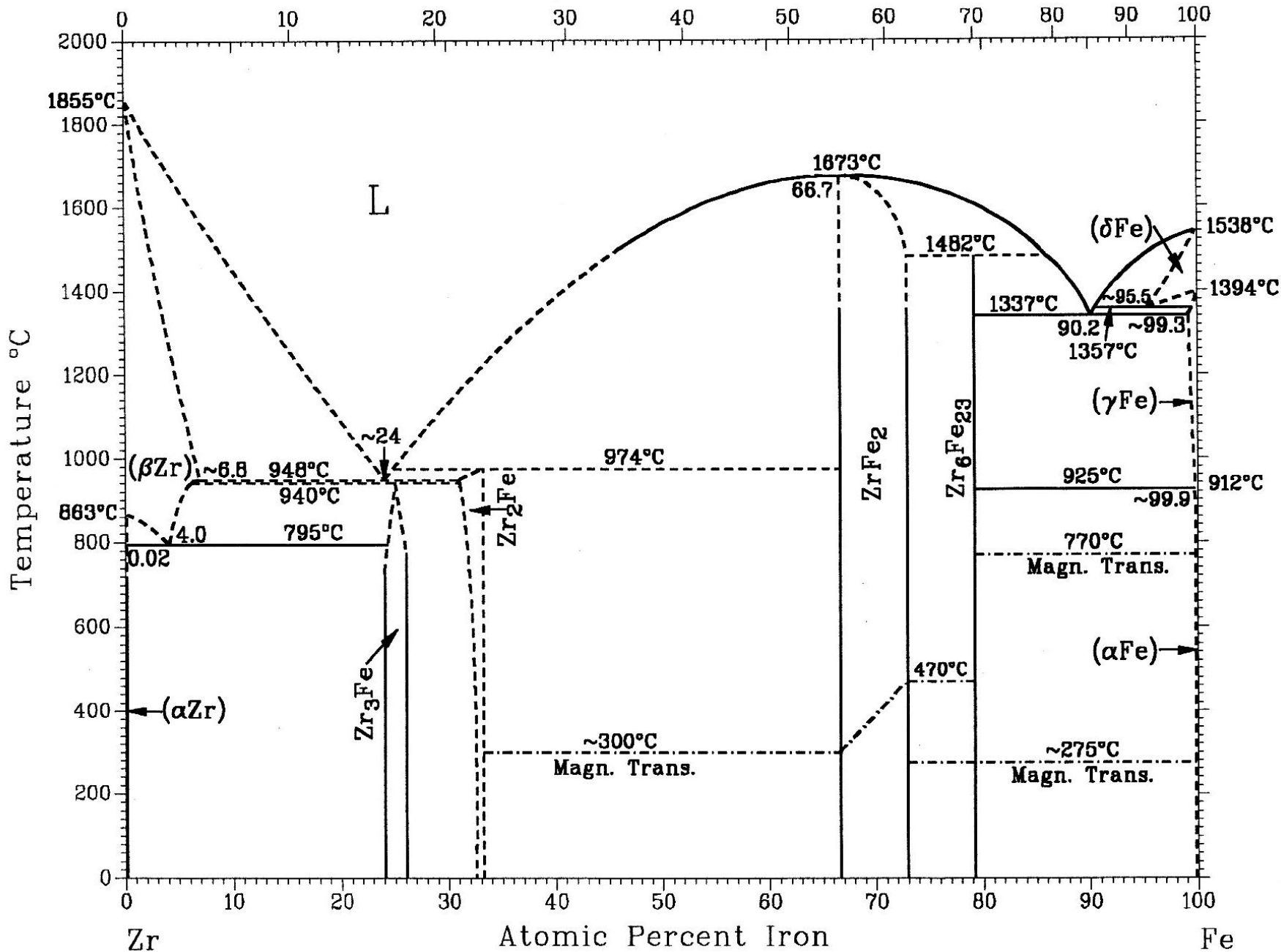


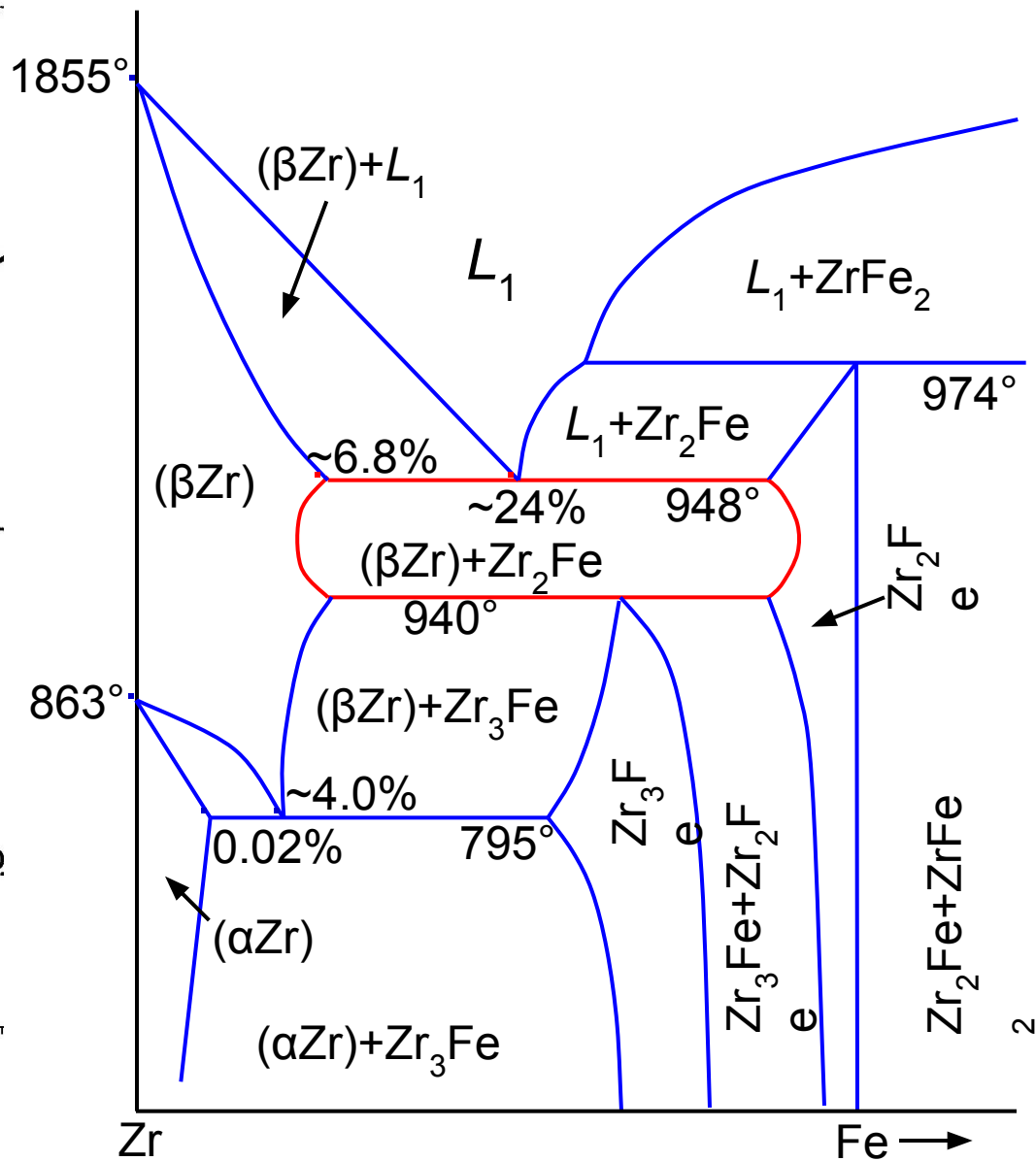
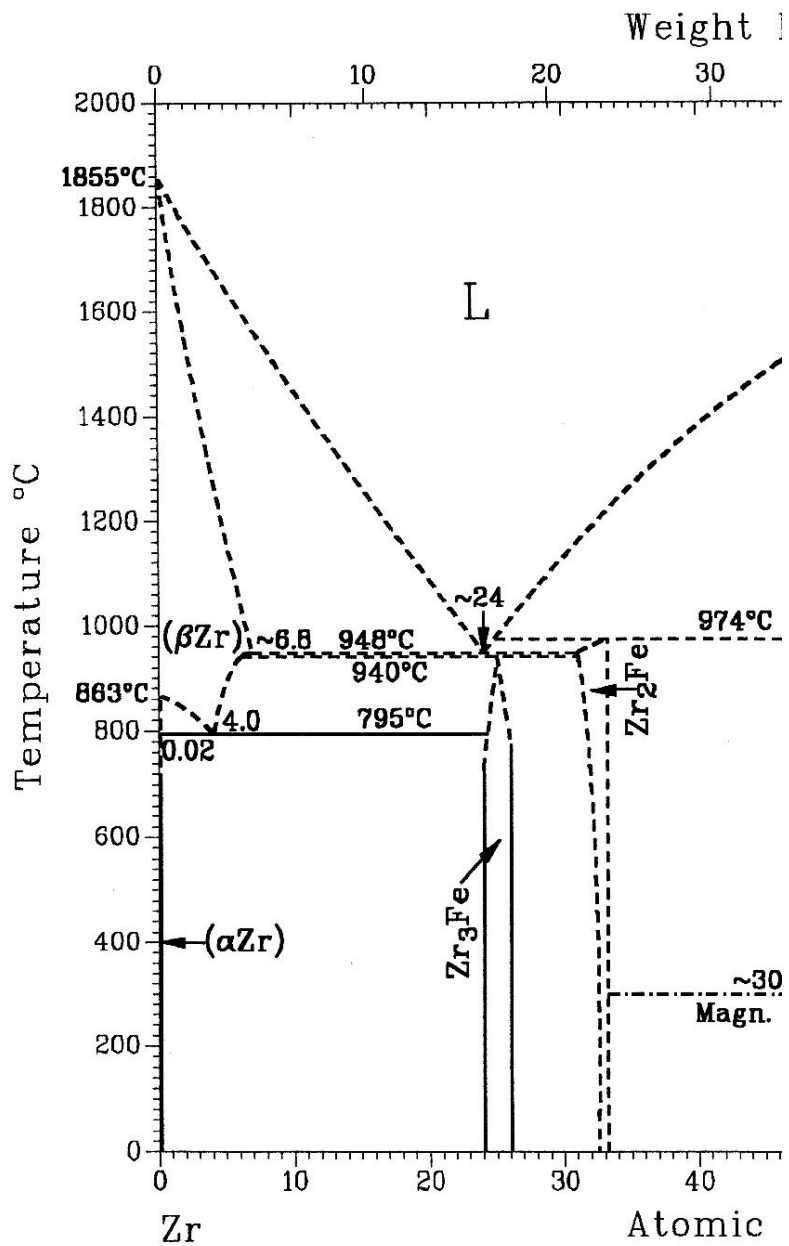


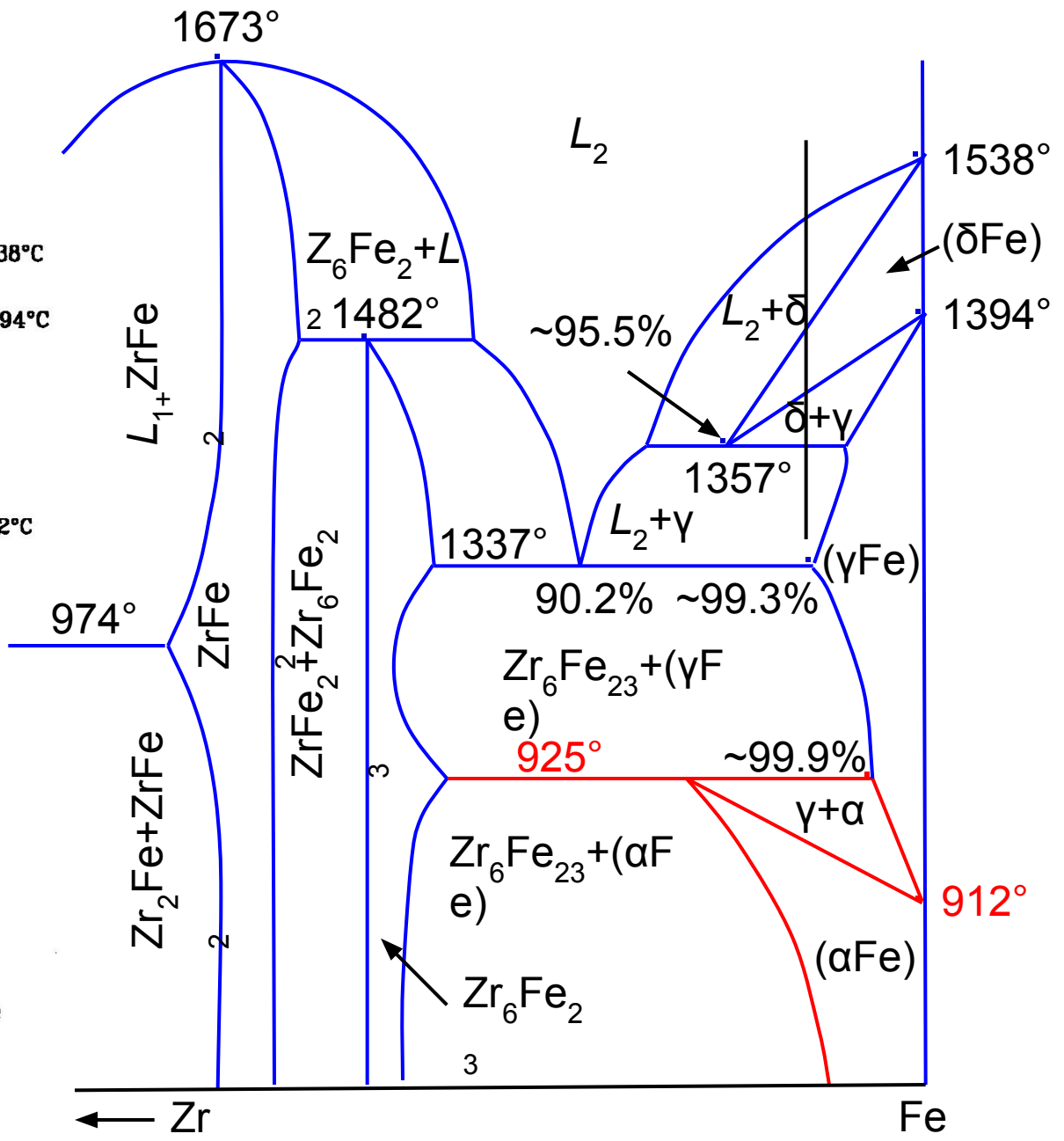
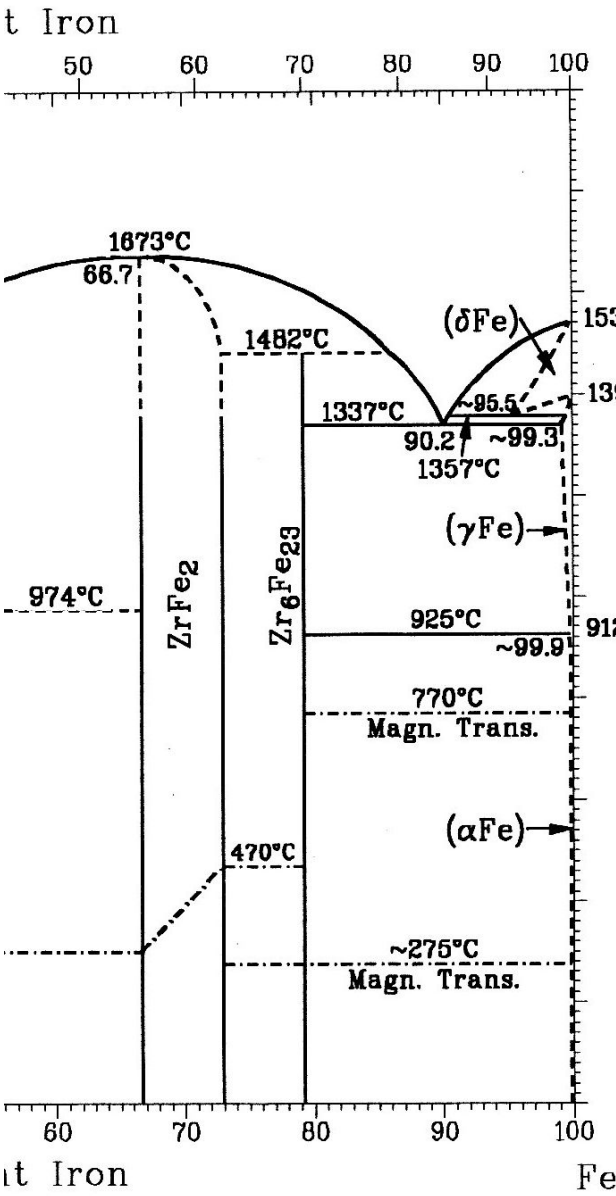
# Weight Percent Tin

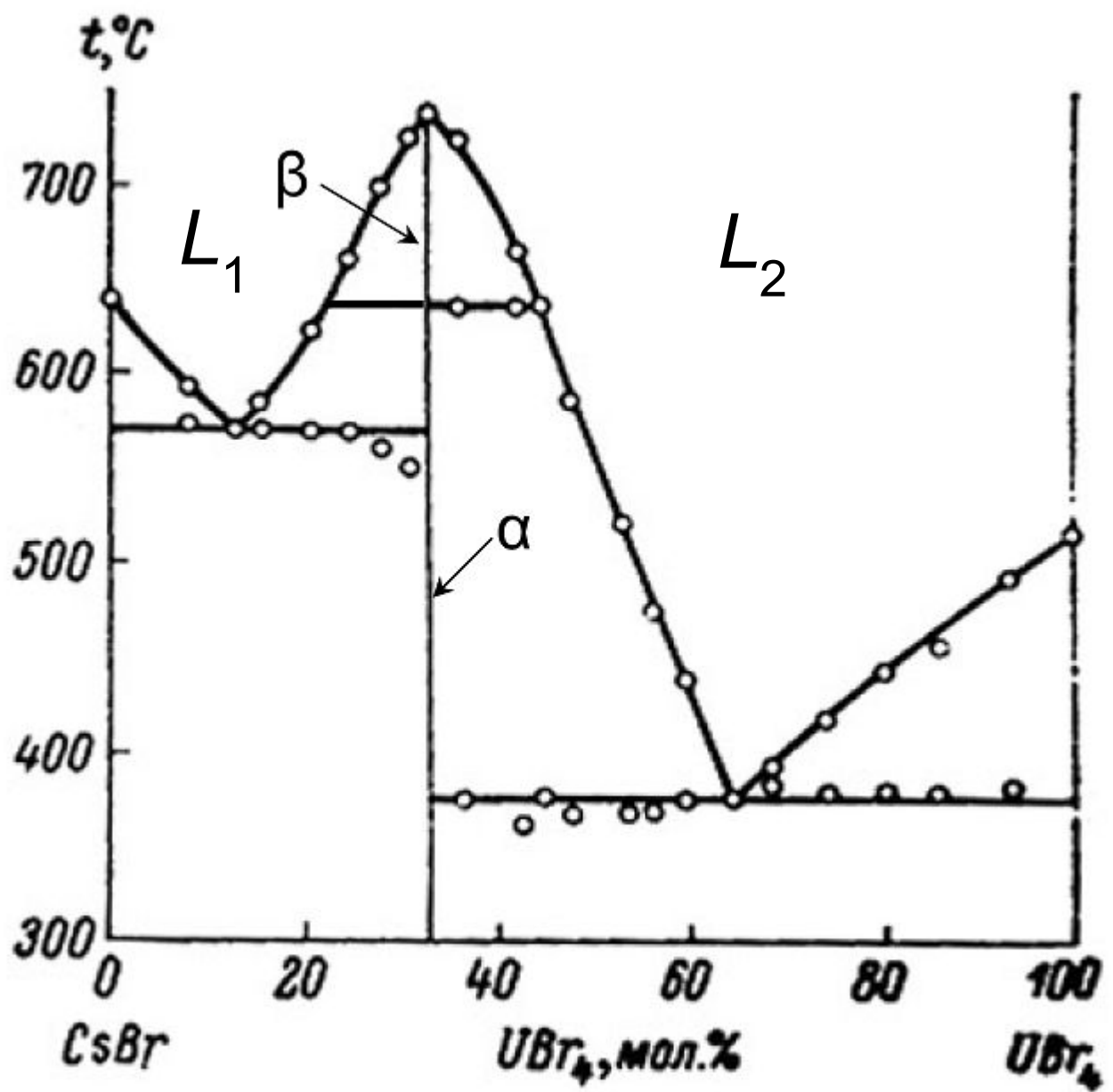


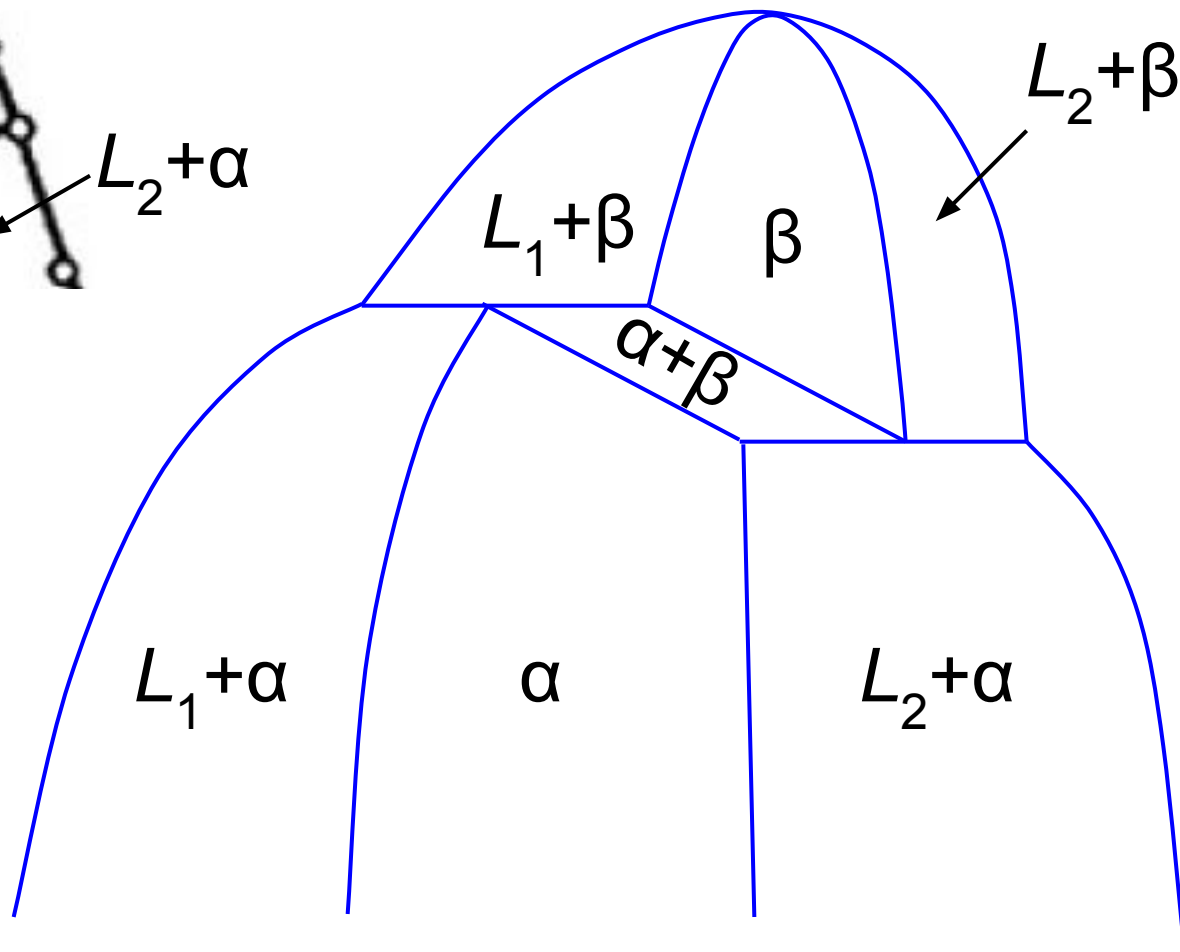
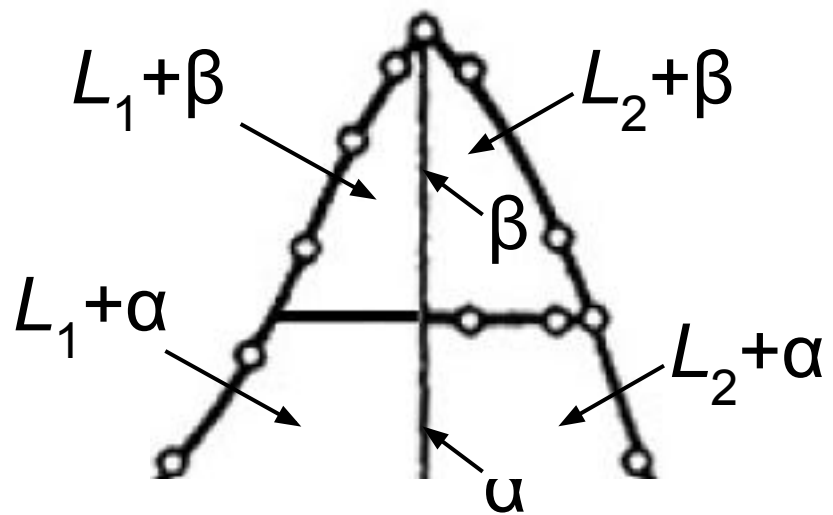
# Weight Percent Iron



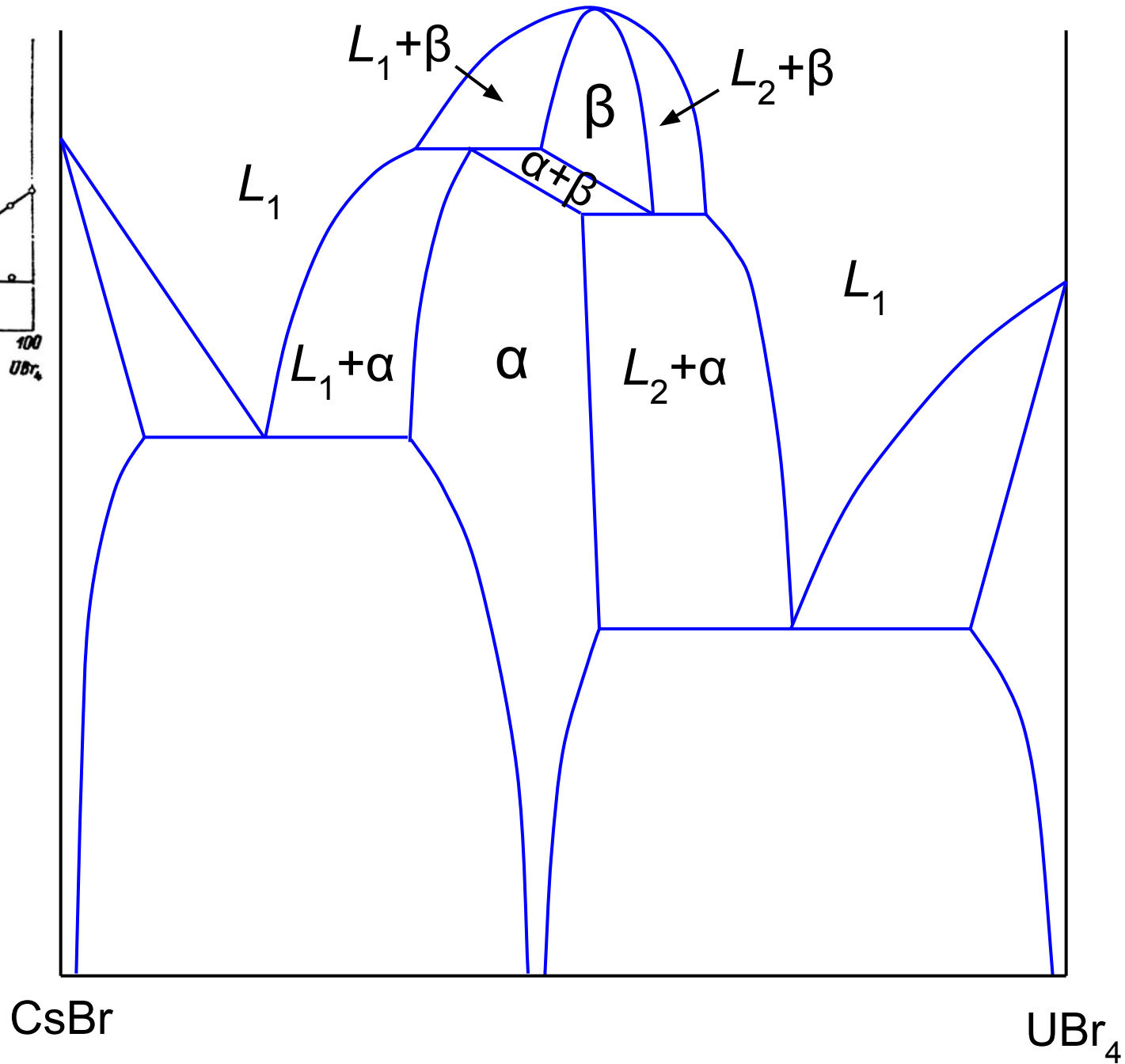
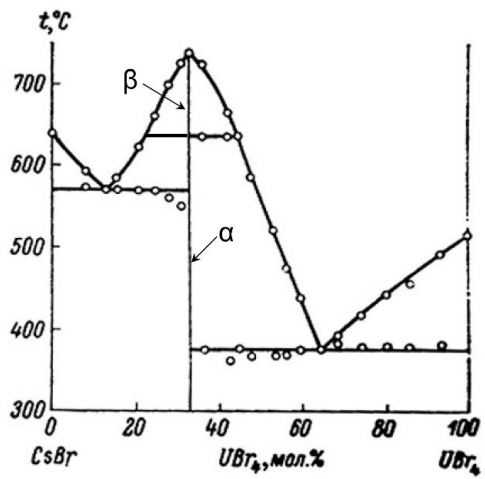




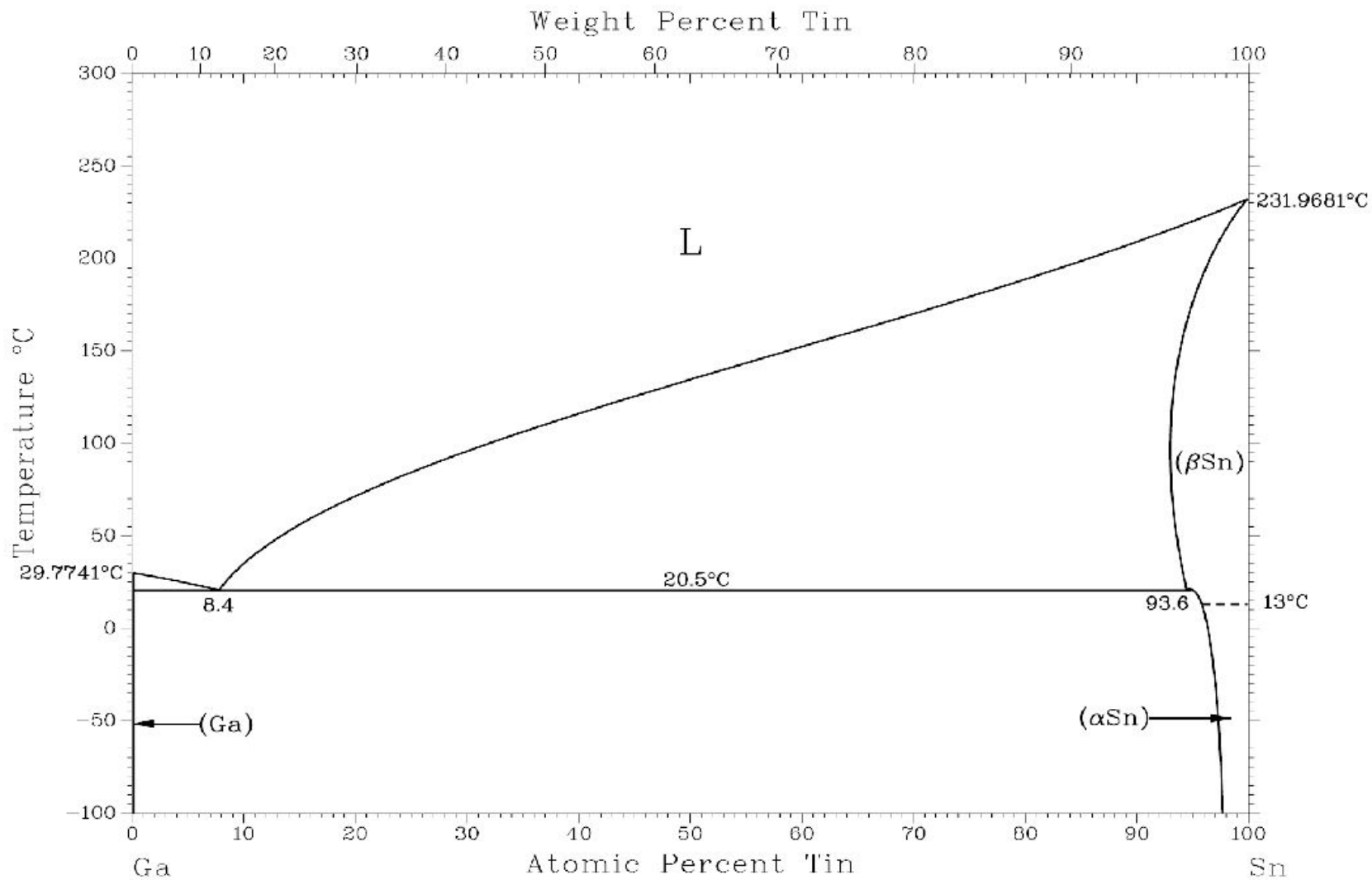


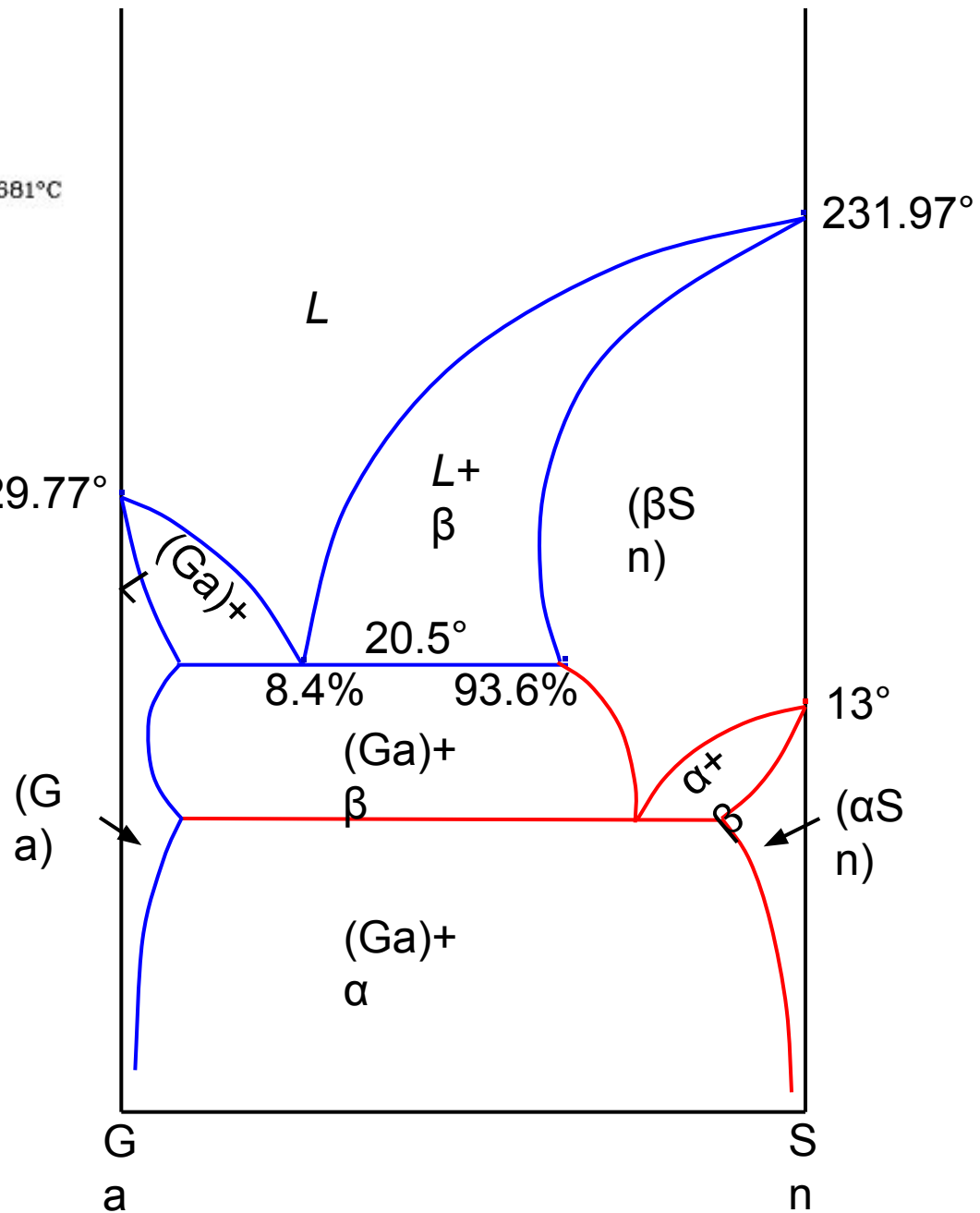
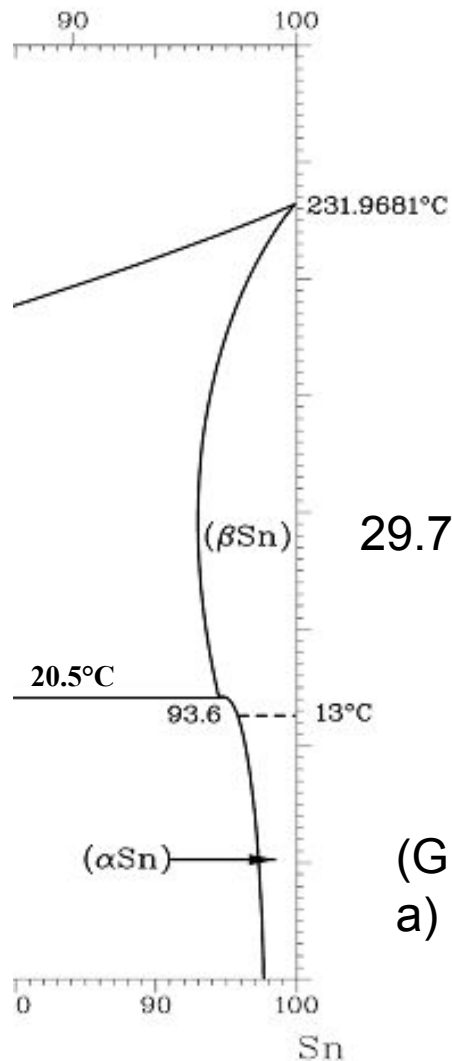
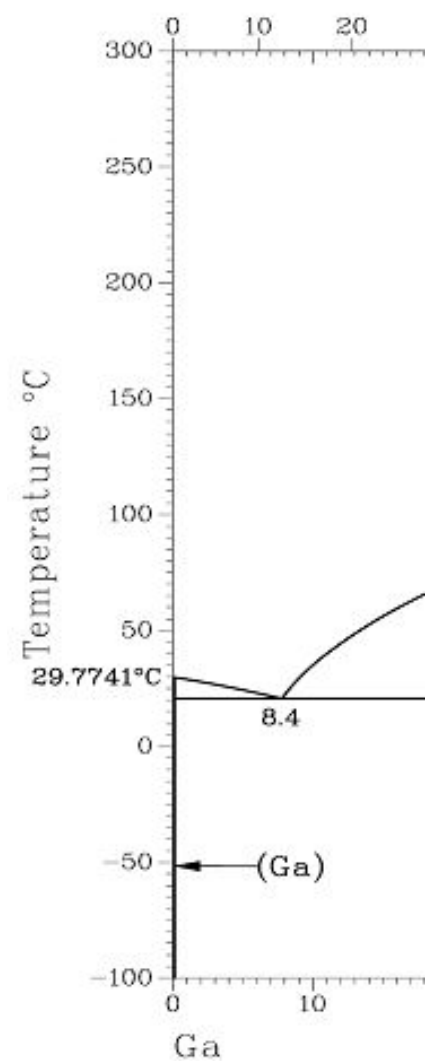


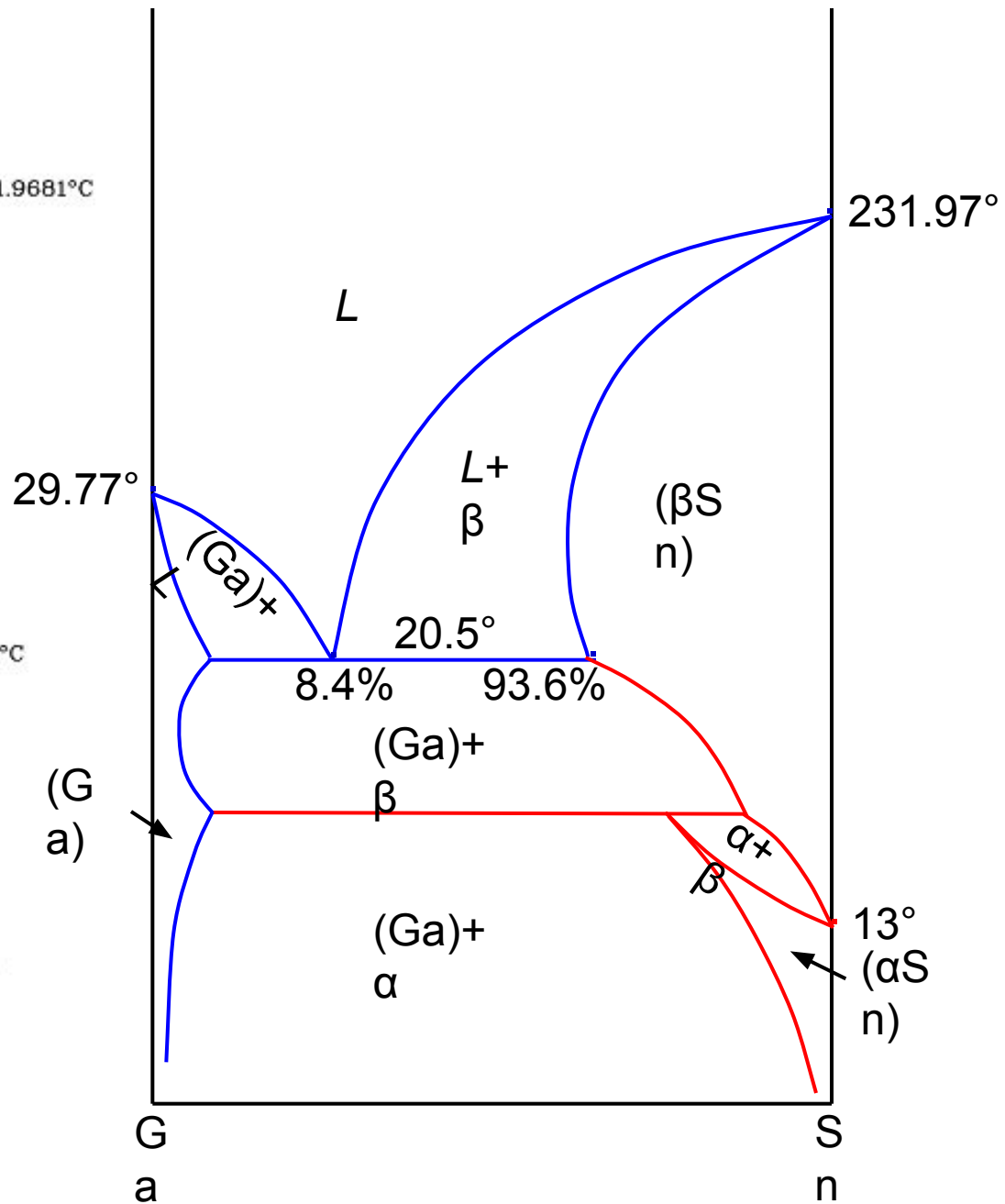
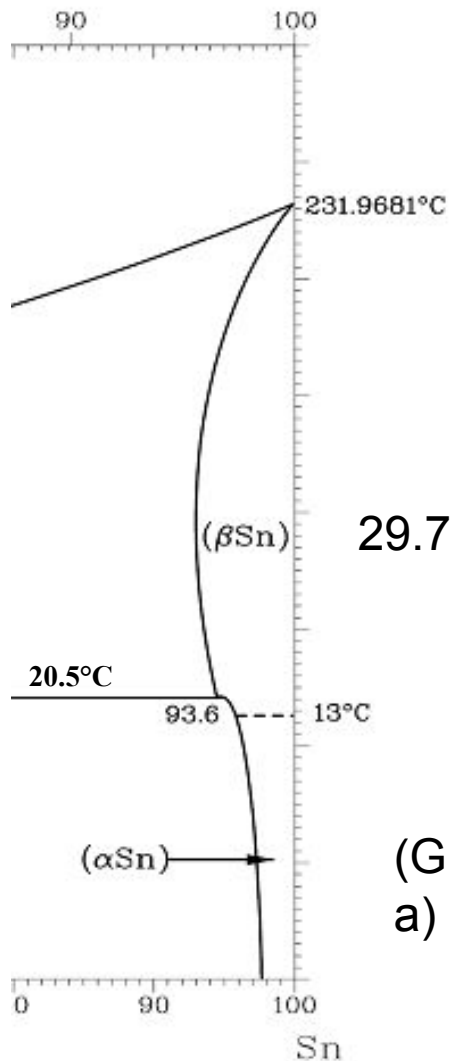
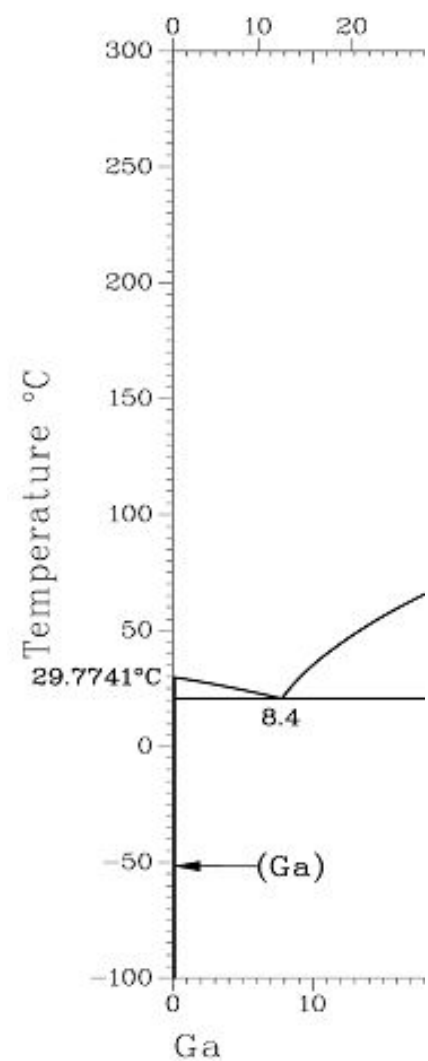




Assessed Ga-Sn phase diagram.







1) Горизонтали на  $T$ -х диаграмме соединяют составы 3-х и только 3-х фаз, находящихся в инвариантном равновесии.

2) Вблизи чистого компонента у двухфазной области, порождаемой фазовым переходом в этом компоненте при температуре  $T_0$ , обе границы направлены либо вверх, либо вниз от  $T_0$ .

3) **Правило фаз Райнза:** Фазовые составы областей, соприкасающихся вдоль линии на двумерном сечении фазовой диаграммы, отличаются на одну фазу, которая появляется или исчезает при пересечении линии.

3а) Однофазные области не могут иметь общей протяженной границы и всегда разделены, как минимум, одной двухфазной областью.

3б) При изменении температуры двухфазная область может закончиться *i)* в критической точке; *ii)* при  $T = 0$  К; *iii)* на горизонтали 3-х фазного равновесия.

4) **Правило тройных стыков:** Пусть на двумерной диаграмме фазовых равновесий или на двумерном сечении диаграммы имеется точка стыка трех граничных линий. Если не менее двух из этих линий допускают метастабильное продолжение за точку стыка, то продолжение каждой из трех линий должно лежать в фазовой области, границами которой являются две другие линии.