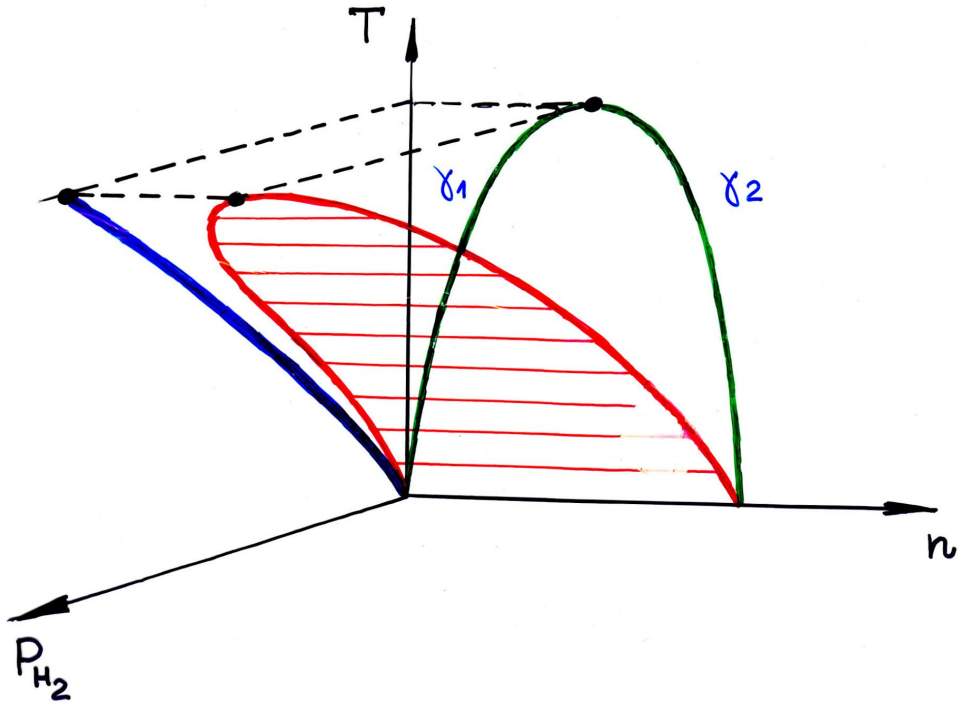


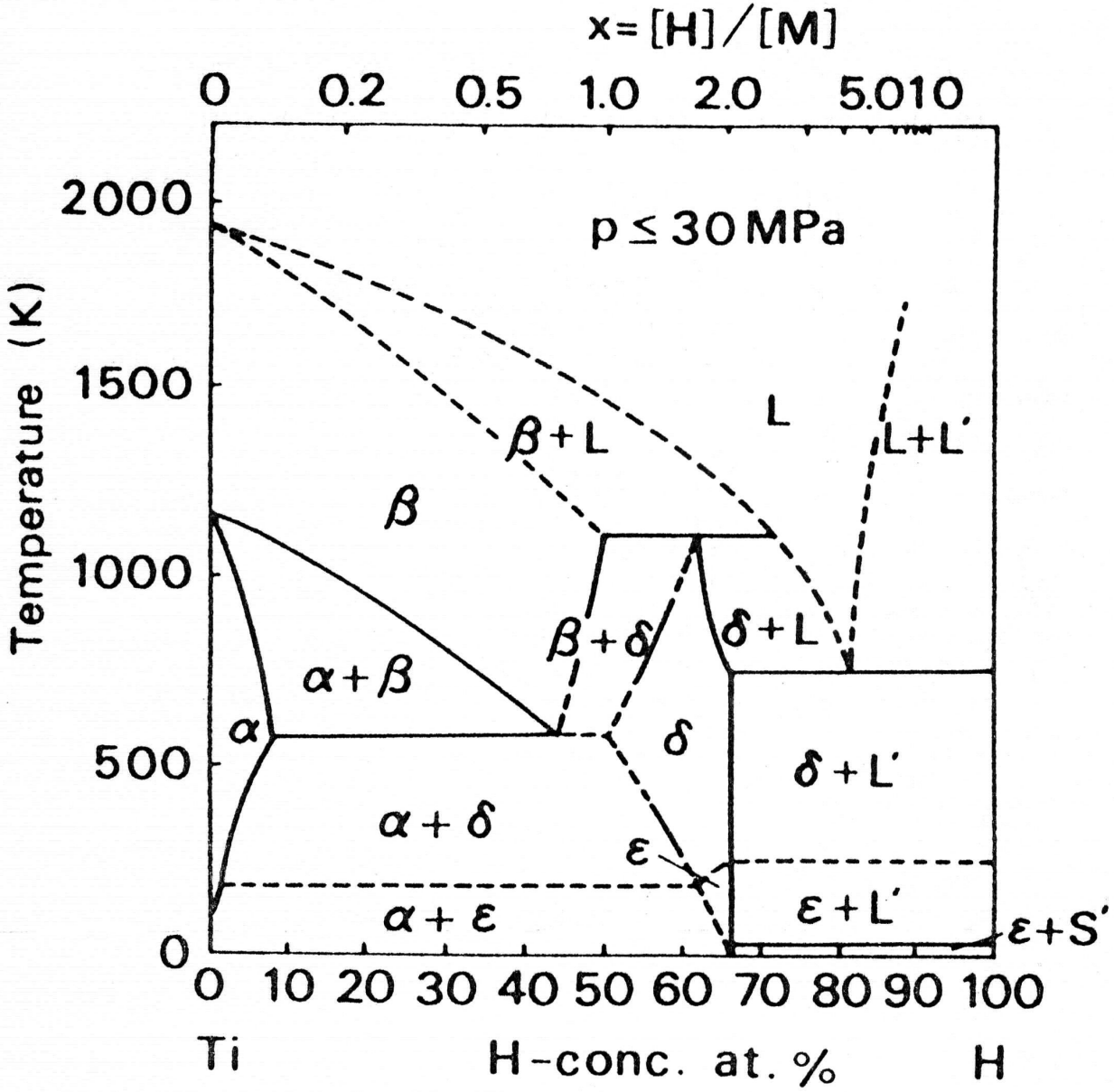
Phase rule: $c - f + 2 = m$

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

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

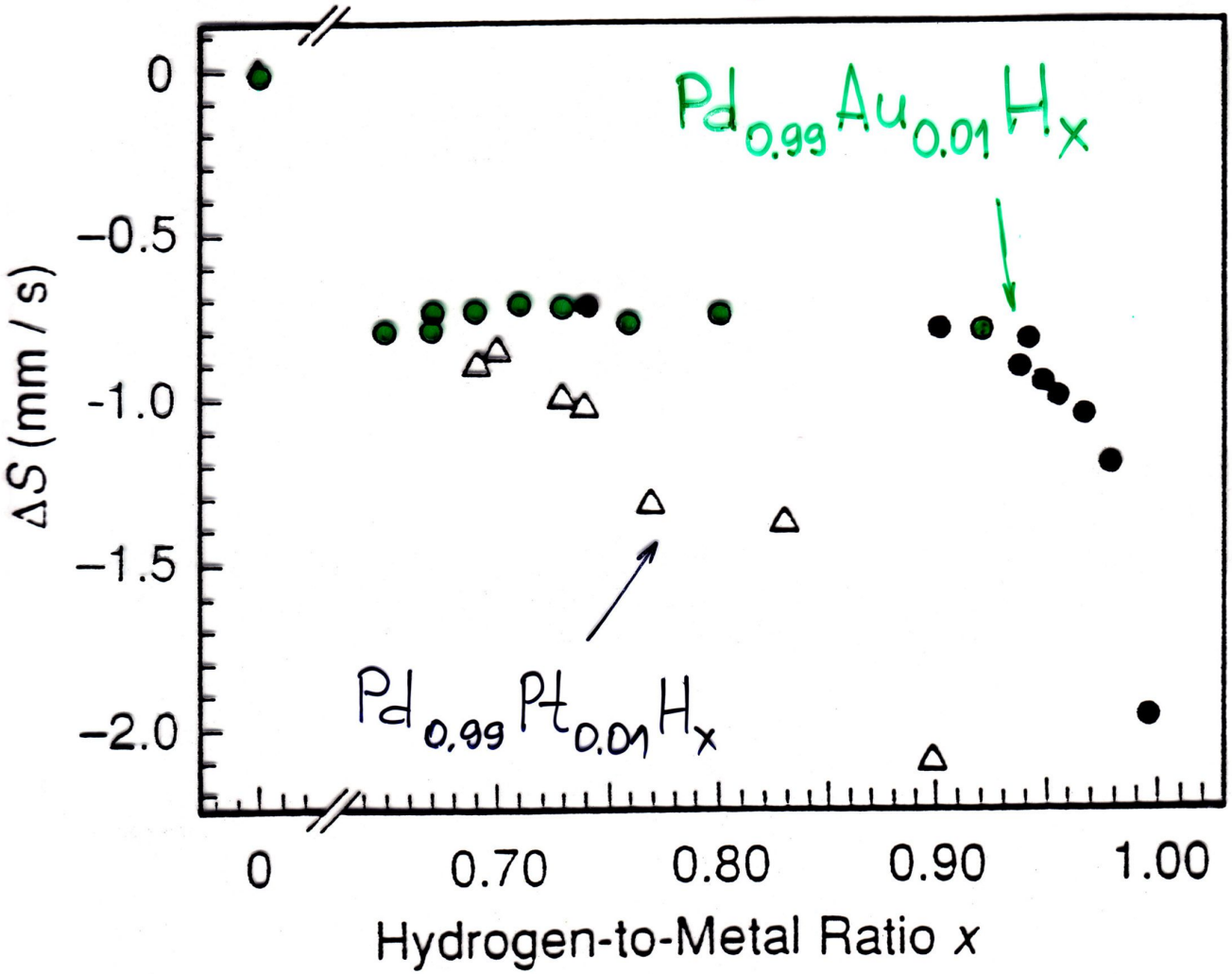
$MeH_n + H_2$ (gas): $\left.\begin{matrix} c=2 \\ f=2+1=3 \end{matrix}\right\} \Rightarrow \underline{m=1}$

Рис. 11

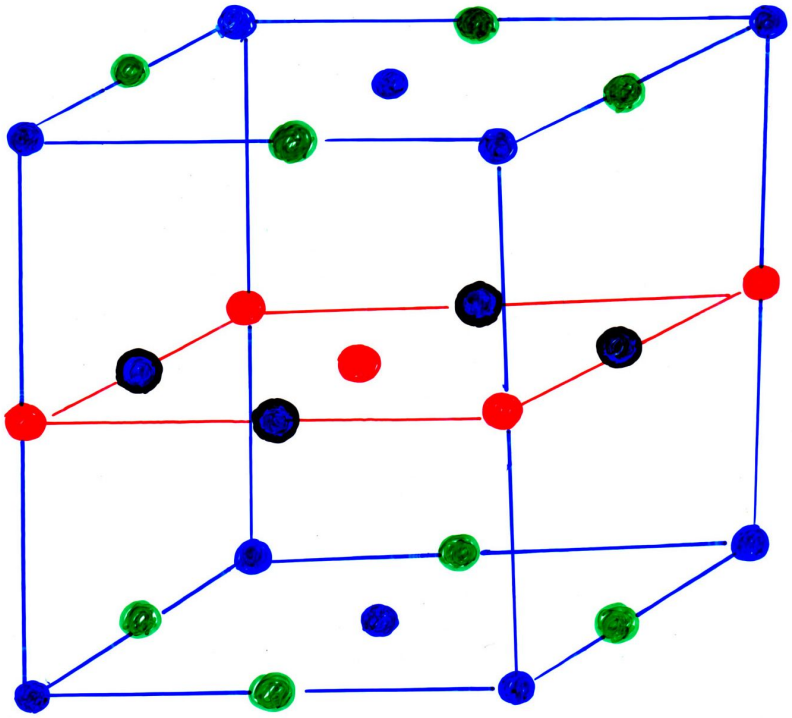

x=[H]/[M]
0
0.2
0.5
1.0
2.0
5.0
10
2000
1500
1000
500
0
Temperature (K)
p ≤ 30 MPa
L
β+L
L+L'
β
β+δ
δ+L
α+β
α
δ
δ+L'
α+δ
ε
α+ε
ε+L'
ε+S'
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Ti
H-conc. at. %
H

$Pd_{1-p}Au_pH_{NN}$ → $n_{NN} = (H/Me)_{NN} = (1-p)^6$

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



$Pd_{.5}Ag_{.5}H_{.5}$

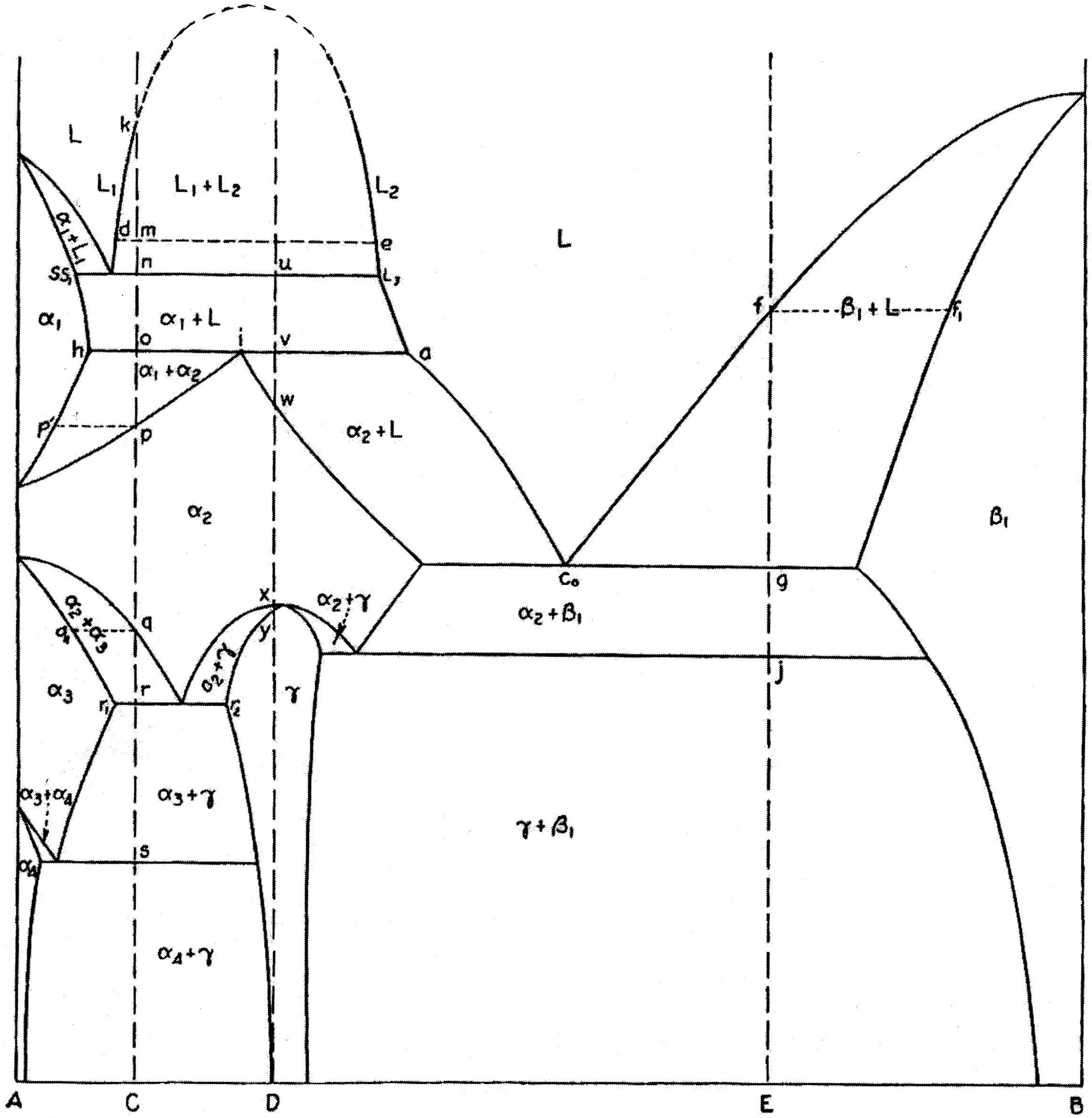


● - Ag

● - Pd

● - H

● - O-vacancies

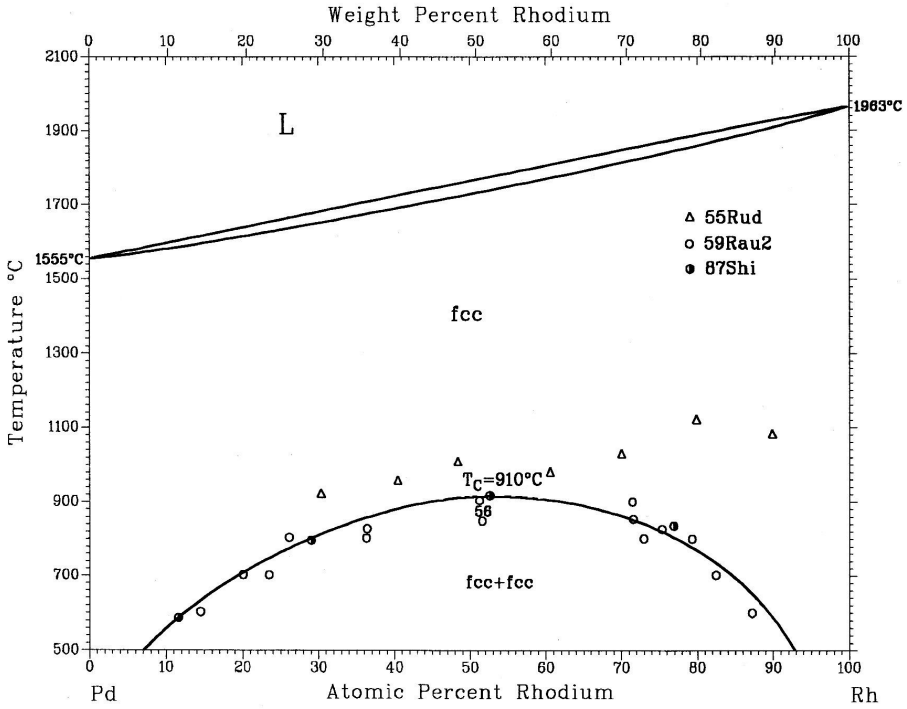

L
k
L₁
L₁ + L₂
L₂
α₁+L₁
d
m
e
SS₁
n
u
L₃
α₁
α₁ + L
h
o
i
v
a
α₁ + α₂
w
p'
p
α₂ + L
α₂
β₁ + L
f
f₁
β₁
c₀
g
α₂ + β₁
α₂+α₃
q
q₁
x
y
α₂ + γ
α₃
r
r₁
r₂
j
γ
α₃ + γ
α₃+α₄
s
α₄
γ + β₁
α₄ + γ
A
C
D
E
B

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

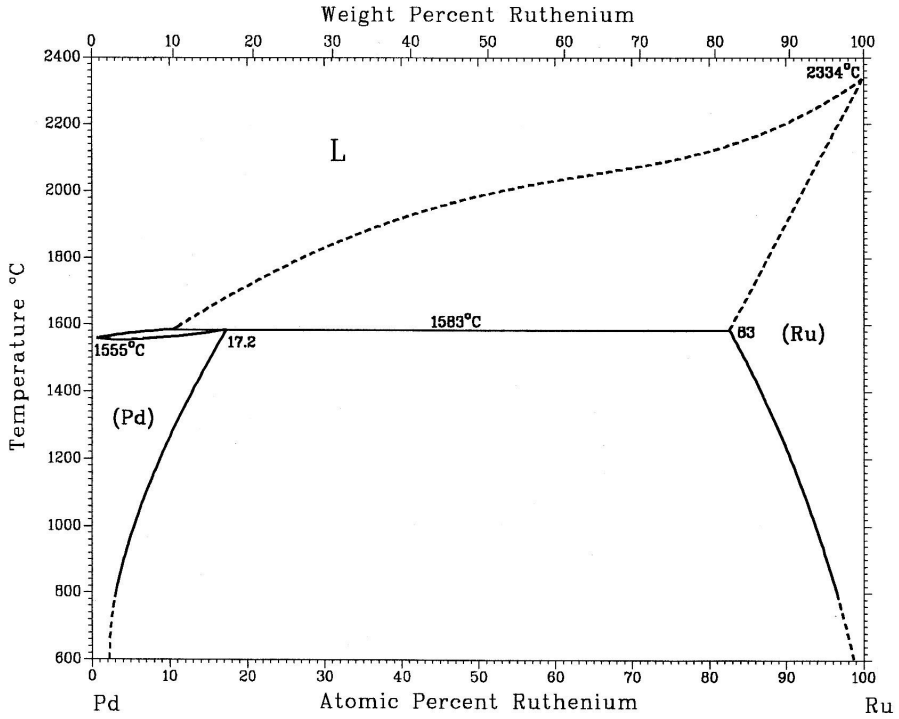
Pd Rh

Pd Ru

Pd-Rh phase diagram .Journal of Phase Equilibria, 15(3), (1994)



Assessed Pd-Ru phase diagram .

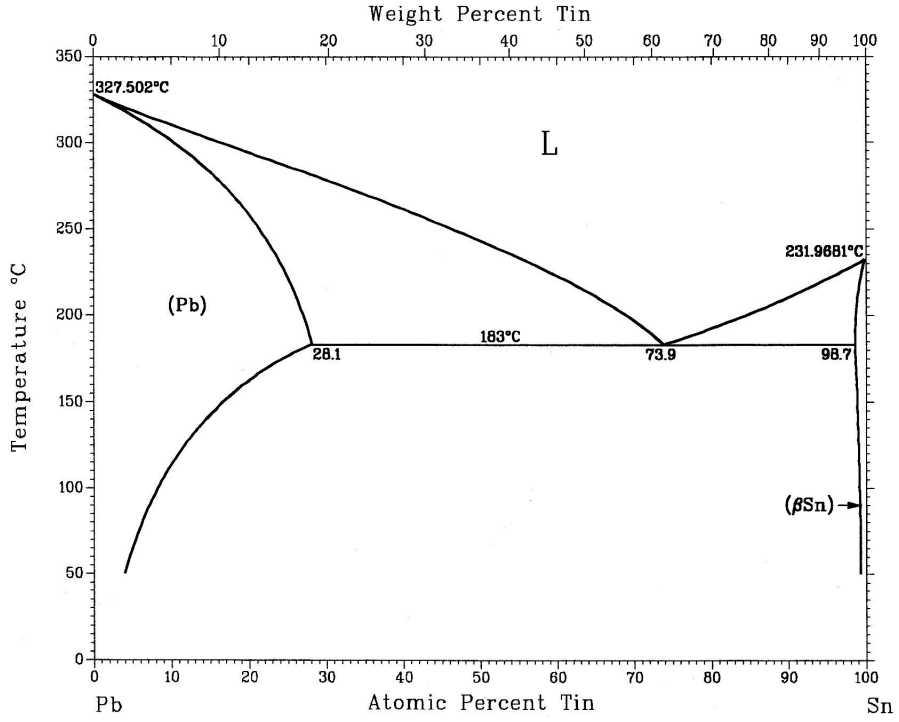


Group #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	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

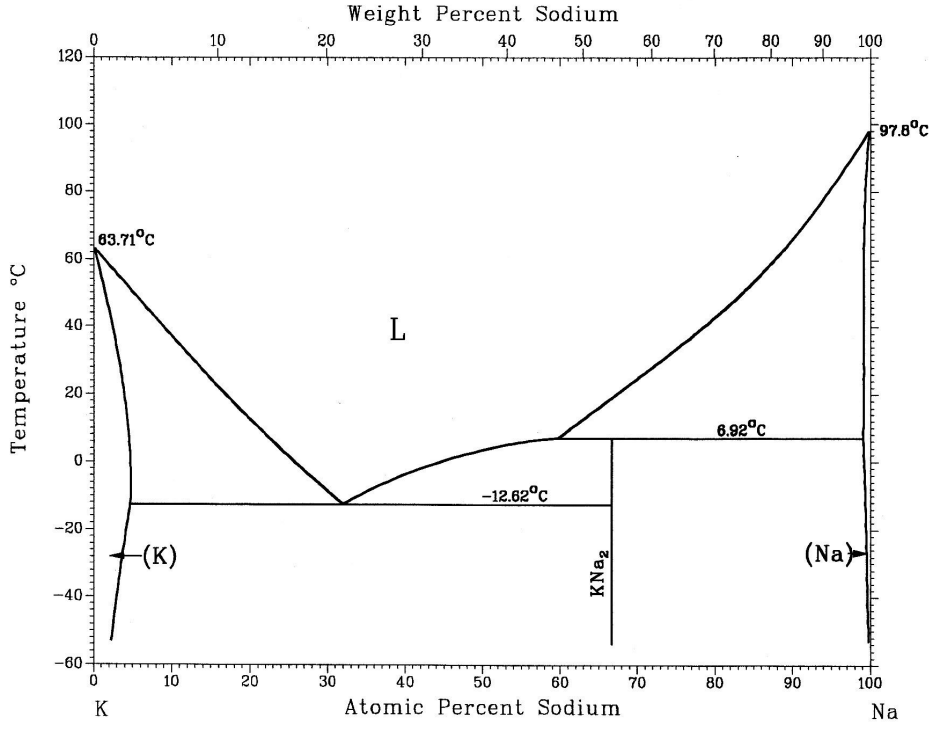
Pb Sn

K Na

Assessed Pb-Sn phase diagram.



Assessed K-Na phase diagram.

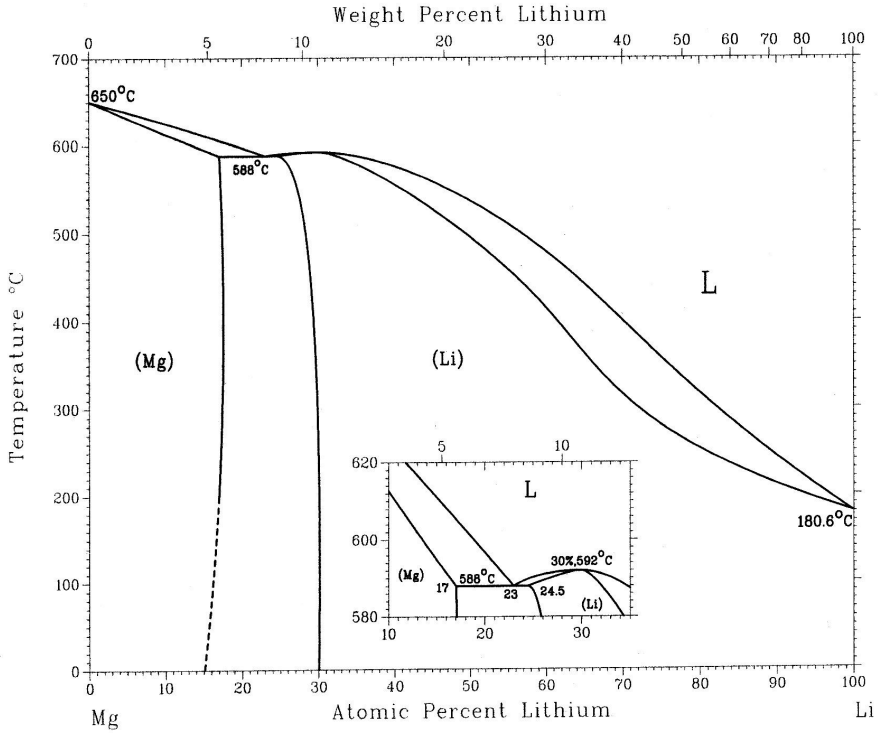


Group #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	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

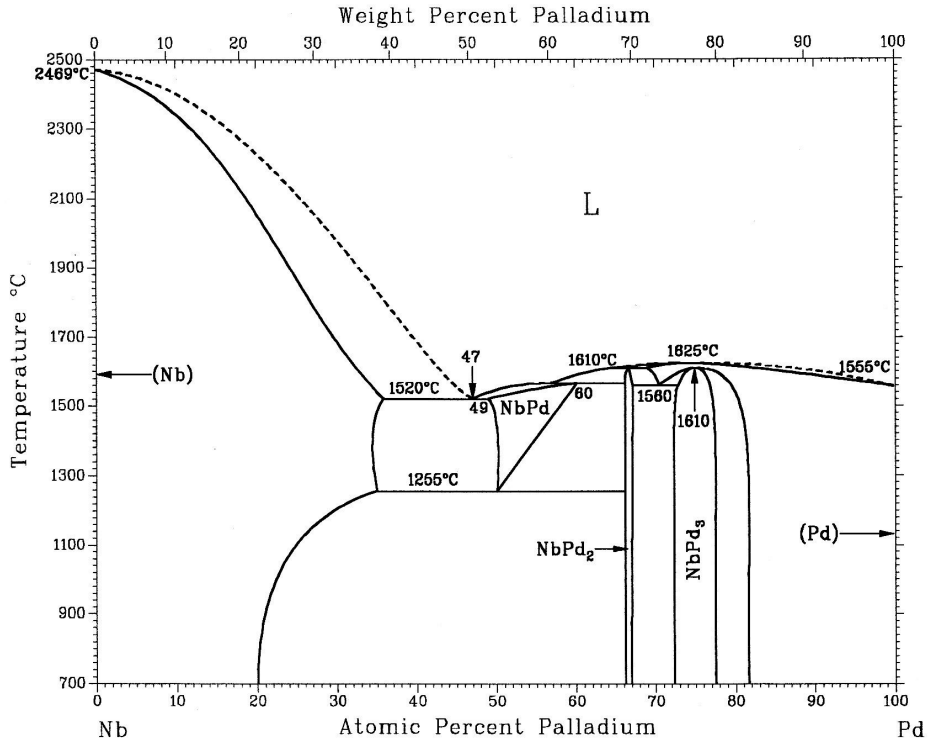
LiMg

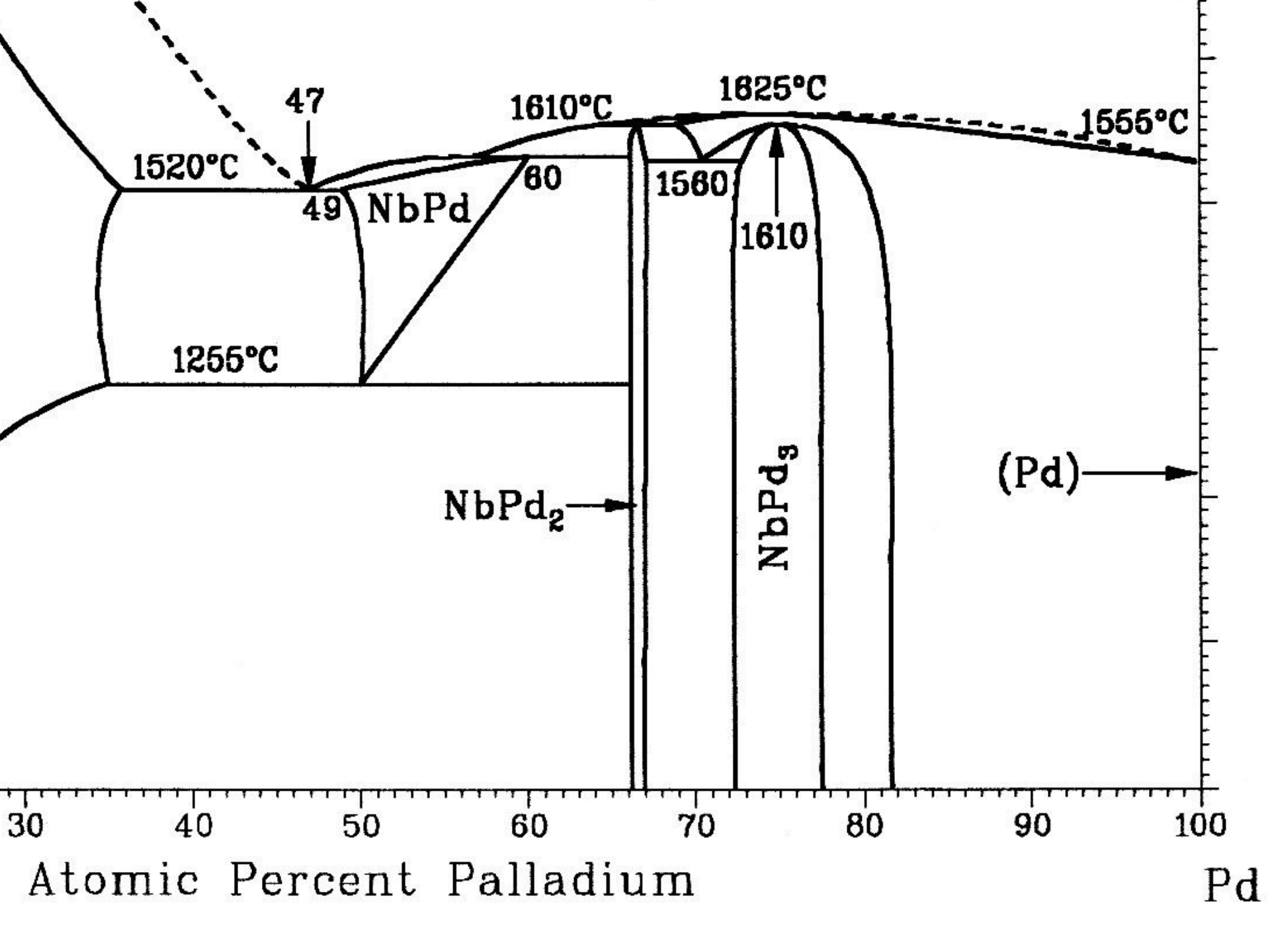
Nb Pd

Assessed Mg-Li phase diagram.

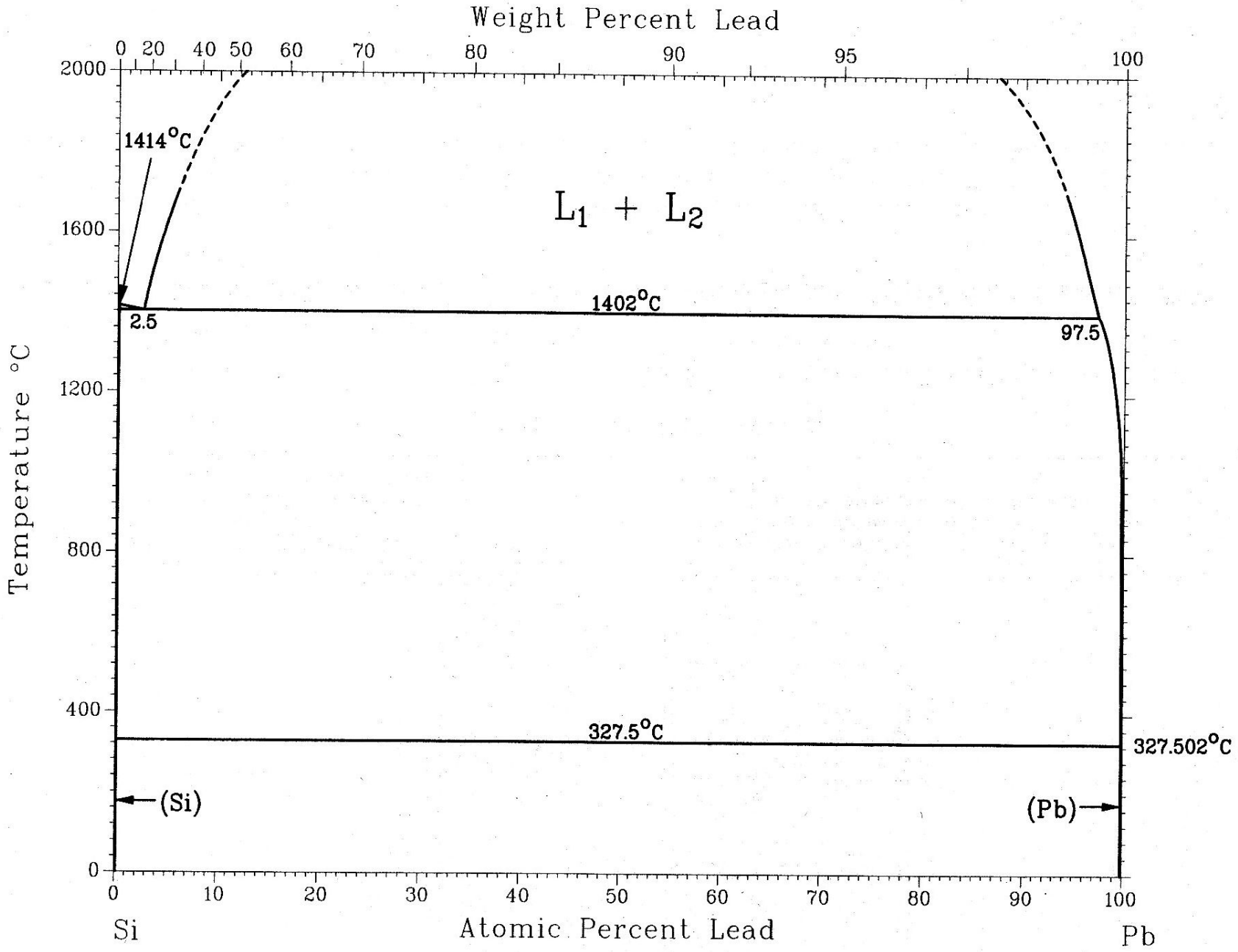


Assessed Nb-Pd phase diagram.

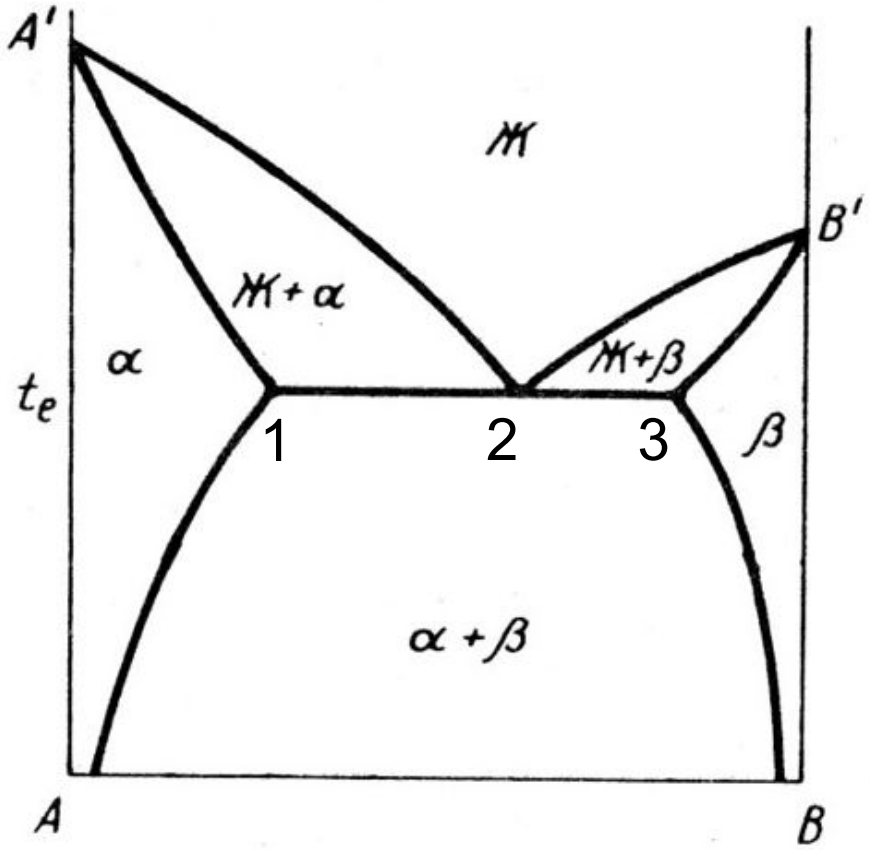



47
1610°C
1625°C
1555°C
1520°C
49
NbPd
60
1560
1610
1255°C
NbPd2
NbPd3
(Pd)
30
40
50
60
70
80
90
100
Atomic Percent Palladium
Pd

ВЫРОЖДЕННЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ Т-Х ДИАГРАММАХ


Weight Percent Lead
0 20 40 50 60 70 80 90 95 100
2000
1600
1200
800
400
0
Temperature °C
1414°C
L1 + L2
1402°C
2.5
97.5
327.5°C
327.502°C
(Si)
(Pb)
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Si
Atomic Percent Lead
Pb

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



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

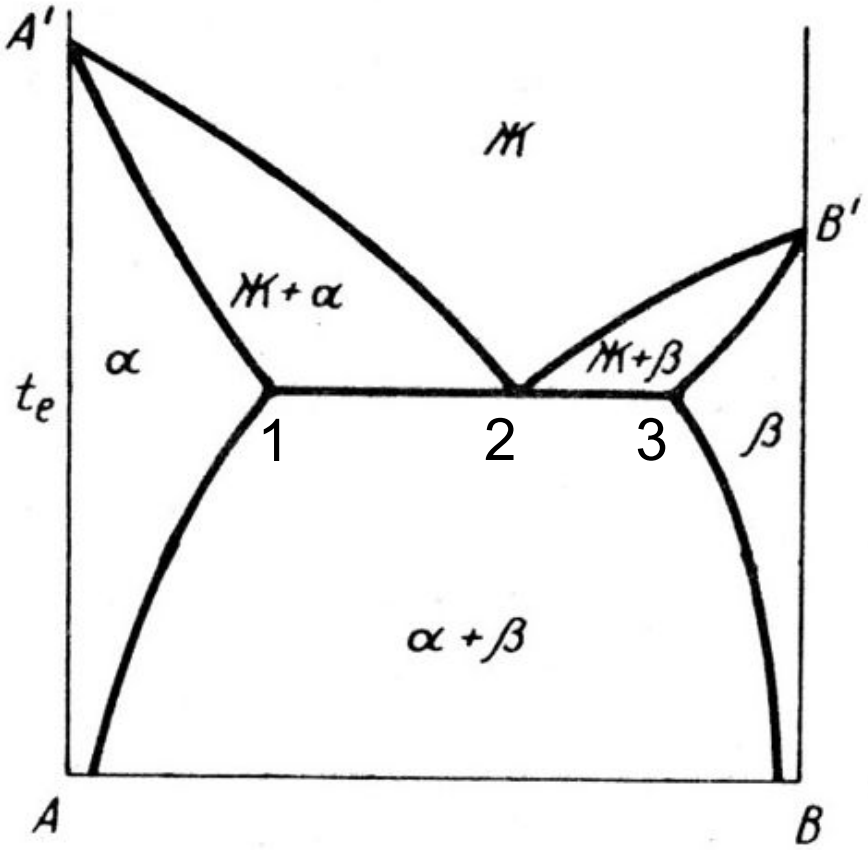
Правило фаз Гиббса

$f = n - p + 2$,

где n – количество компонентов;

p – количество фаз;

“2” – T и P, или T и V

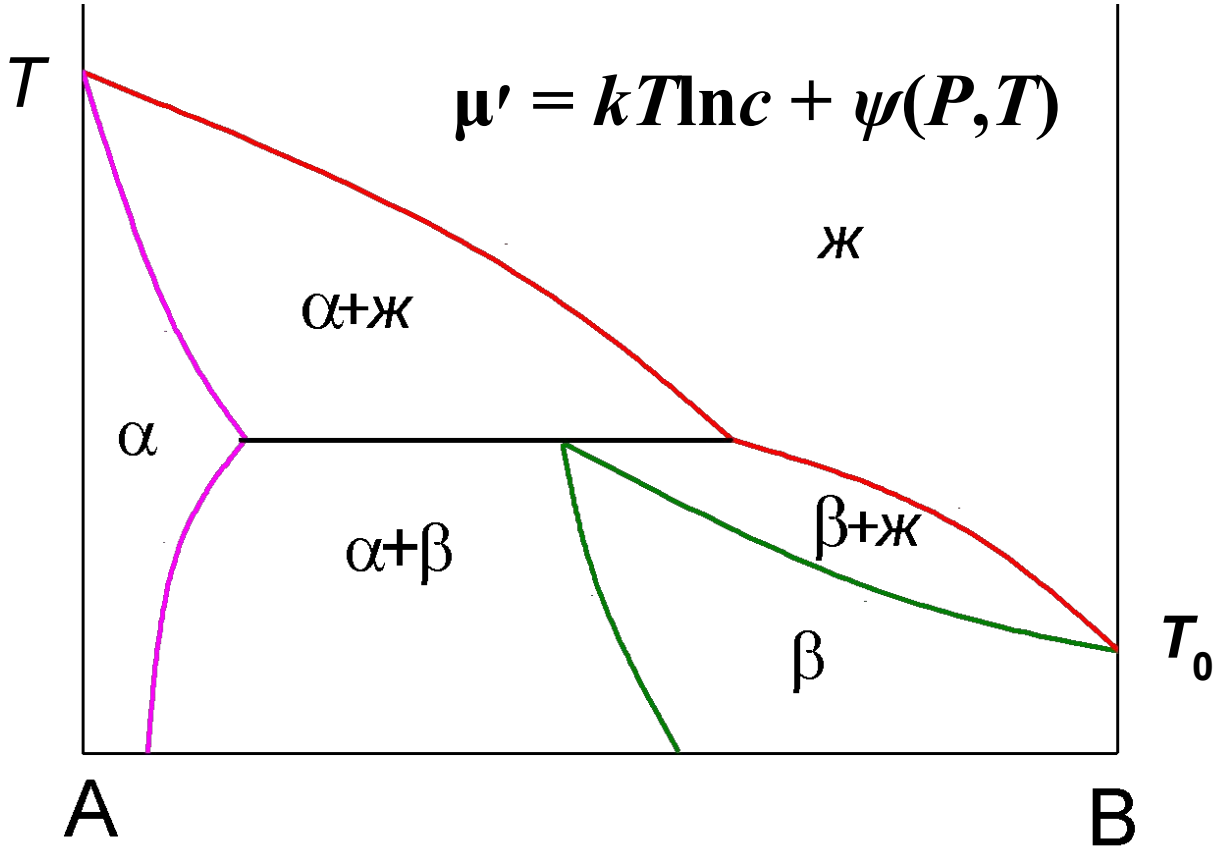


Двухкомпонентная система,
$n = 2$, $P = \text{const}$

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

$p = 3 \Rightarrow f = 0 \Rightarrow$ 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].

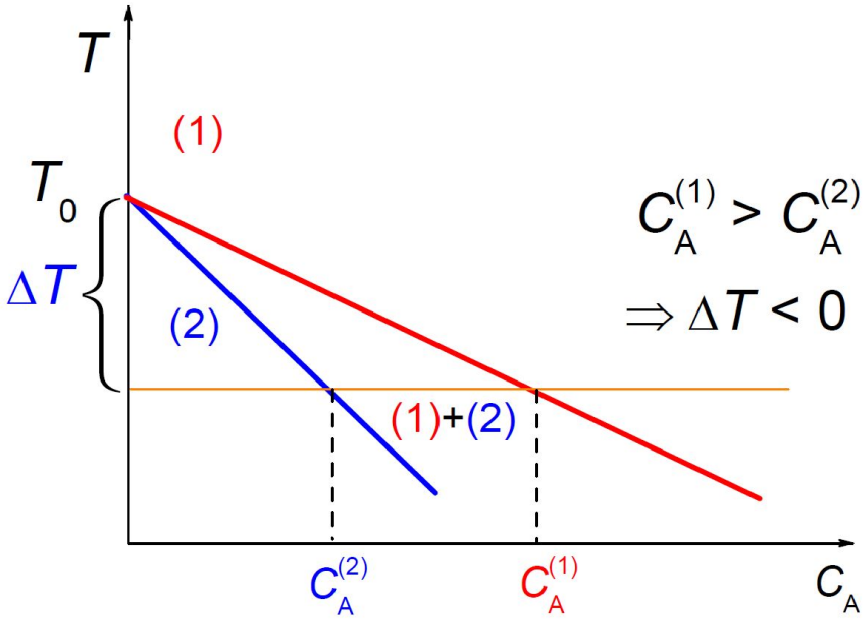


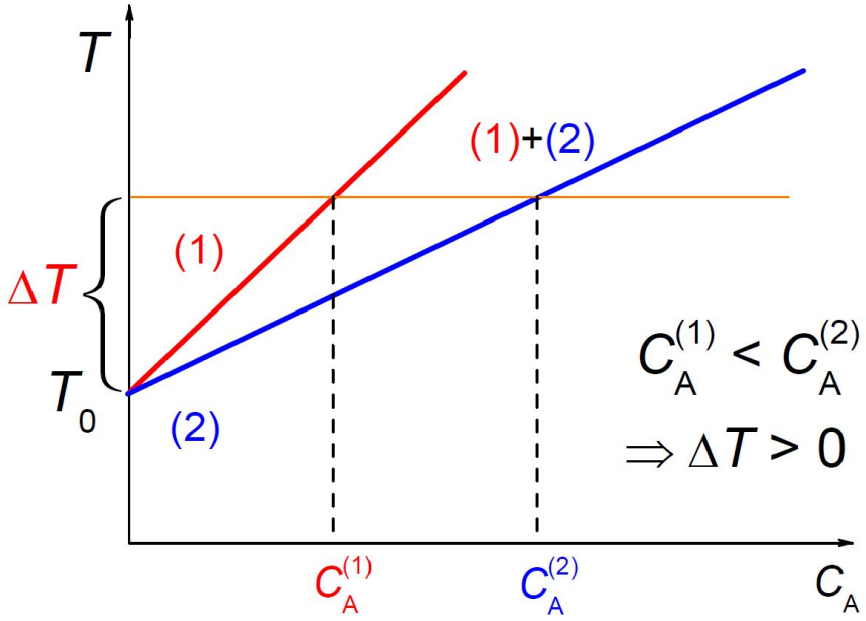
[1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, т. 5, М., Физматлит, 1995, стр. 328

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

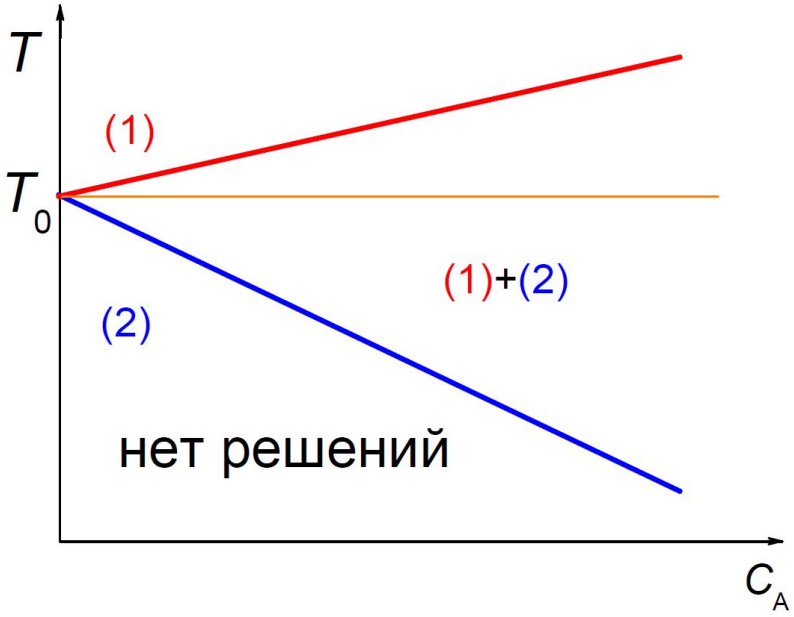
$$kT\ln c_1 + \psi_1(P,T) = kT\ln c_2 + \psi_2(P,T) \Rightarrow \frac{c_1}{c_2} = \exp\left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{kT}\right)$$

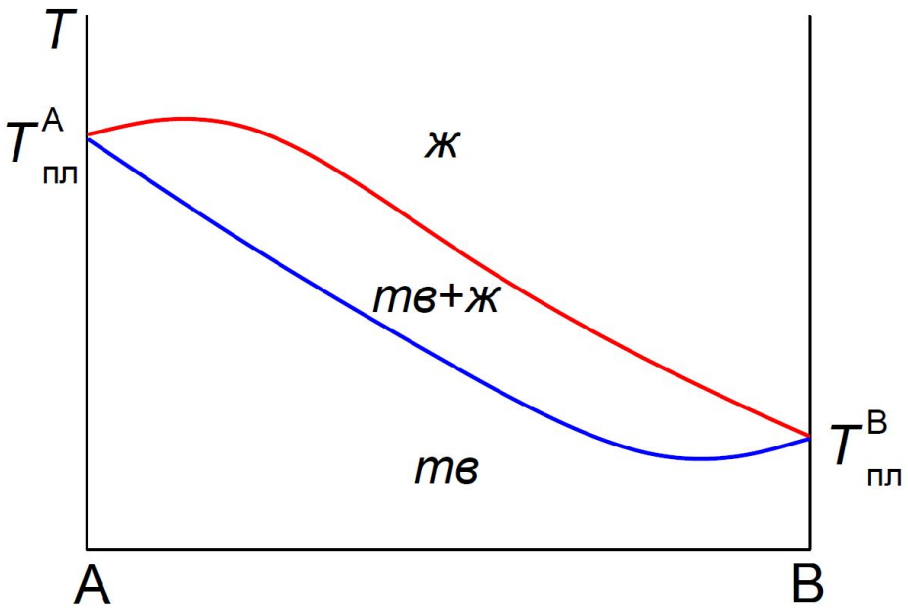
Поскольку $\exp(x) > 0$ при любом x, решение у этого уравнения имеется всегда.

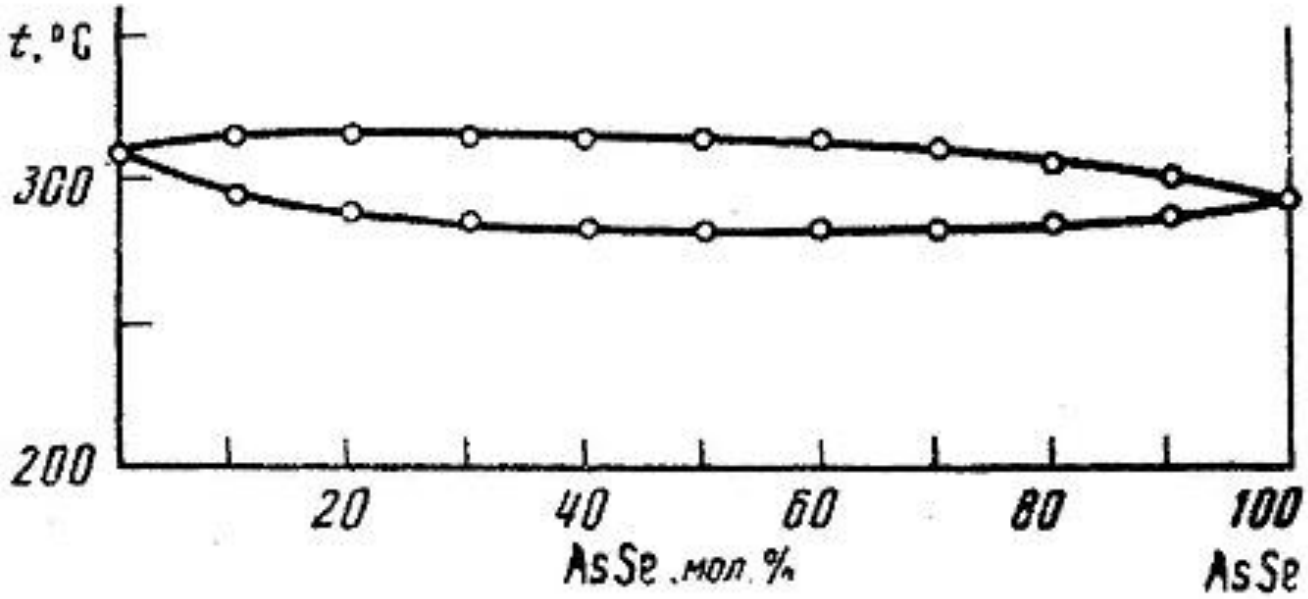




Невозможен вариант:





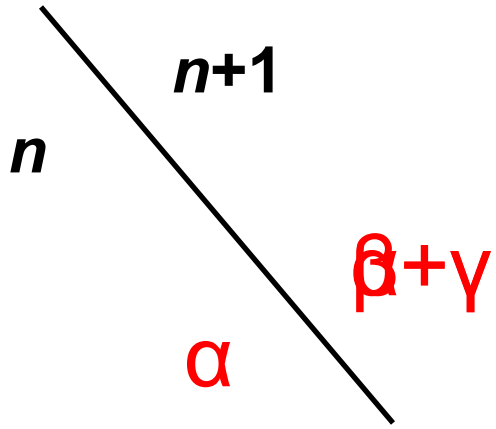


Жуков Э.Г., Джапаридзе О.И., Дембовский С.А. Система AsS-AsSe.// *Ж. неорган. химии*. 1974. Т.18. № 6. С. 1711-1713.

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:

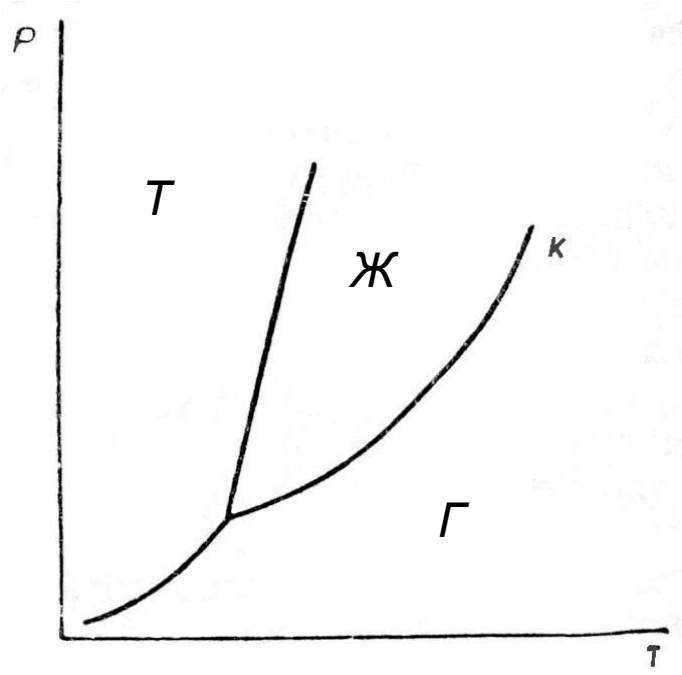
$$\boldsymbol{D^- = 0;\ D^+ = 1 \Rightarrow n \rightarrow n+1}$$
$$\boldsymbol{D^- = 1;\ D^+ = 0 \Rightarrow n \rightarrow n-1}$$

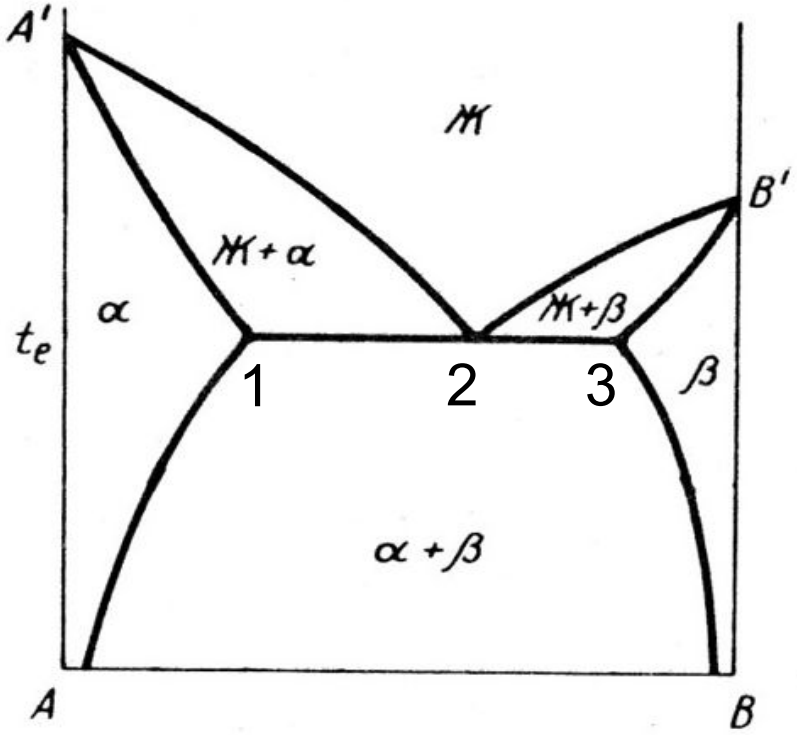
Правило Райнза (как и правило Палатника) не выполняется для граничных линий, при пересечении которых содержание хотя бы одной фазы в системе изменяется скачком. Причина – граница выделяется условием:

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

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

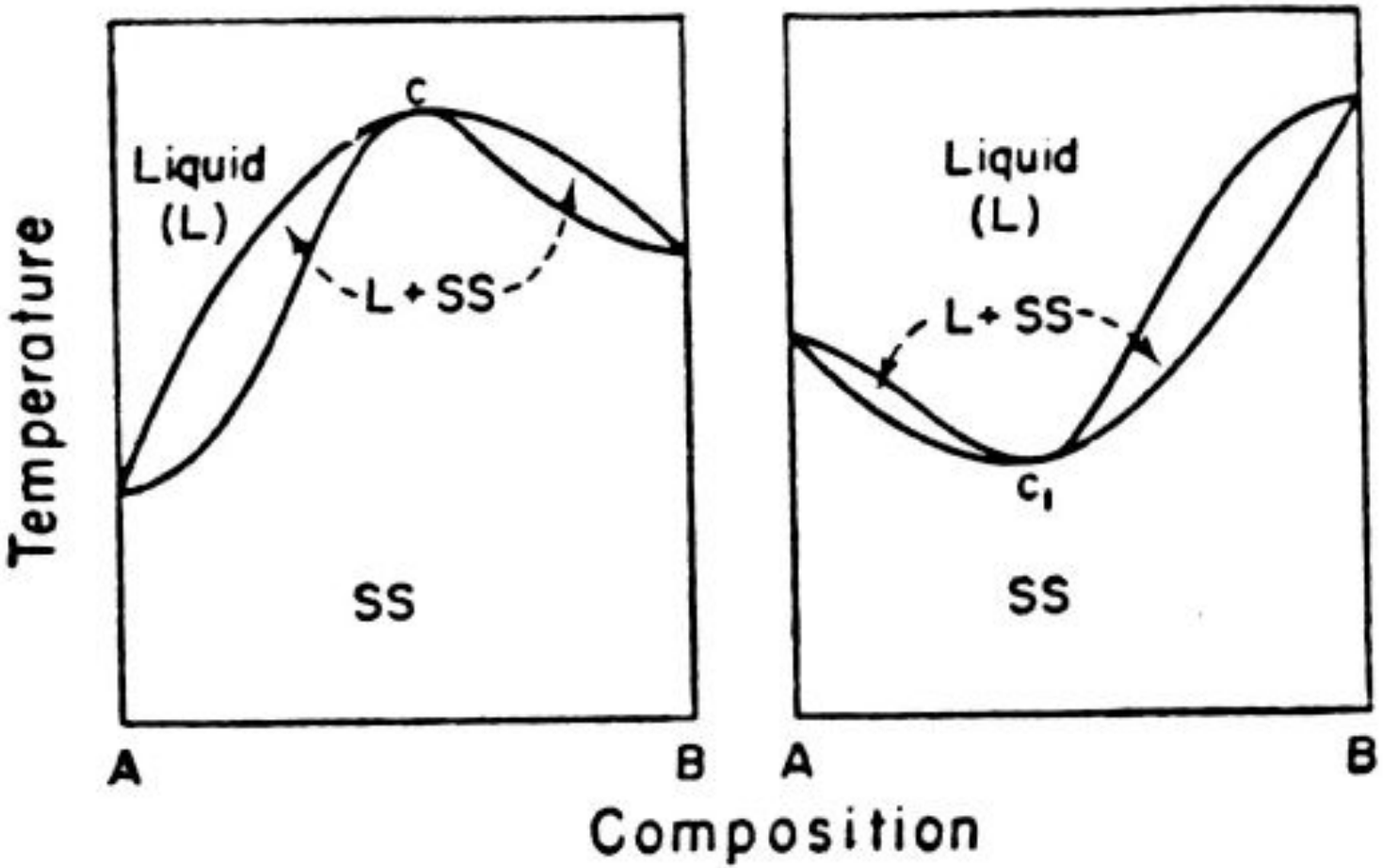
В *T-P* координатах, переходы в однокомпонентных системах всегда сопровождаются скачкообразным превращением одной фазы в другую. Правило Райнза к ним неприменимо.



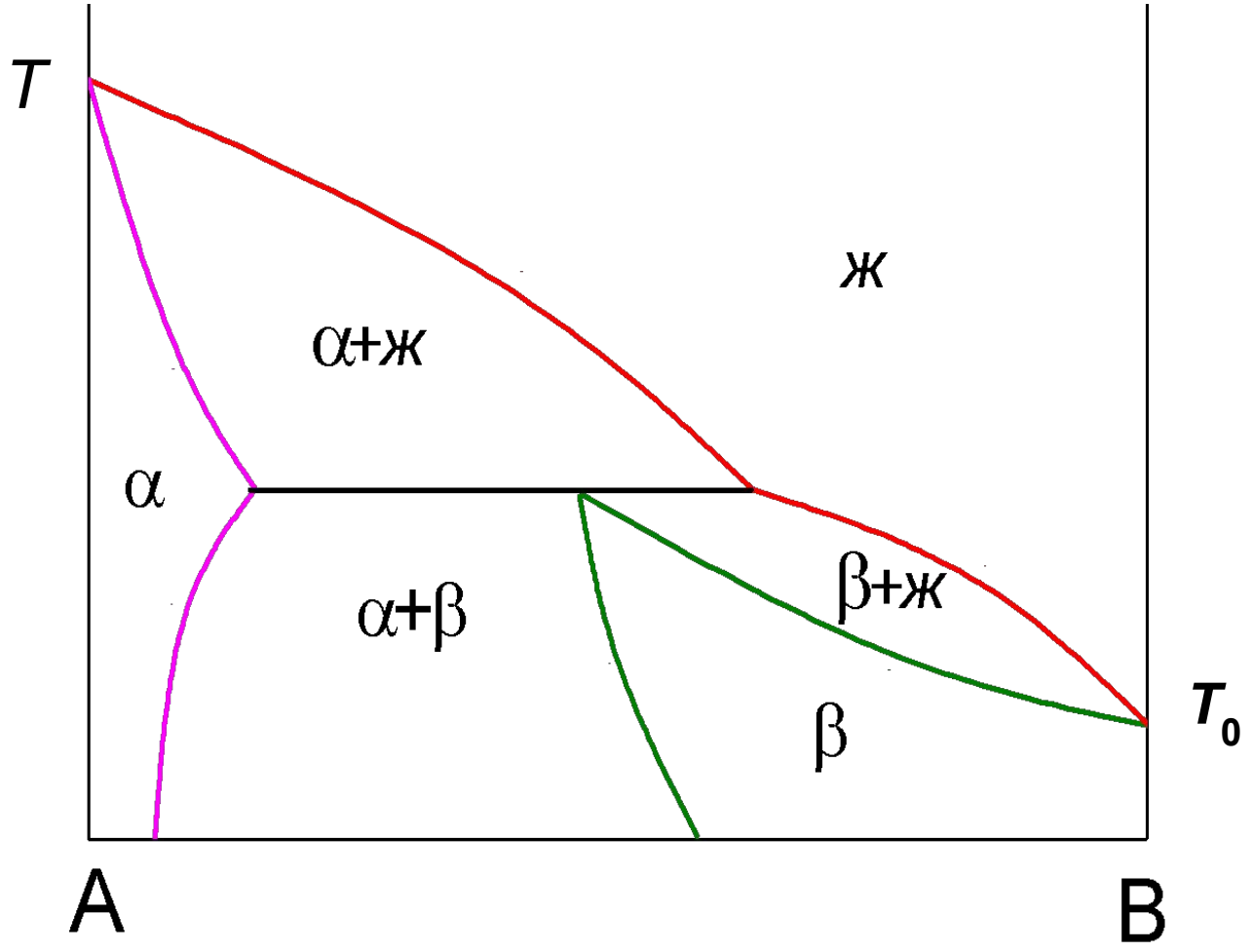


На *T-x* диаграммах бинарных систем правило Райнза неприменимо к горизонталям инвариантных равновесий, где массы фаз зависят от количества тепла, закачанного в систему.

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

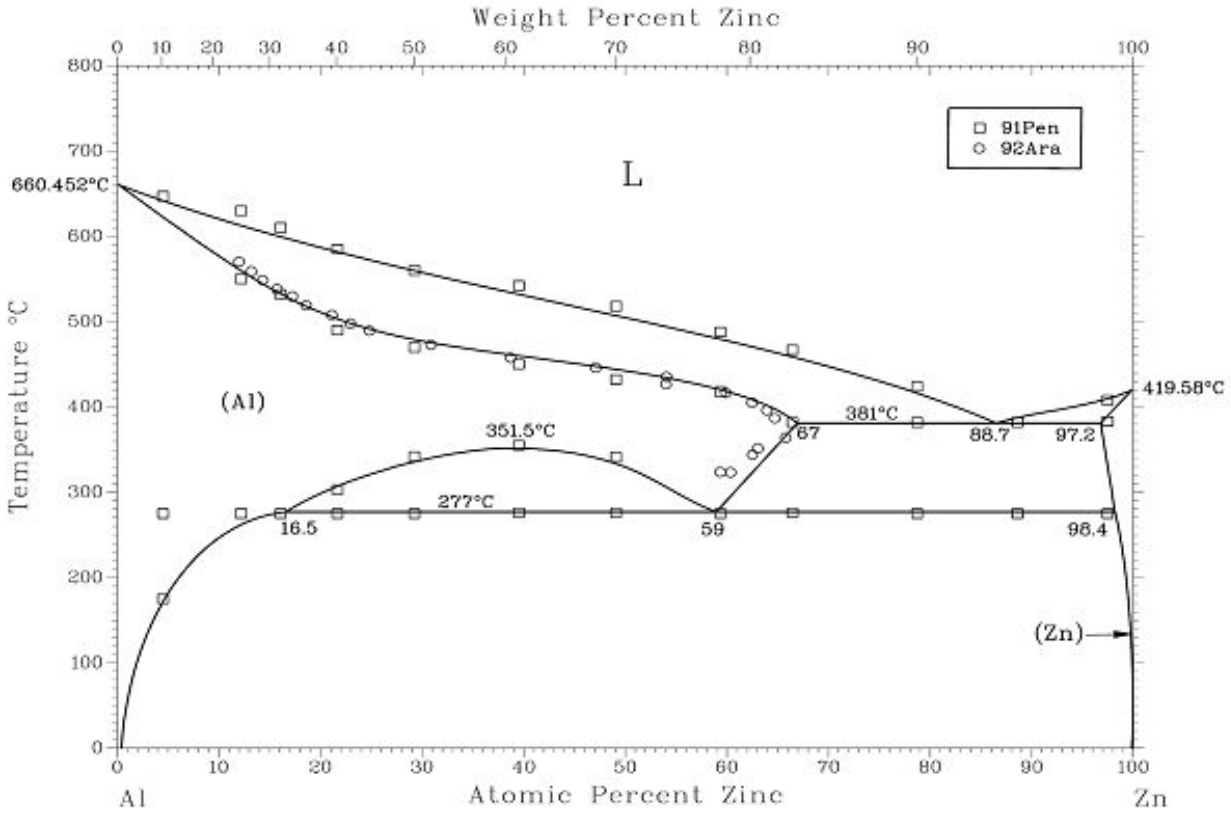


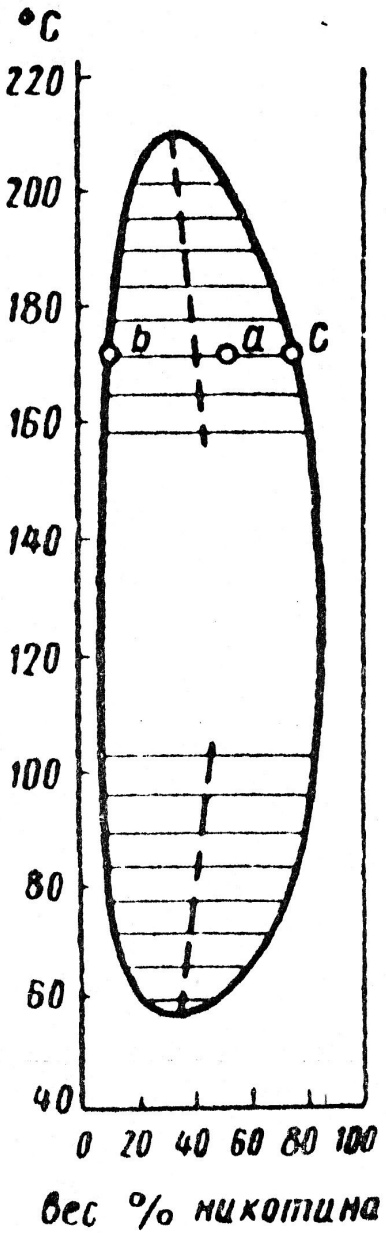
3а) Однофазные области не могут иметь общей протяженной границы и всегда разделены, как минимум, одной двухфазной областью.

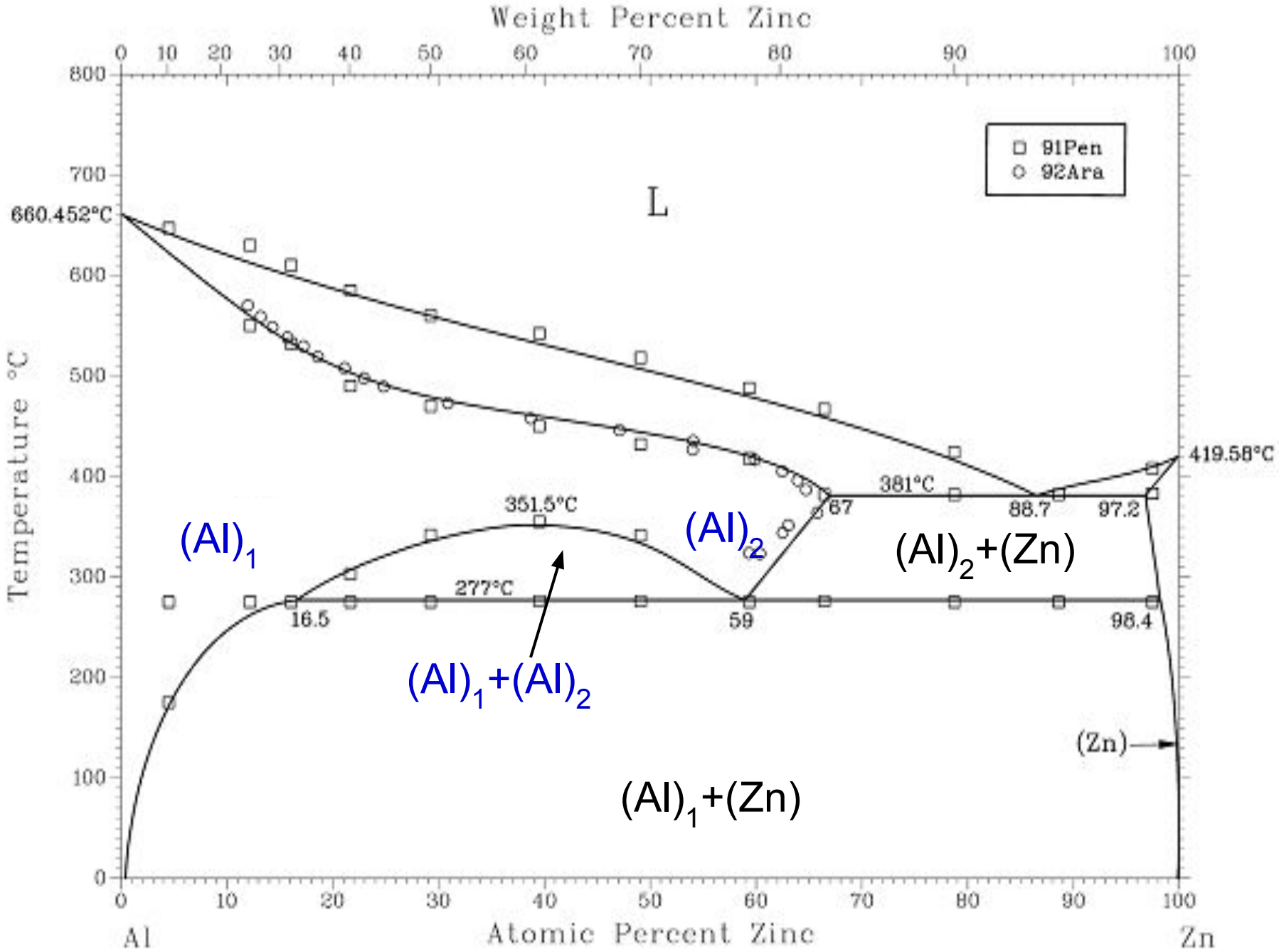


3б) При изменении температуры двухфазная область может закончиться:

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



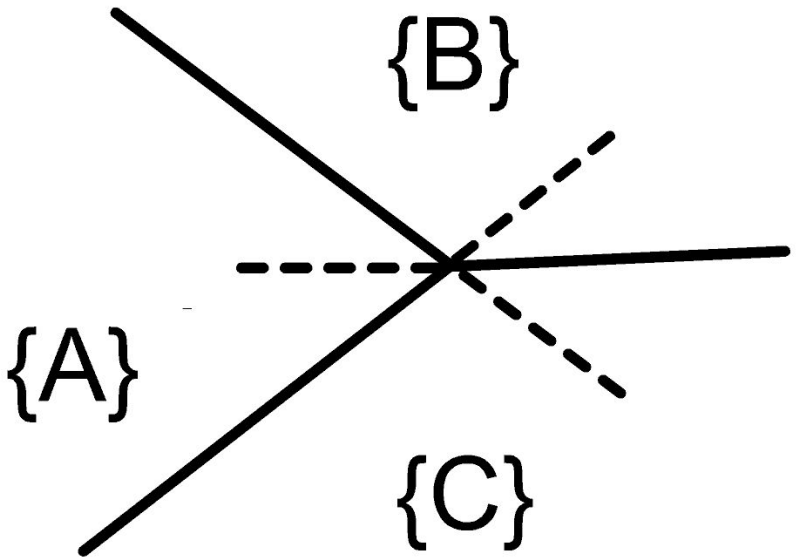


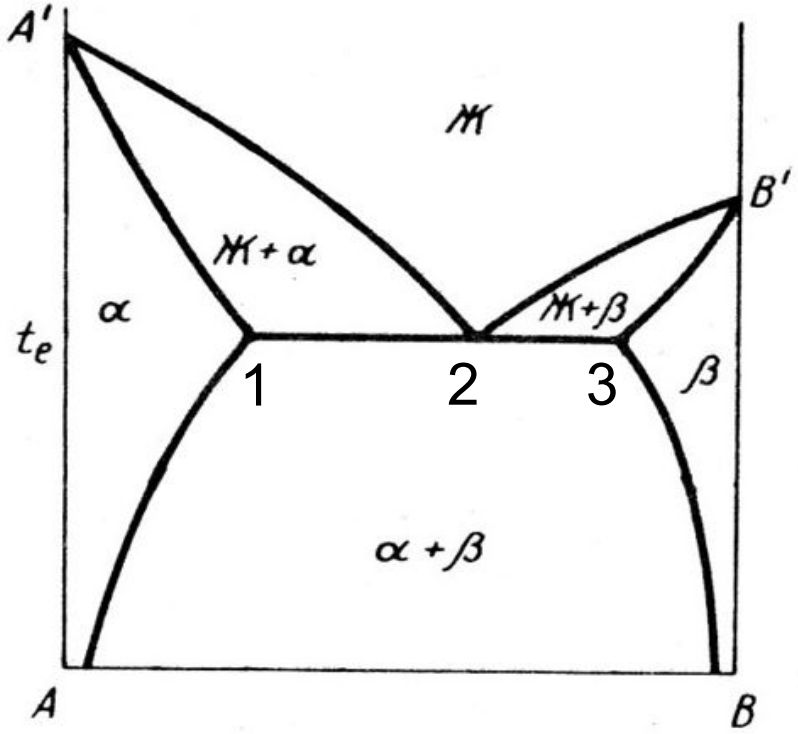

Weight Percent Zinc
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
800 700 600 500 400 300 200 100 0
Temperature °C
91Pen
92Ara
L
660.452°C
419.58°C
381°C
351.5°C
277°C
16.5
59
67
88.7
97.2
98.4
(Al)1
(Al)2
(Al)2+(Zn)
(Al)1+(Al)2
(Al)1+(Zn)
(Zn)
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Al
Atomic Percent Zinc
Zn

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

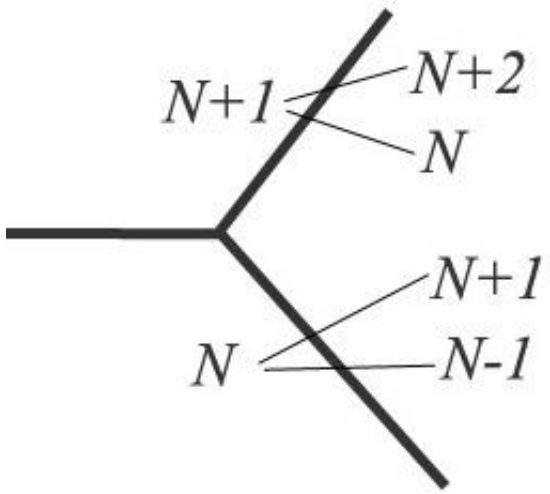




На *T-x* диаграммах бинарных систем правило тройных стыков выполняется всегда.

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.

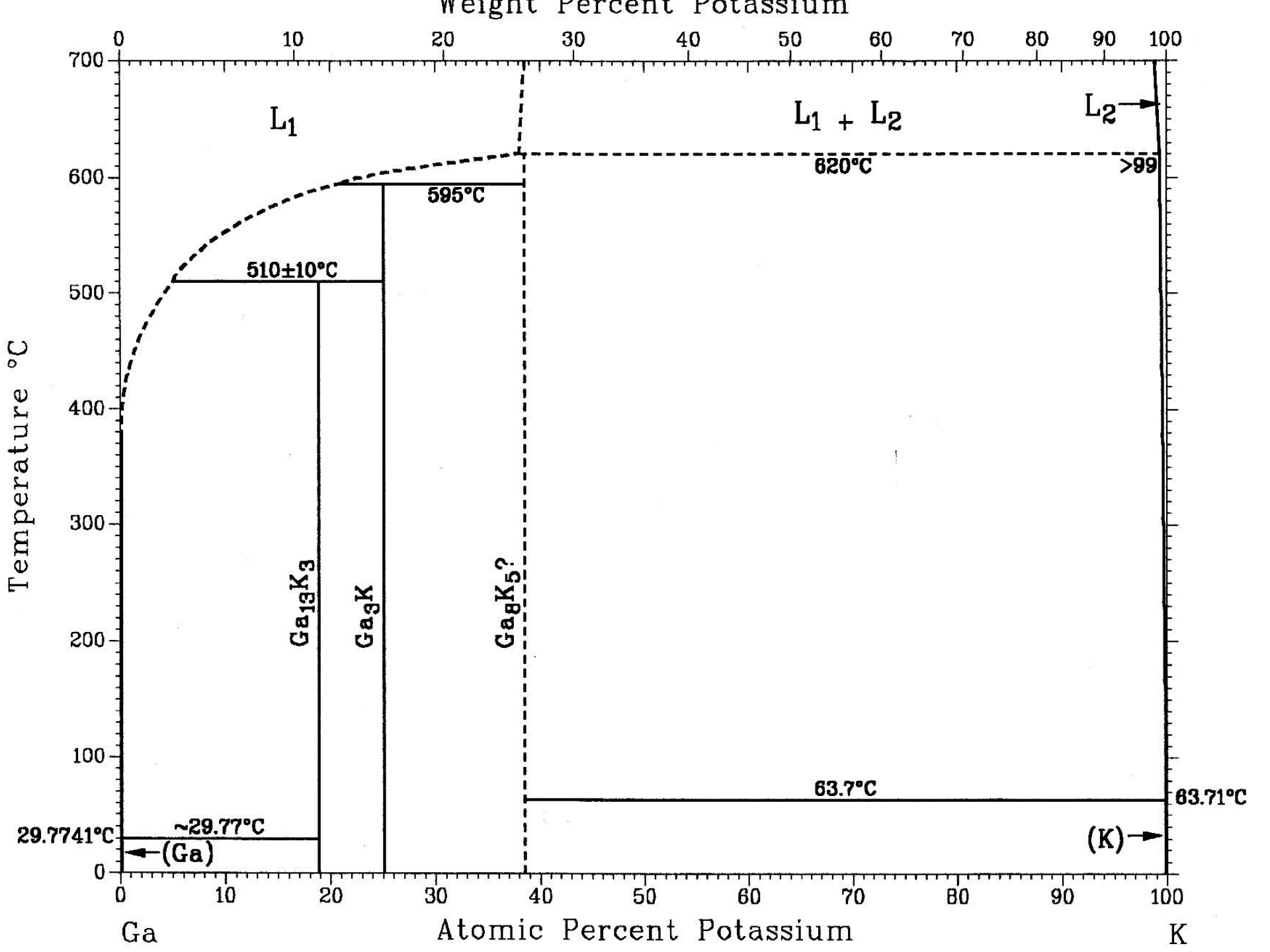
Тройная точка правилом Райнза запрещена, хотя и является одним из главных элементов *T-P* диаграмм однокомпонентных систем и *T-x* диаграмм двухкомпонентных систем.

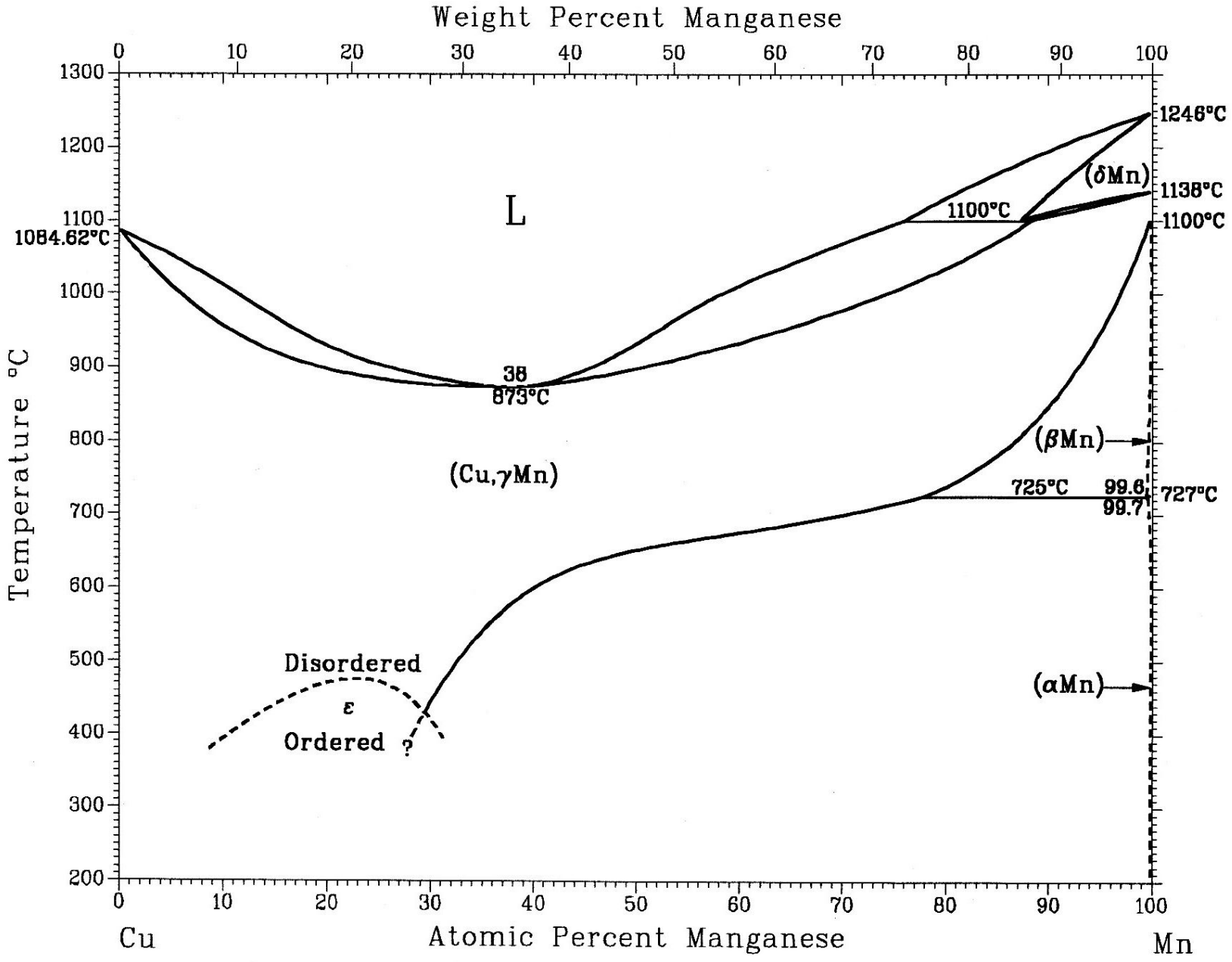


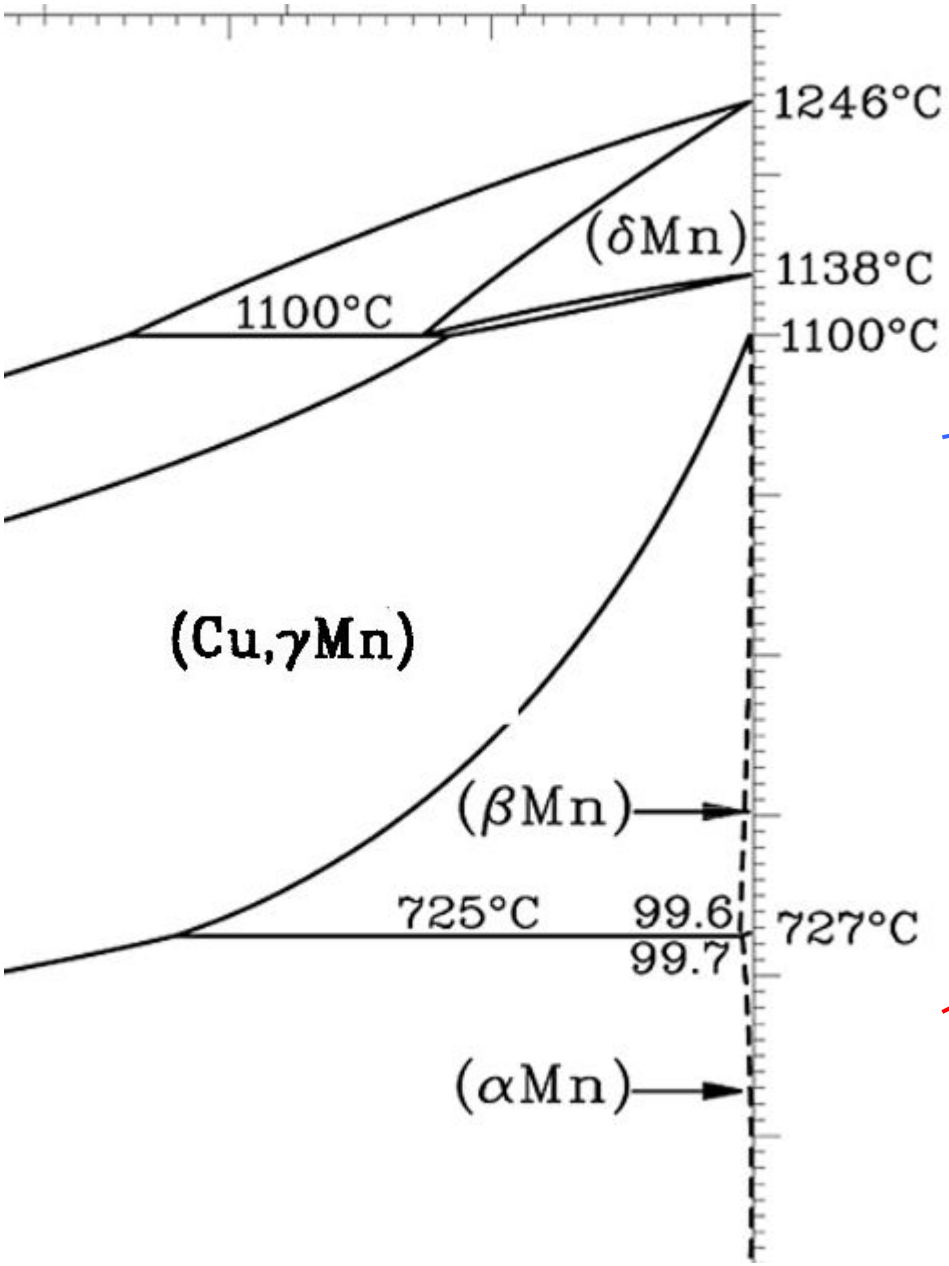
Несовместные условия

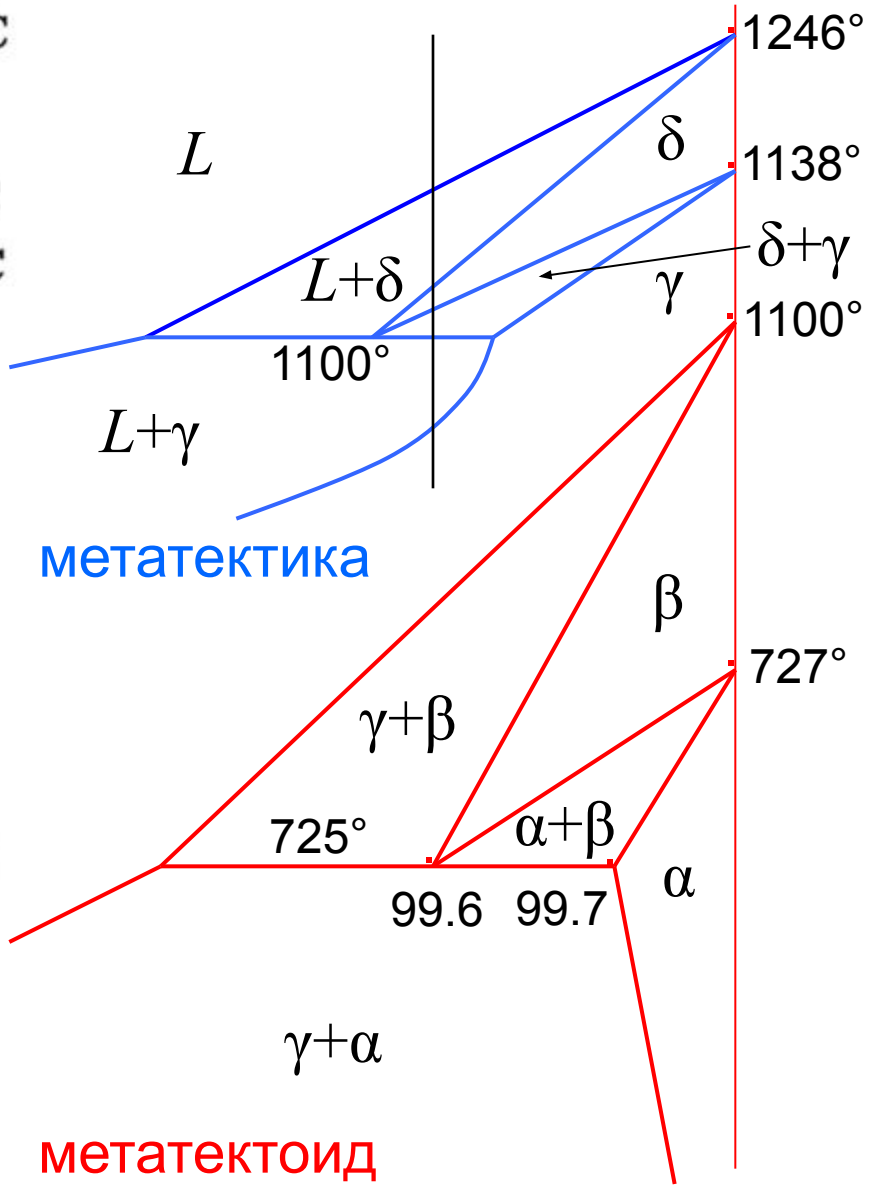
Это показывает, что, по крайней мере, для одной из трех пересекающихся граничных линий не выполняется условие Палатника

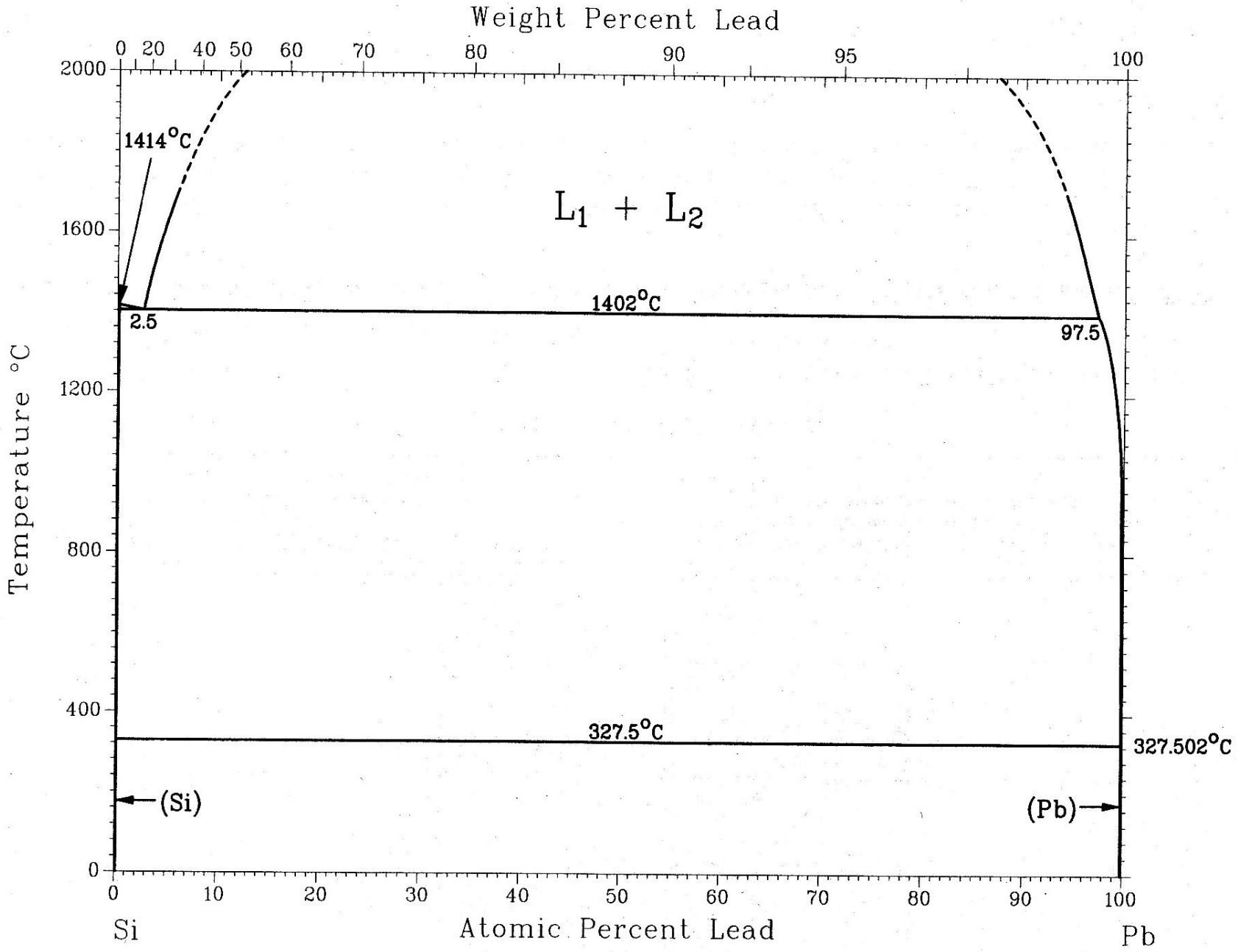
$$m_1^{(-)} = m_2^{(-)} = \boxtimes = m_{D-}^{(-)} = m_1^{(+)} = m_2^{(+)} = \boxtimes = m_{D+}^{(+)} = 0$$

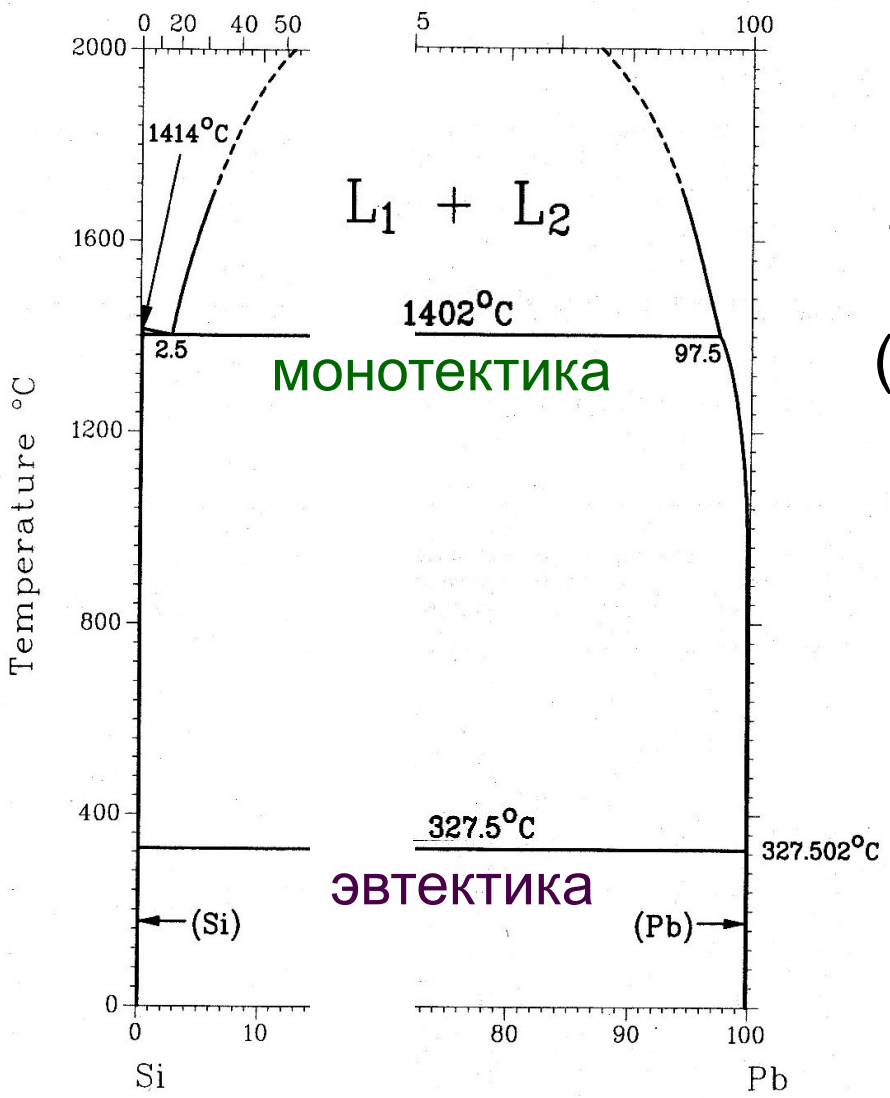

Weight Percent Potassium
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
700
600
500
400
300
200
100
0
Temperature °C
L1
L1 + L2
L2
620°C
>99
595°C
510±10°C
Ga13K3
Ga3K
Ga8K5?
63.7°C
63.71°C
~29.77°C
29.7741°C
(Ga)
(K)
Ga
Atomic Percent Potassium
K

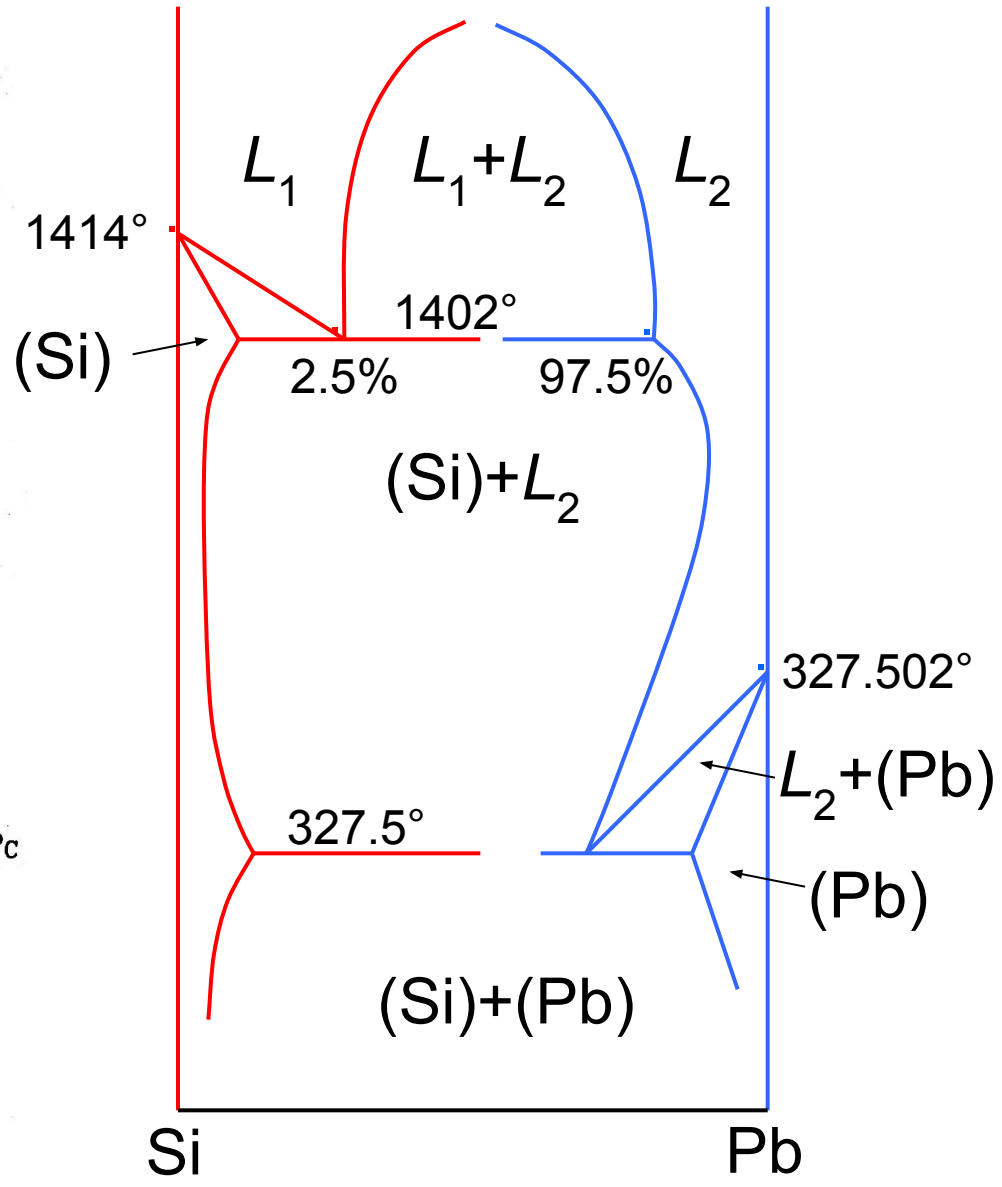

Weight Percent Manganese
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
Temperature °C
1084.62°C
L
1246°C
(δMn)
1138°C
1100°C
1100°C
38
873°C
(Cu,γMn)
(βMn)
725°C
99.6
99.7
727°C
Disordered
ε
Ordered ?
(αMn)
Cu
Atomic Percent Manganese
Mn

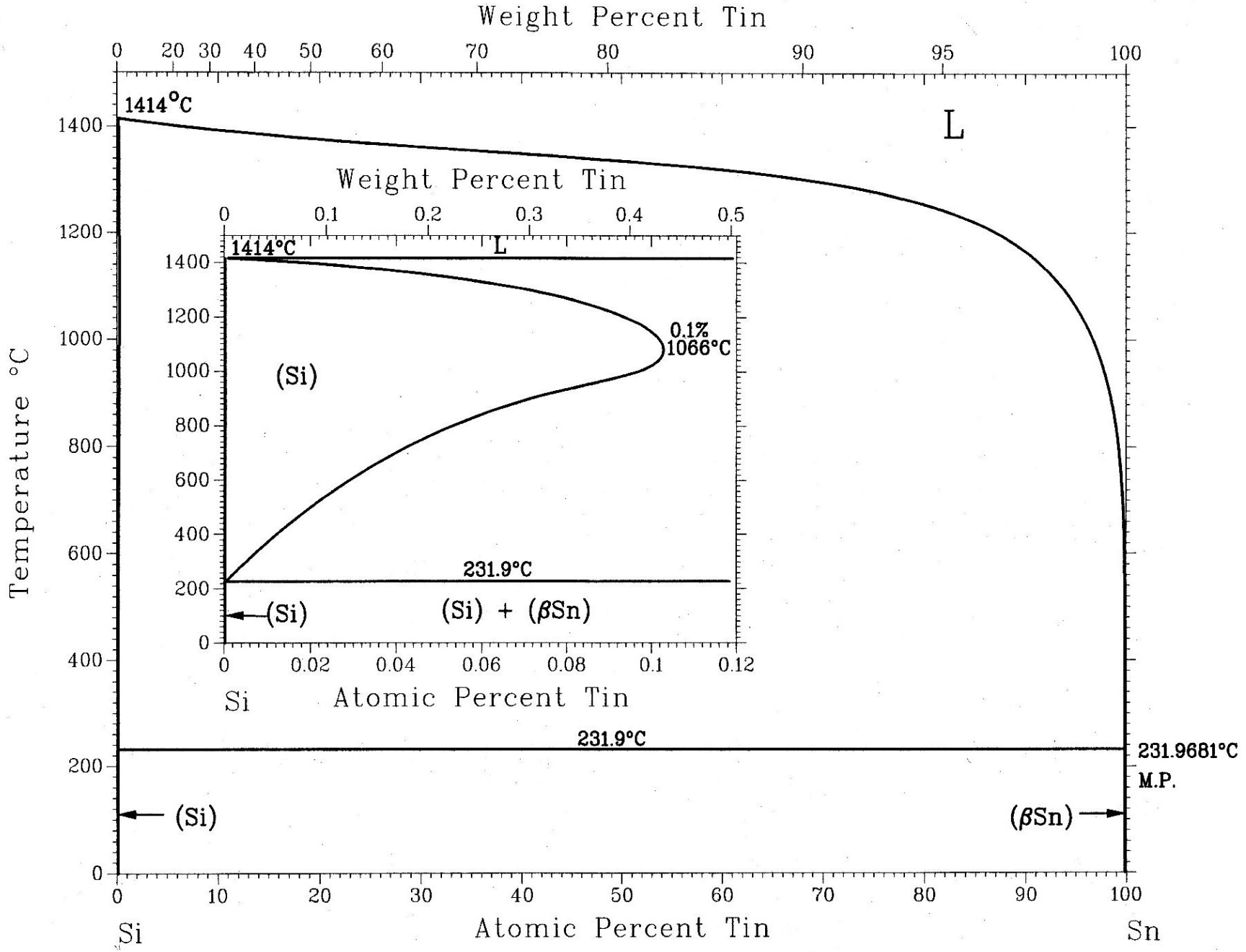

1246°C
(δMn)
1138°C
1100°C
1100°C
(Cu,γMn)
(βMn)
725°C
99.6
99.7
727°C
(αMn)

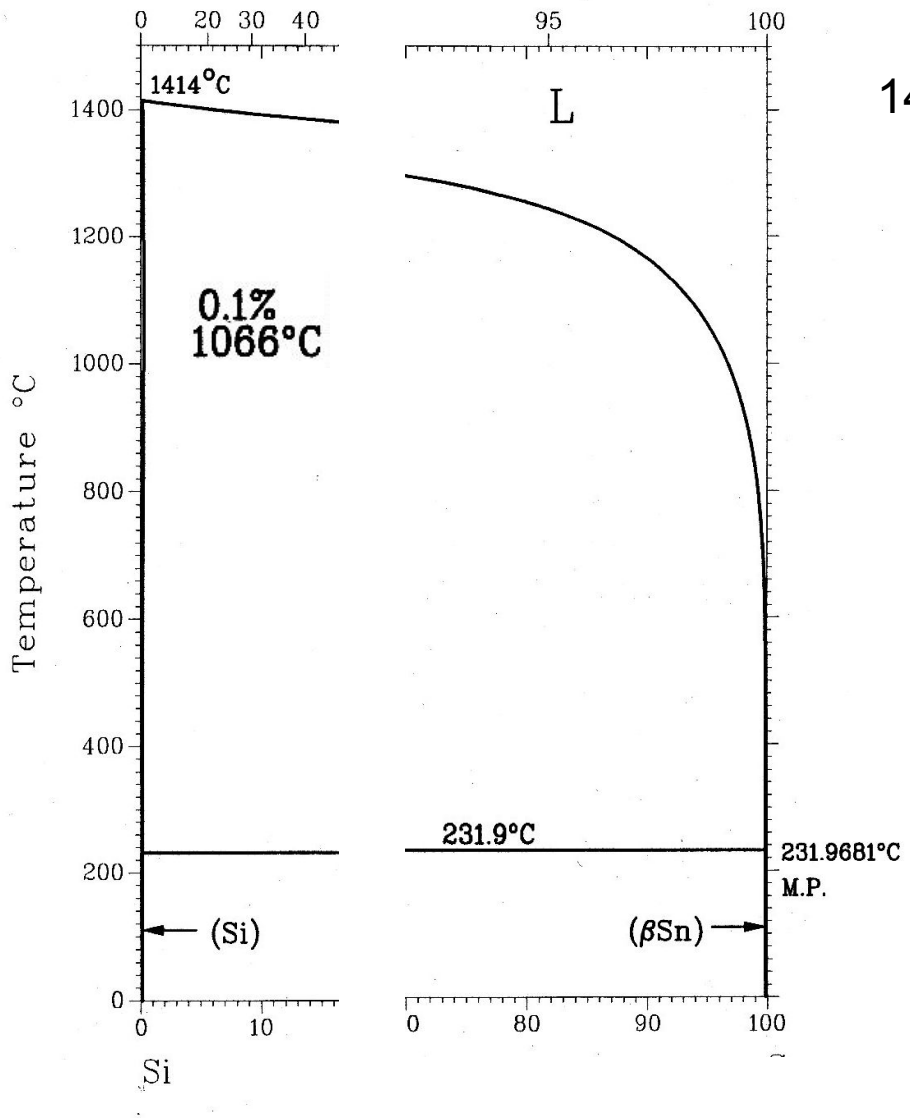

1246°
L
δ
1138°
δ+γ
L+δ
γ
1100°
1100°
L+γ
метатектика
β
727°
γ+β
725°
α+β
α
99.6
99.7
γ+α
метатектоид

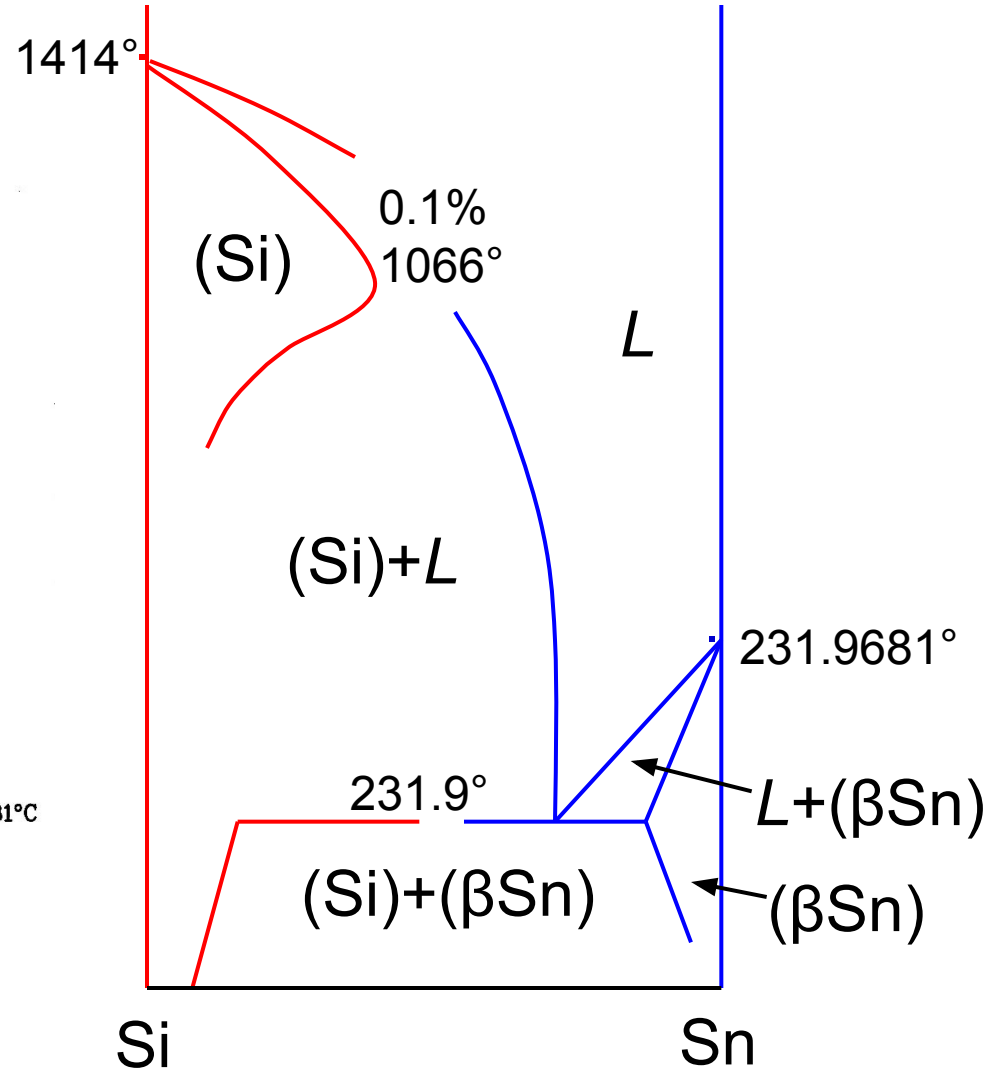

Weight Percent Lead
0 20 40 50 60 70 80 90 95 100
2000
1600
1200
800
400
0
Temperature °C
1414°C
L1 + L2
1402°C
2.5
97.5
327.5°C
327.502°C
(Si)
(Pb)
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Si
Atomic Percent Lead
Pb

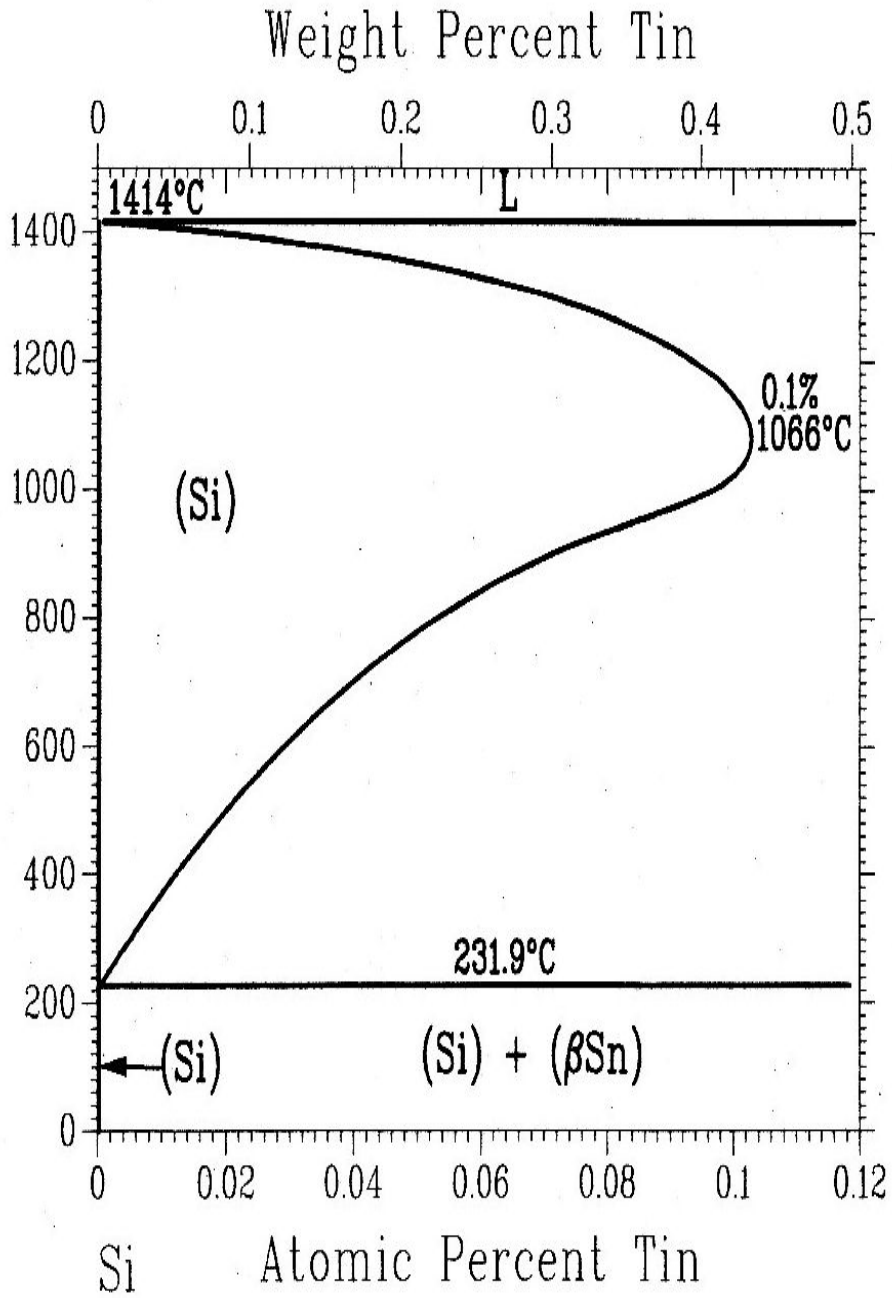

0 20 40 50
5
100
2000
1600
1200
800
400
0
Temperature °C
1414°C
L1 + L2
1402°C
2.5
97.5
монотектика
327.5°C
327.502°C
эвтектика
(Si)
(Pb)
0
10
80
90
100
Si
Pb

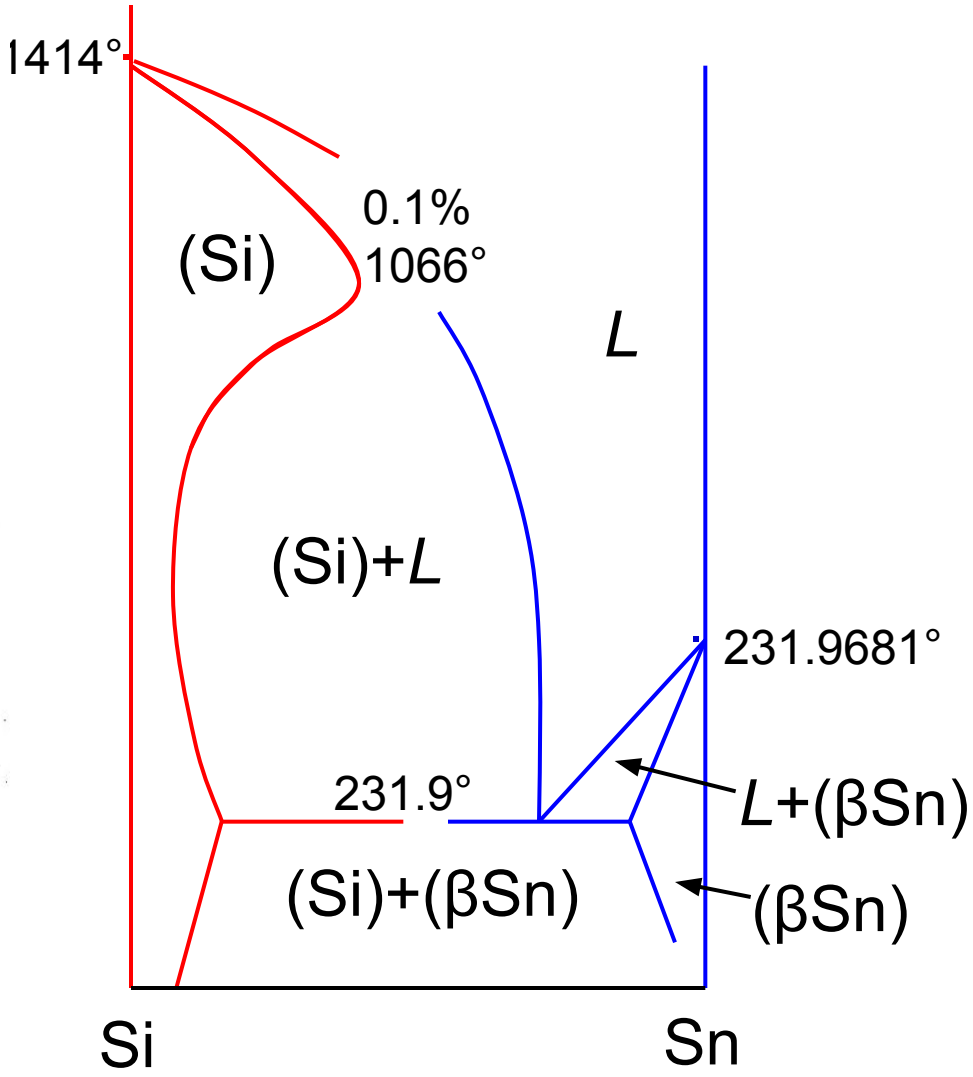

L1
L1+L2
L2
1414°
1402°
(Si)
2.5%
97.5%
(Si)+L2
327.502°
L2+(Pb)
327.5°
(Pb)
(Si)+(Pb)
Si
Pb

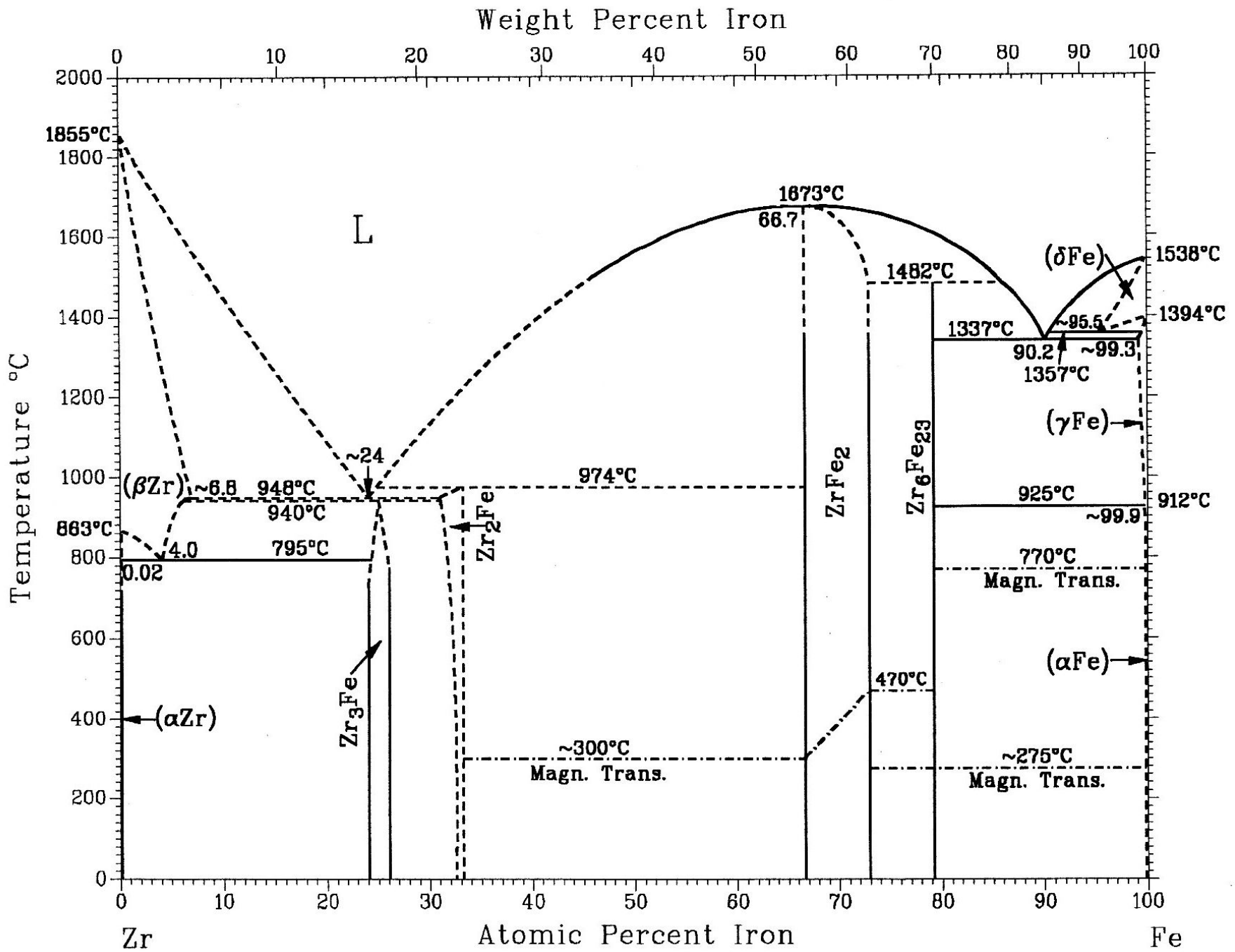

Weight Percent Tin
0 20 30 40 50 60 70 80 90 95 100
1414°C
L
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
Temperature °C
Weight Percent Tin
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
1414°C
L
0.1%
1066°C
(Si)
231.9°C
(Si)
(Si) + (βSn)
0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.12
Si
Atomic Percent Tin
231.9°C
231.9681°C
M.P.
(Si)
(βSn)
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Si
Atomic Percent Tin
Sn

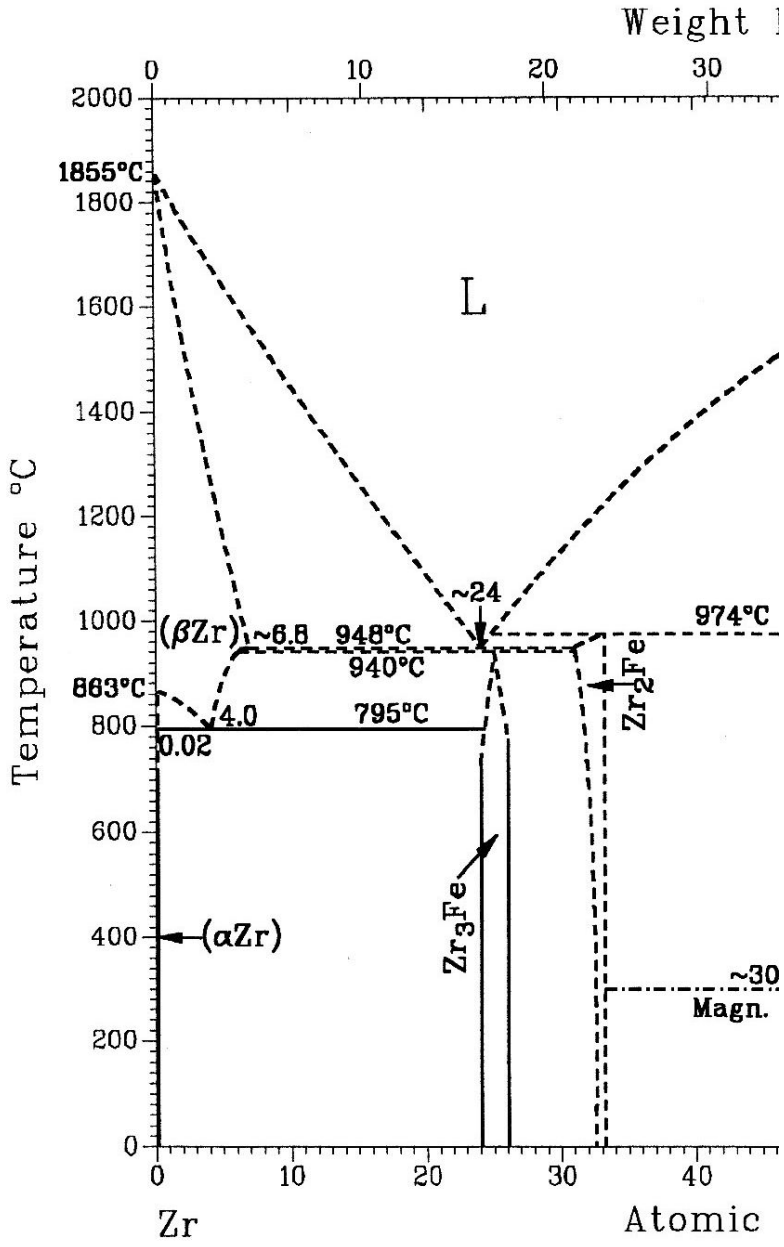

0 20 30 40
95 100
1414°C
L
1400
1200
0.1%
1066°C
1000
800
600
400
231.9°C
231.9681°C
M.P.
200
(Si)
(βSn)
0
0 10
0 80 90 100
Si
Temperature °C

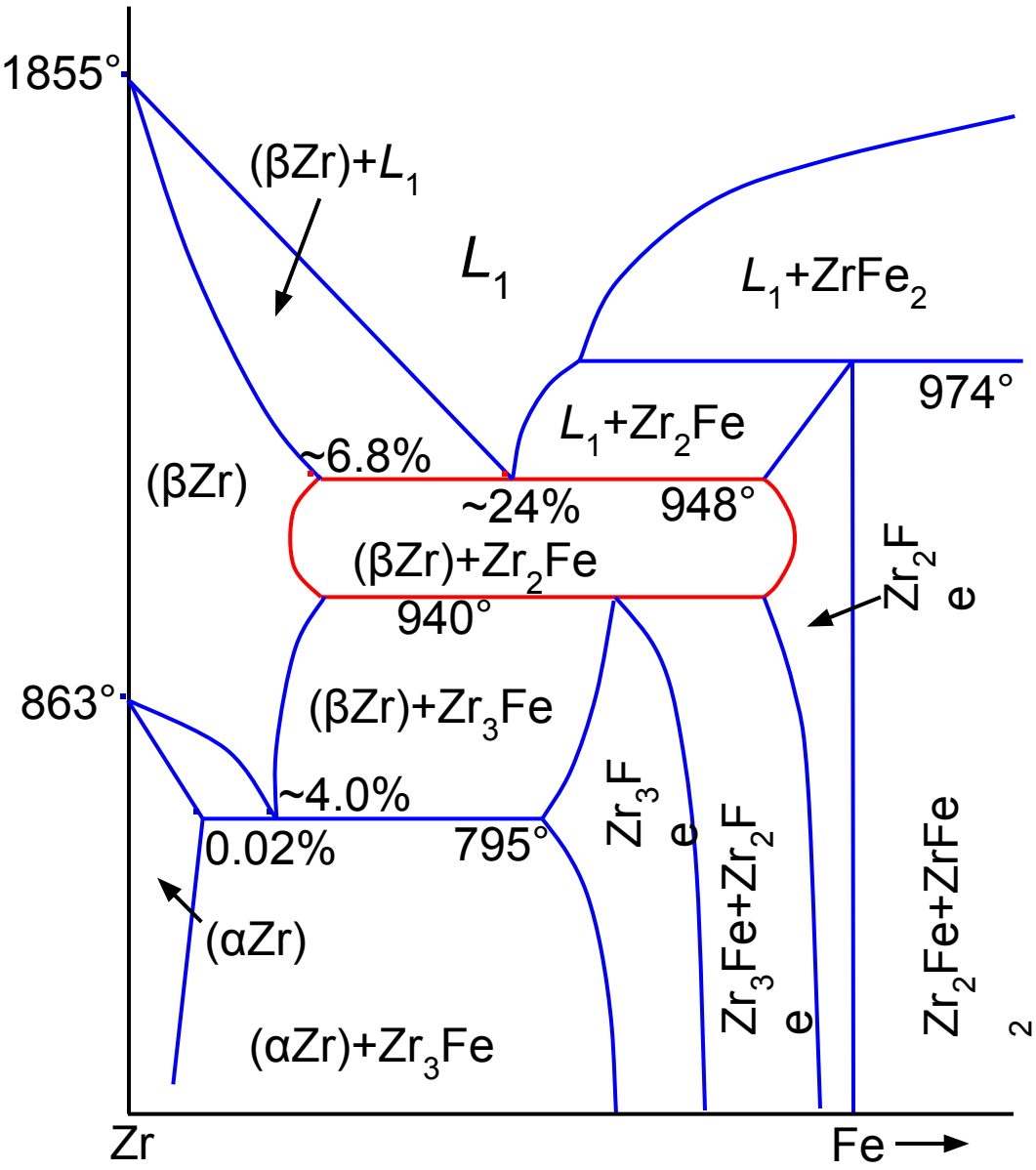

1414°
0.1%
1066°
(Si)
L
(Si)+L
231.9681°
231.9°
L+(βSn)
(Si)+(βSn)
(βSn)
Si
Sn

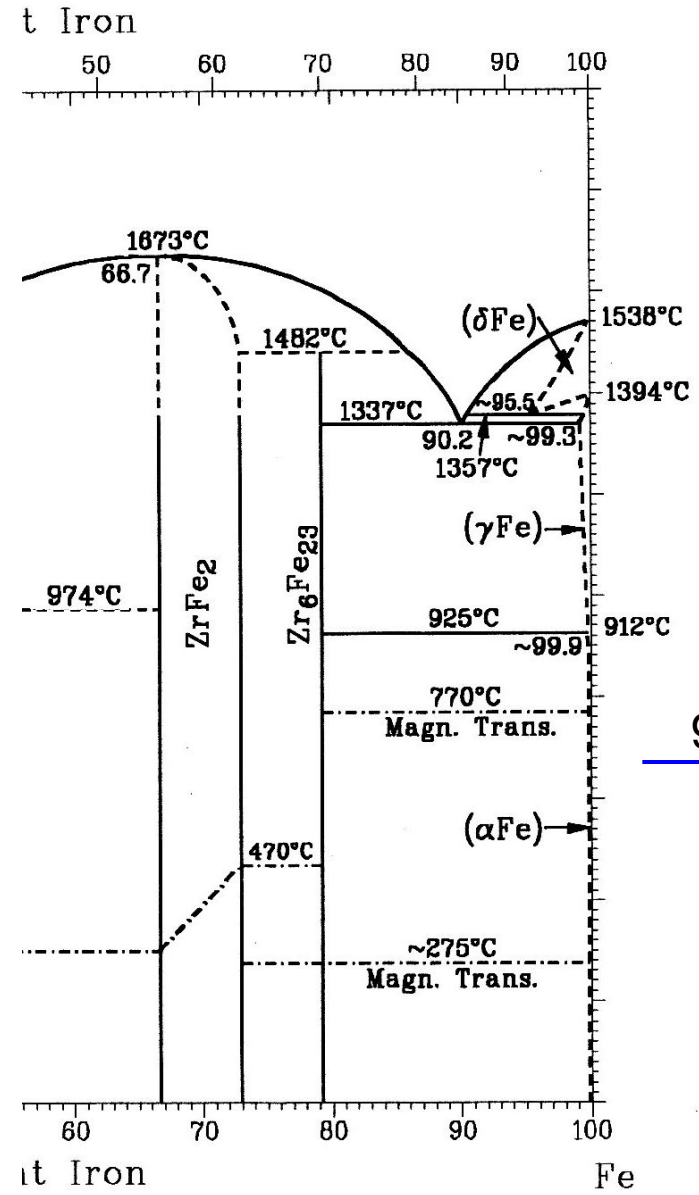

Weight Percent Tin
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
1414°C
L
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0.1%
1066°C
(Si)
231.9°C
(Si)
(Si) + (βSn)
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
0.12
Si
Atomic Percent Tin

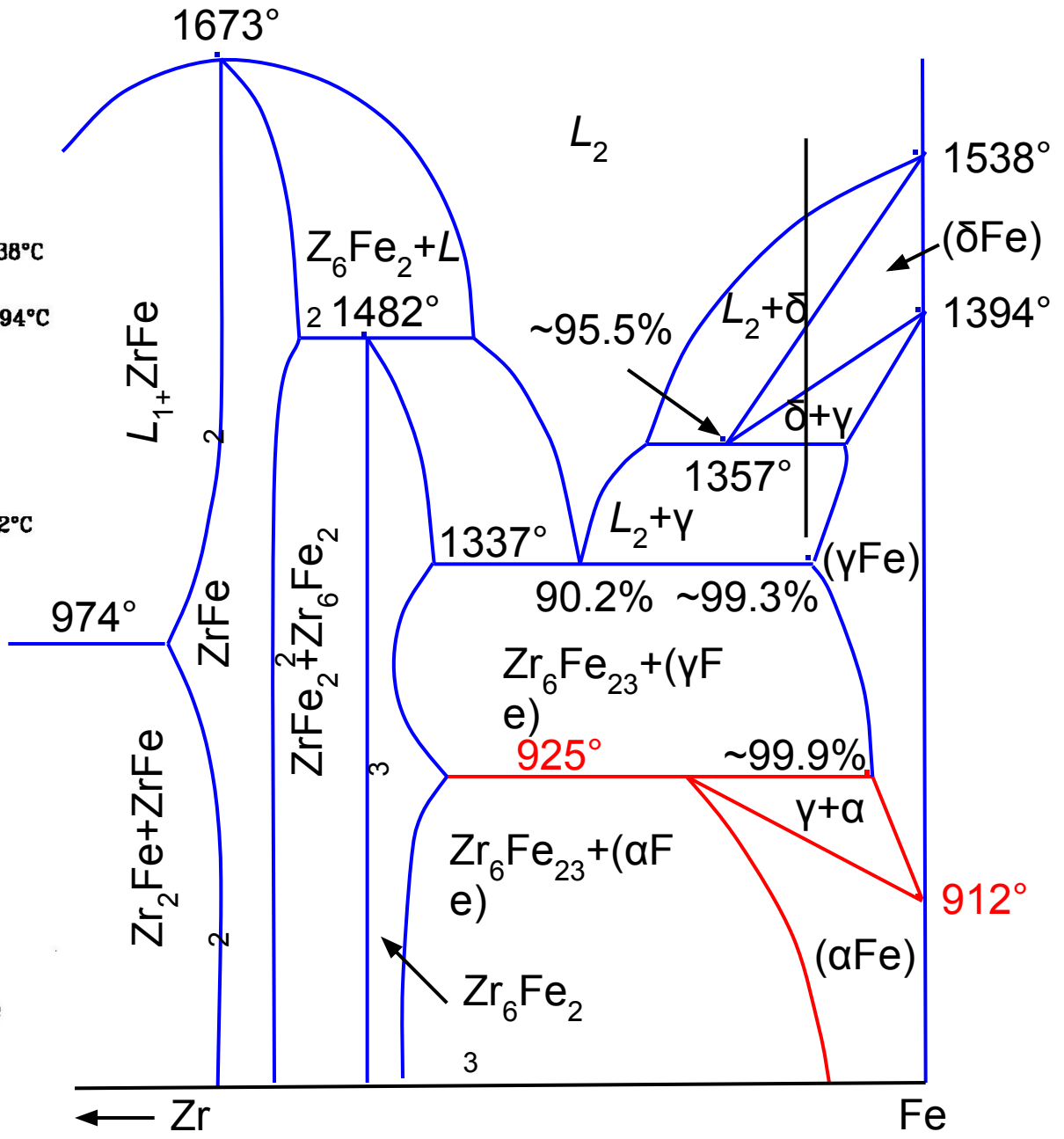

1414°
0.1%
1066°
(Si)
L
(Si)+L
231.9681°
231.9°
L+(βSn)
(Si)+(βSn)
(βSn)
Si
Sn

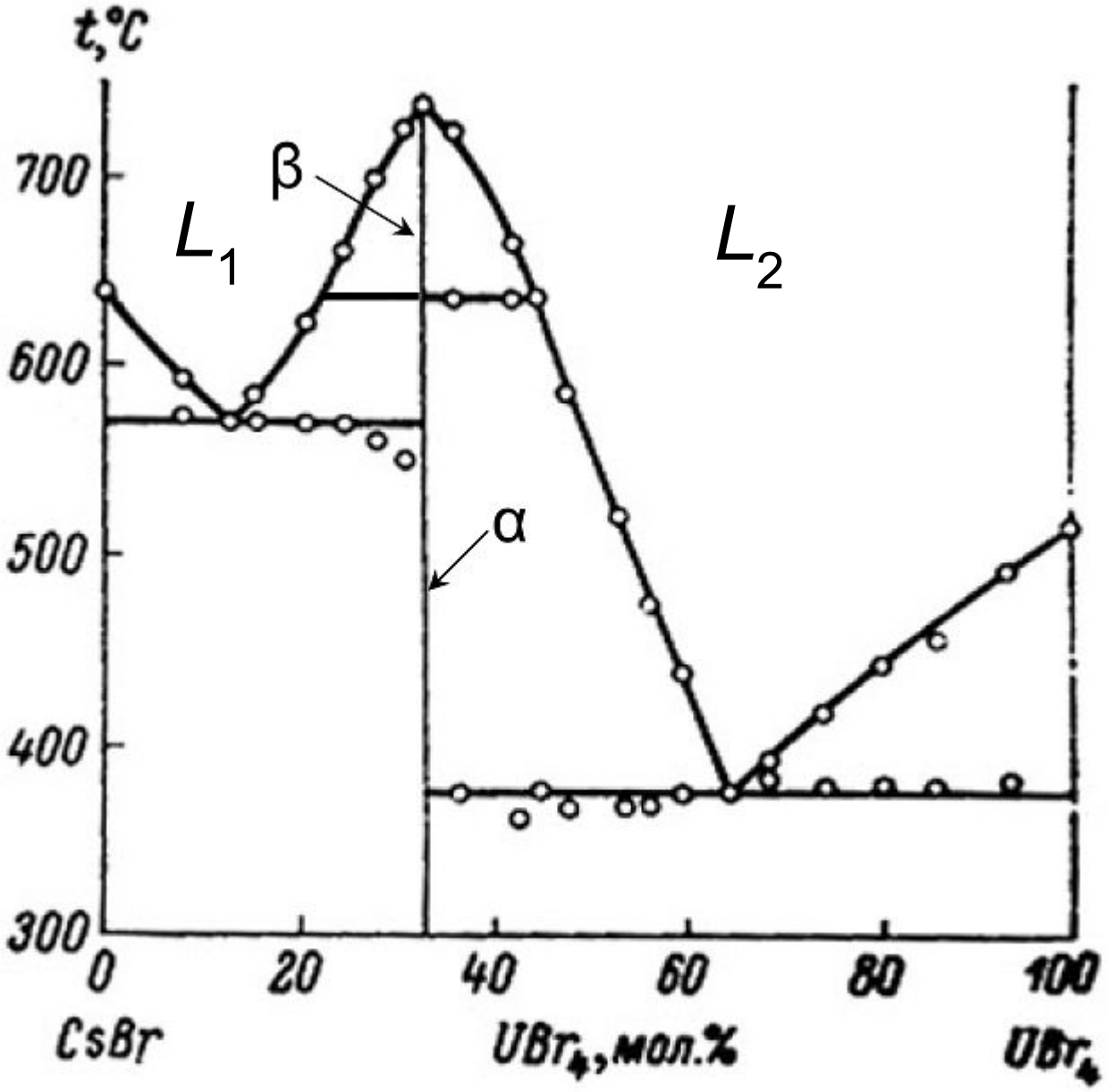

Weight Percent Iron
Atomic Percent Iron
Temperature °C
Zr
Fe
L
1855°C
1673°C
66.7
1538°C
(δFe)
1482°C
1394°C
1337°C
~95.5
90.2
~99.3
1357°C
(γFe)
(βZr)
~6.8
948°C
940°C
~24
974°C
925°C
912°C
~99.9
863°C
4.0
795°C
0.02
770°C
Magn. Trans.
(αFe)
470°C
(αZr)
Zr3Fe
Zr2Fe
ZrFe2
Zr6Fe23
~300°C
Magn. Trans.
~275°C
Magn. Trans.

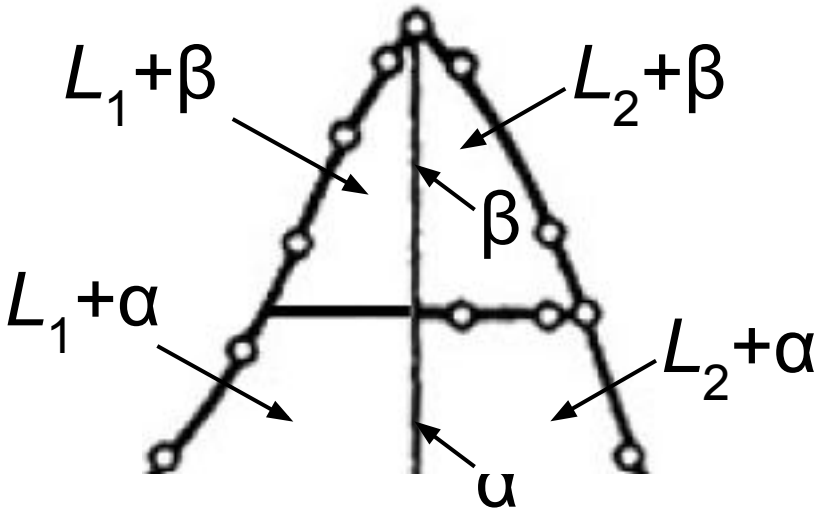

Weight
0
10
20
30
2000
1855°C
1800
1600
1400
1200
1000
863°C
800
600
400
200
0
L
(βZr)
~6.8
948°C
940°C
~24
974°C
4.0
795°C
0.02
Zr2Fe
Zr3Fe
(αZr)
~30
Magn.
Temperature °C
0
10
20
30
40
Zr
Atomic

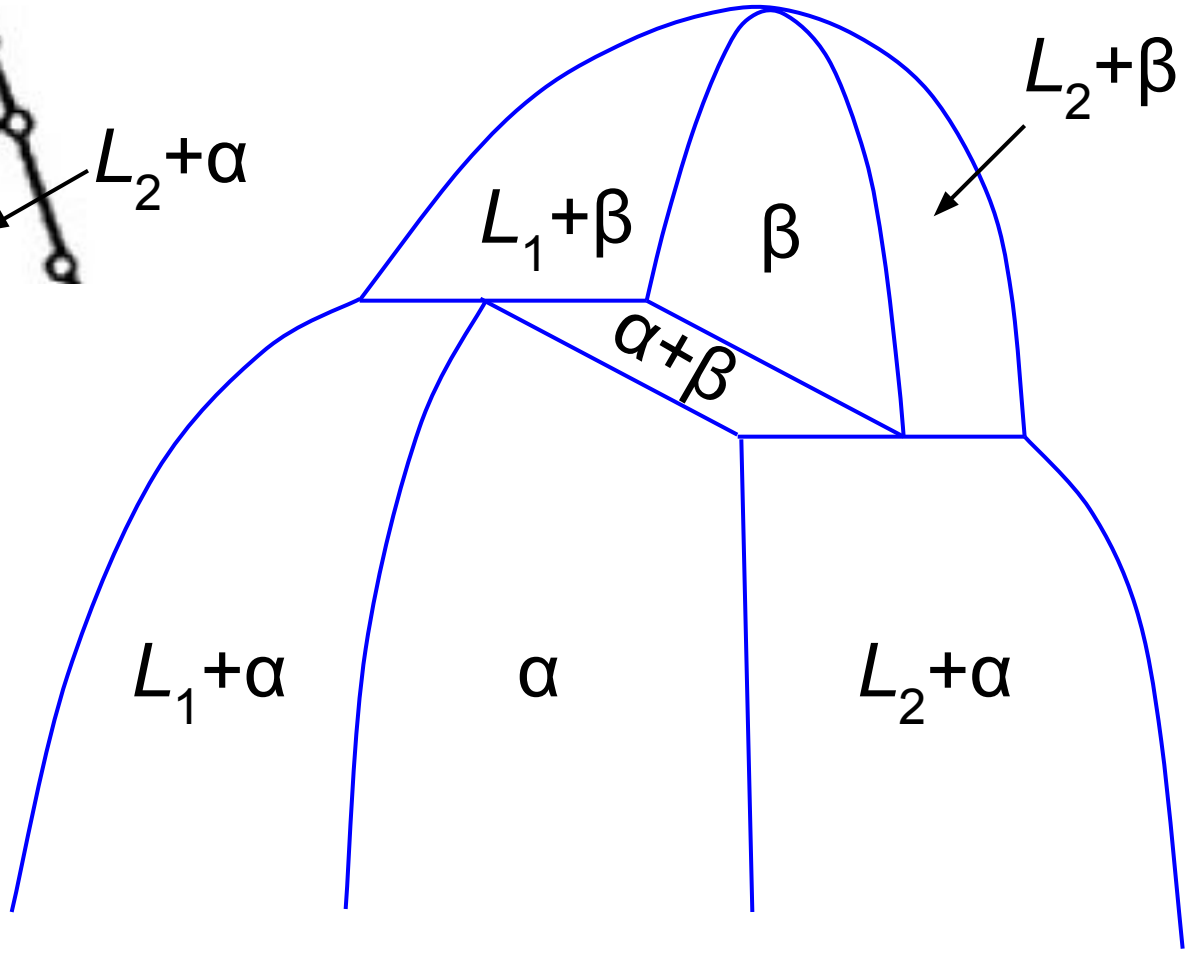

1855°
(βZr)+L1
L1
L1+ZrFe2
974°
L1+Zr2Fe
~6.8%
(βZr)
~24%
948°
(βZr)+Zr2Fe
940°
Zr2Fe
863°
(βZr)+Zr3Fe
~4.0%
Zr3Fe
0.02%
795°
(αZr)
Zr3Fe+Zr2Fe
(αZr)+Zr3Fe
Zr2Fe+ZrFe2
Zr
Fe

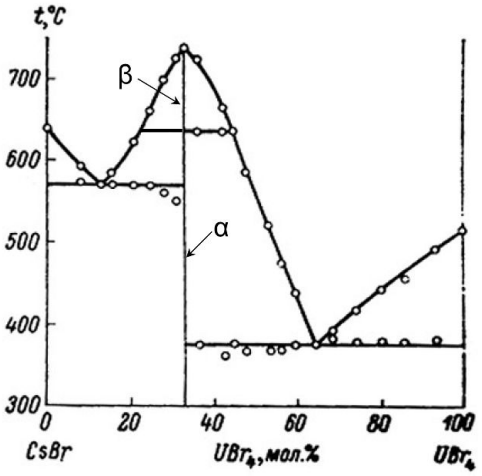

t Iron
50
60
70
80
90
100
1673°C
66.7
1482°C
(δFe)
1538°C
1394°C
1337°C
~95.5
90.2
~99.3
1357°C
(γFe)
974°C
ZrFe2
Zr6Fe23
925°C
912°C
~99.9
770°C
Magn. Trans.
(αFe)
470°C
~275°C
Magn. Trans.
60
70
80
90
100
t Iron
Fe


1673°
L2
1538°
(δFe)
Z6Fe2+L2
1482°
1394°
~95.5%
L2+δ
δ+γ
1357°
L2+γ
1337°
(γFe)
90.2%
~99.3%
974°
L1+ZrFe2
ZrFe
ZrFe2+Zr6Fe2
Zr6Fe23+(γFe)
925°
~99.9%
γ+α
Zr6Fe23+(αFe)
912°
Zr2Fe+ZrFe2
(αFe)
Zr6Fe23
Zr
Fe


t,°C
700
600
500
400
300
β
L1
L2
α
0
20
40
60
80
100
CsBr
UBr4, мол.%
UBr4


L_1+β
L_2+β
β
L_1+α
L_2+α
α


L_2+β
L_1+β
β
α+β
L_1+α
α
L_2+α



L_1+β

L_2+β

β

L_1

α+β

L_1

L_1+α

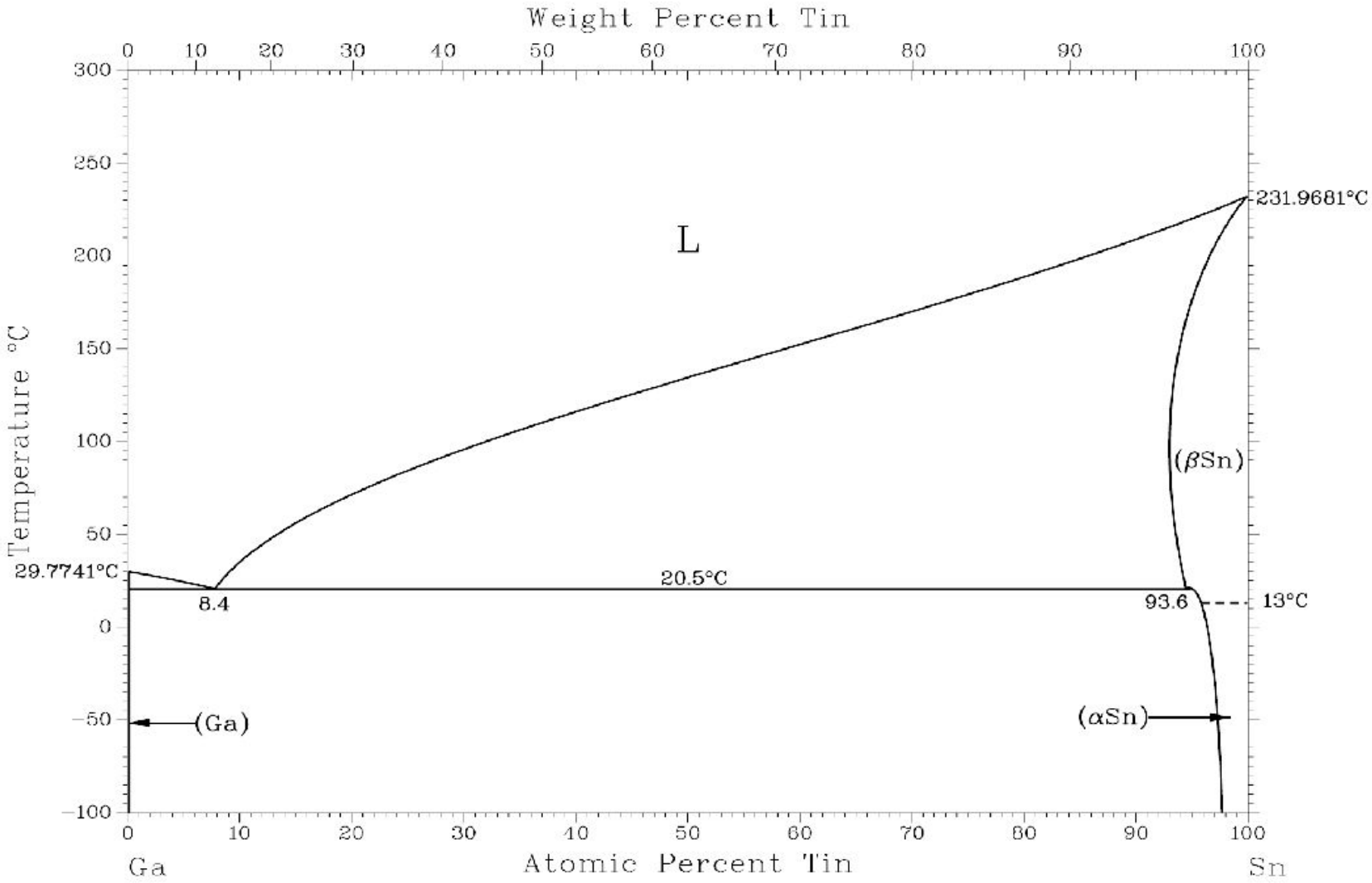
α

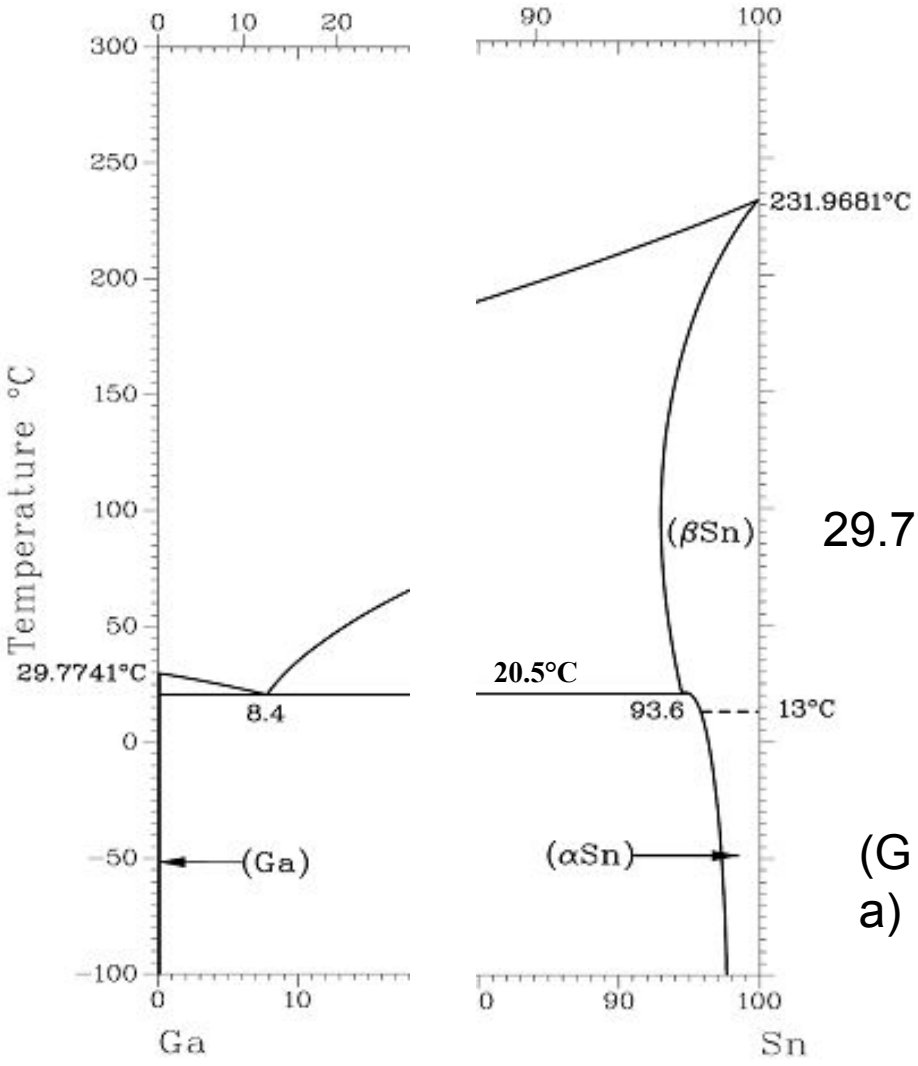
L_2+α

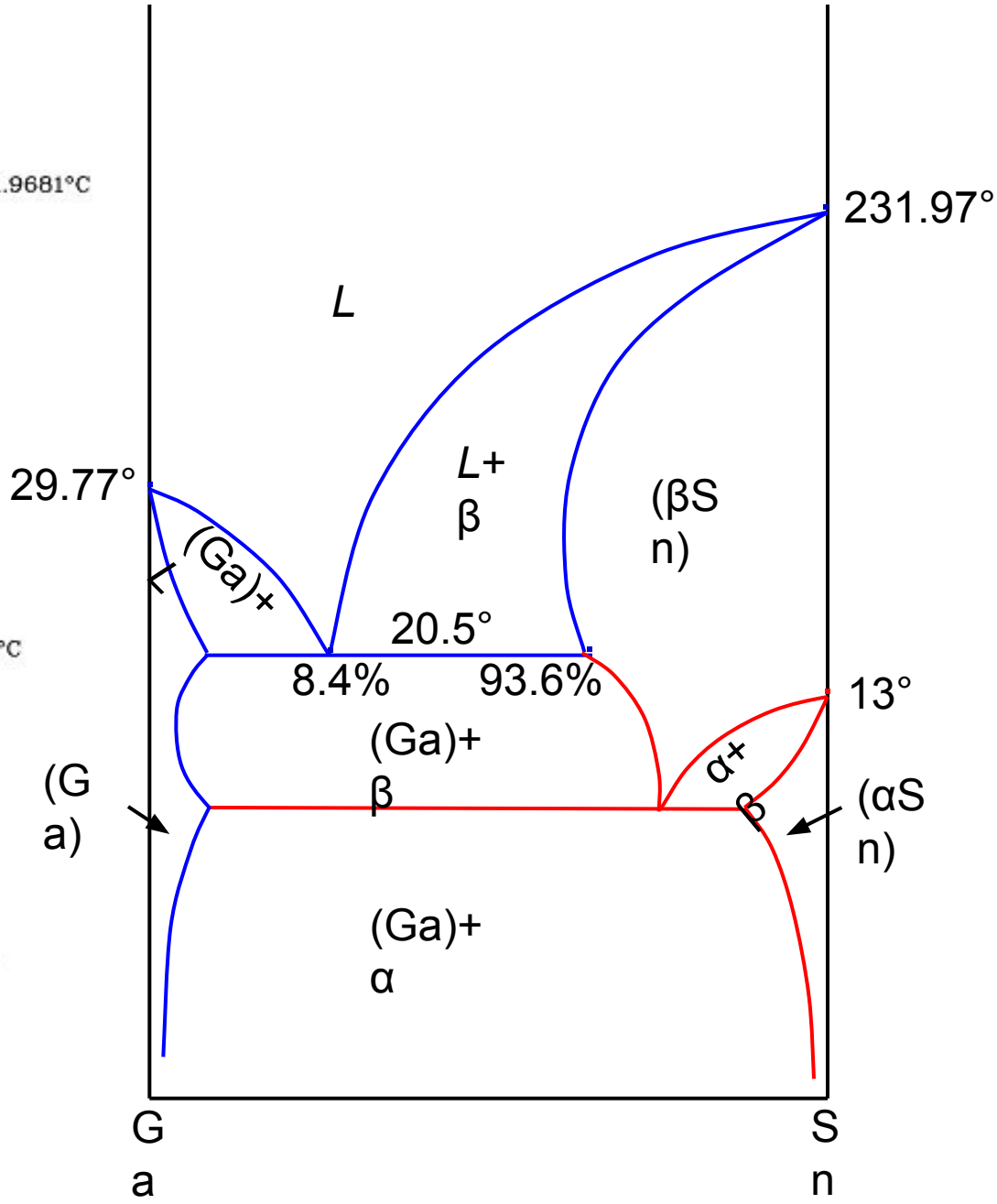
CsBr

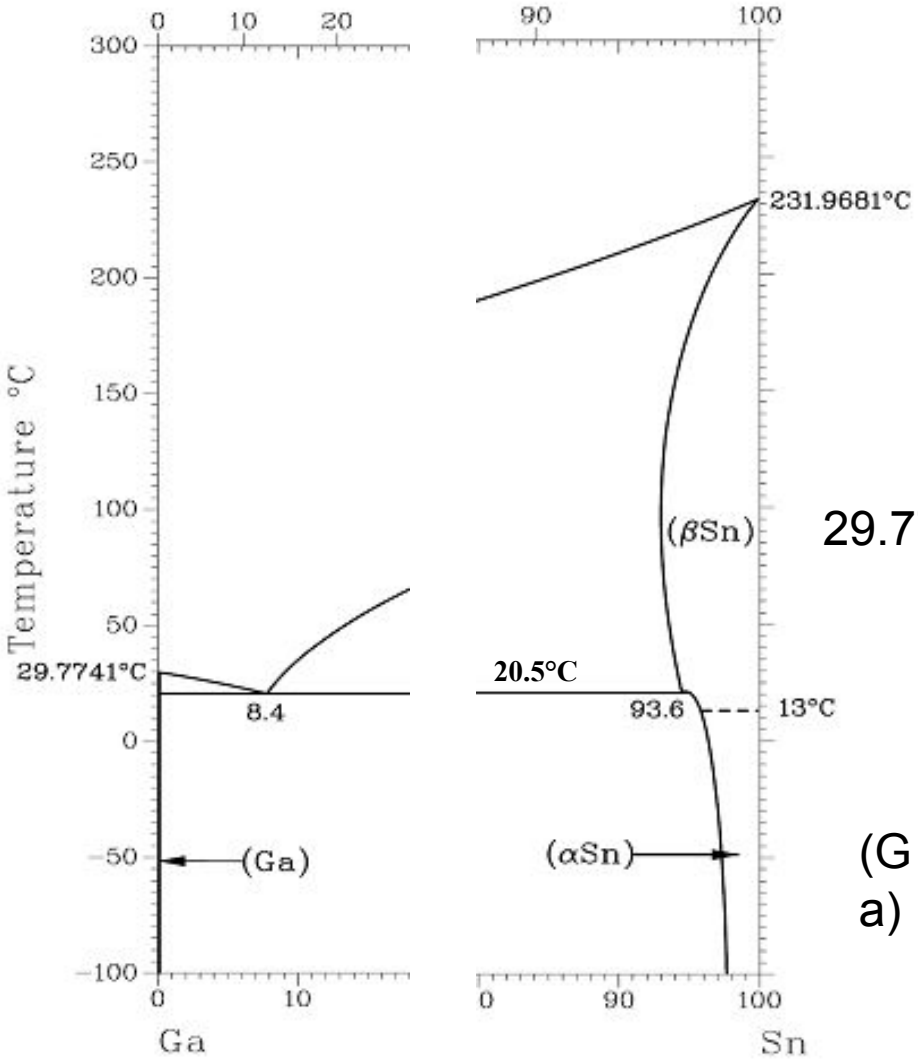
UBr_4

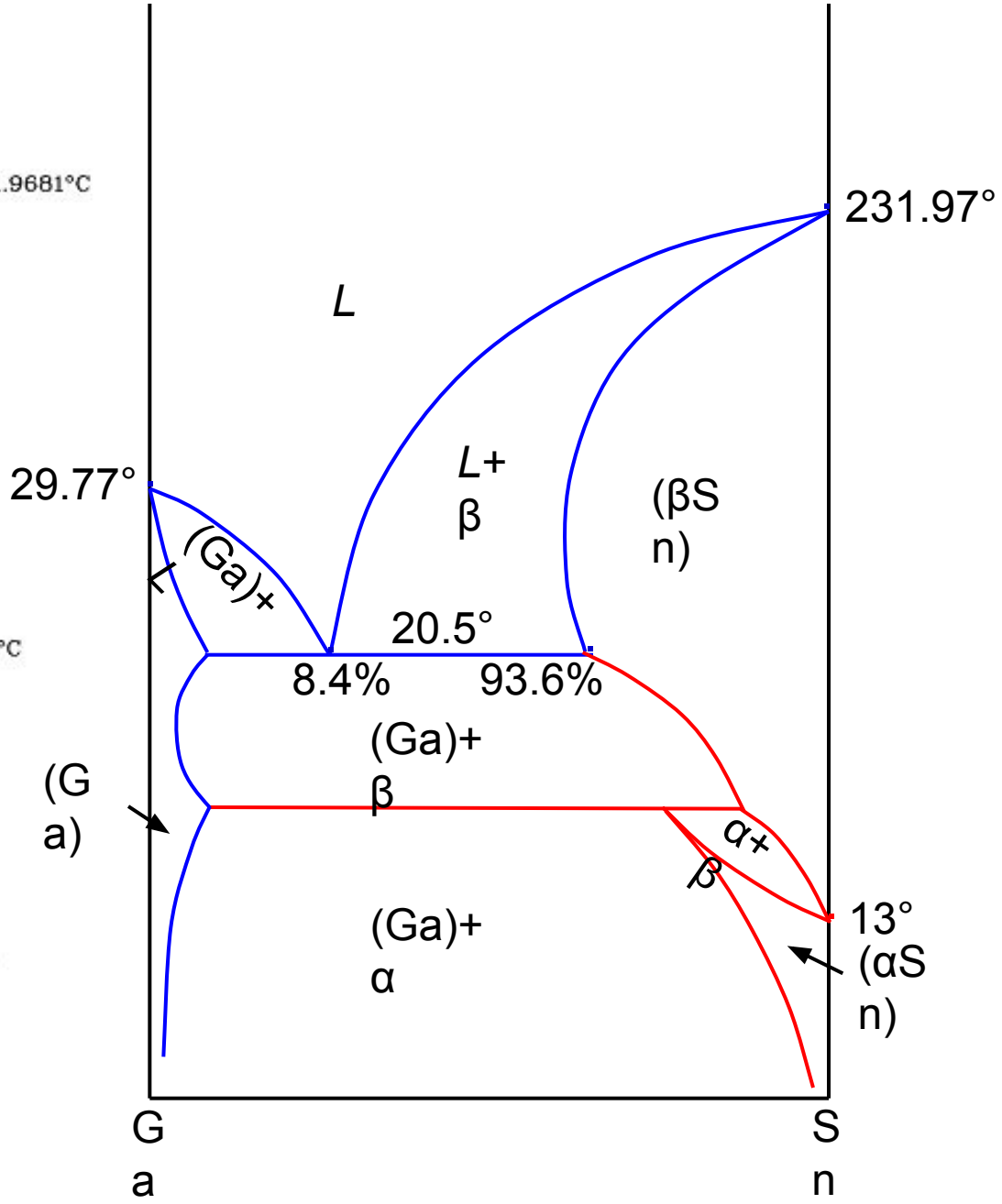
Assessed Ga-Sn phase diagram.




Temperature °C
300
250
200
150
100
50
0
−50
−100
0
10
20
29.7741°C
8.4
(Ga)
Ga
90
100
231.9681°C
(βSn)
20.5°C
93.6
13°C
(αSn)
0
90
100
Sn


231.97°
L
29.77°
L+
β
(βS
n)
L+(Ga)
20.5°
8.4%
93.6%
13°
(Ga)+
β
α+
β
(G
a)
(αS
n)
(Ga)+
α
G
a
S
n


Temperature °C
300
250
200
150
100
50
0
−50
−100
0
10
20
Ga
29.7741°C
8.4
(Ga)
90
100
0
90
100
Sn
231.9681°C
(βSn)
20.5°C
93.6
13°C
(αSn)


231.97°
L
29.77°
L+
β
(βS
n)
L+(Ga)
20.5°
8.4%
93.6%
(Ga)+
β
(G
a)
α+
β
13°
(αS
n)
(Ga)+
α
G
a
S
n

1) Горизонтали на *T-x* 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 K; ***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.