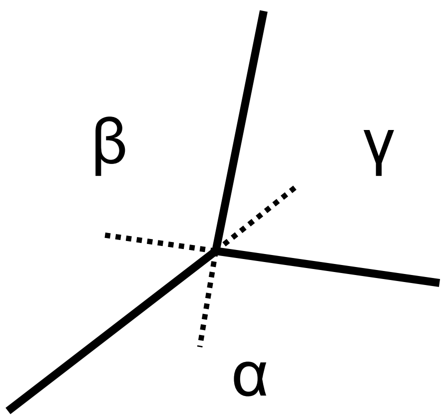
Правила фаз и соприкосновения фазовых пространств

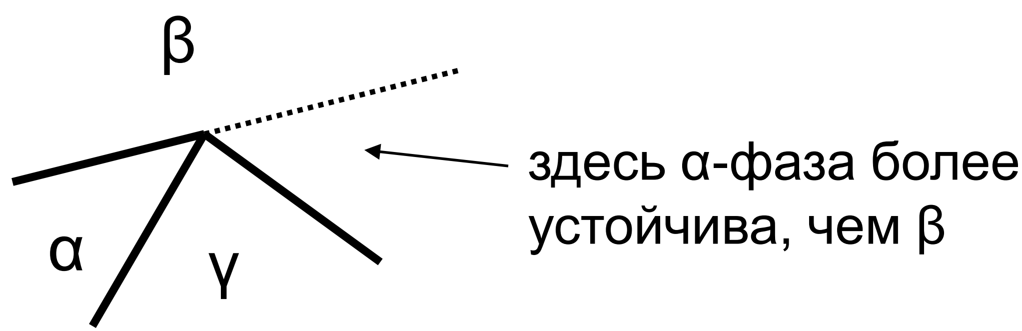
В.Е. Антонов
Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка

Рассматриваются диаграммы, на которых взаимные пересечения границ фазовых областей не являются особыми точками (линиями, поверхностями и т.д.) для химпотенциалов участвующих в реакции фаз, и потому каждая из границ допускает метастабильное продолжение за точку (линию,…) пересечения.

Наличие метастабильных равновесий накладывает ограничения на взаимное расположение границ стабильных равновесий. Один из важных случаев – тройная точка:



Продолжение линии равновесия между 2-мя фазами должно попадать в область устойчивости 3-ей фазы.



Правило фаз Гиббса для *T-P-X* диаграмм

Первый нижний индекс нумерует компоненты, второй – фазы.
Общее число компонентов *n*; общее число фаз *p*.

$$\begin{cases} \mu_{11} = \mu_{12} = \cdots = \mu_{1p} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_{n1} = \mu_{n2} = \cdots = \mu_{np} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{11} + x_{21} + \cdots + x_{n1} = 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{1p} + x_{2p} + \cdots + x_{np} = 1 \end{cases}$$

Количество уравнений
$U = n(p - 1) + p$;

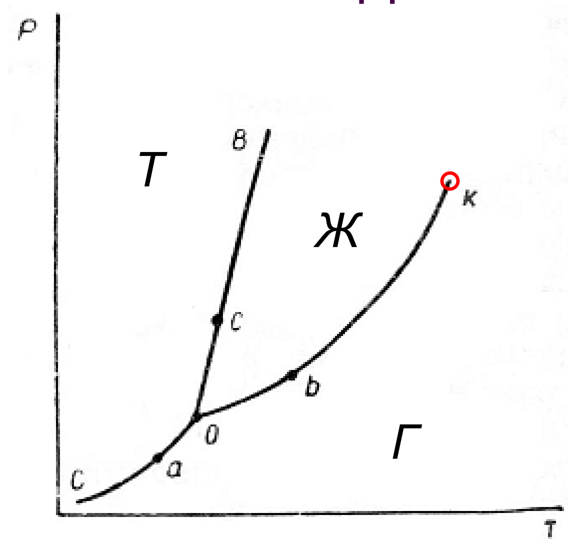
Количество переменных
$N = np + 2$;

Число степеней свободы
$N - U = np + 2 - np + n - p =$

$$\boxed{\boldsymbol{n - p + 2 = \mathrm{f}_G}}$$

$\mathrm{f}_G = 0 \Rightarrow$ нон- или инвариантное равновесие;
$\mathrm{f}_G = 1 \Rightarrow$ моно- или унивариантное равновесие;
$\mathrm{f}_G = 2 \Rightarrow$ бивариантное равновесие…

Однокомпонентная система, $n = 1$



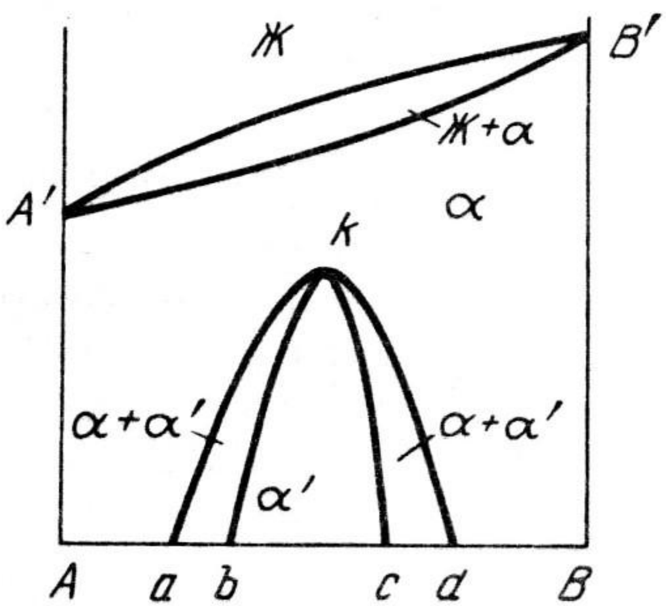
$$\boxed{f_G = n - p + 2 = 3 - p \geq 0}$$

$p = 3 \Rightarrow f_G = 0 \Rightarrow$ точка “*O*”

$p = 2 \Rightarrow f_G = 1 \Rightarrow$ линия “*b*”

$p = 1 \Rightarrow f_G = 2 \Rightarrow$ область “*Ж*”

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



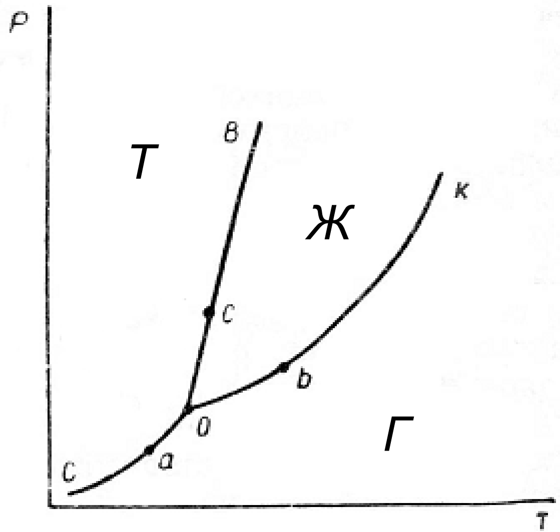
$$\boxed{f_G = n - p + 1 = 3 - p \geq 0}$$

$p = 1 \Rightarrow f_G = 2 \Rightarrow$ область “*Ж* ”

$p = 2 \Rightarrow f_G = 1 \Rightarrow$ область “*Ж*+α”

$p = 3 \Rightarrow f_G = 0 \Rightarrow$

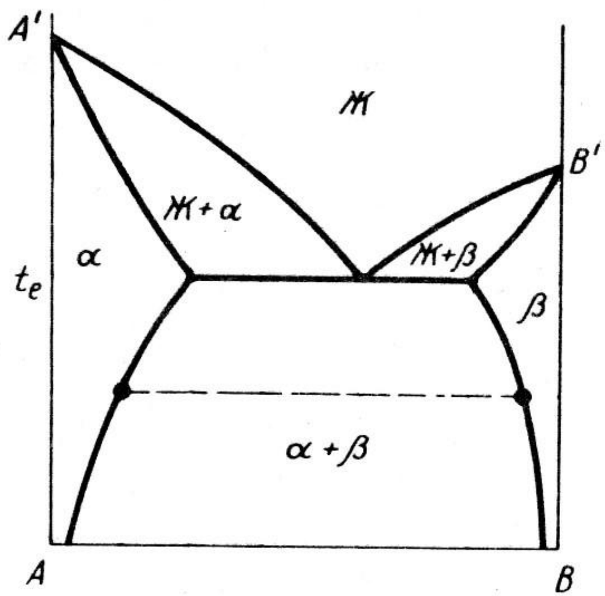
Однокомпонентная система, n = 1



$$\boxed{f_G = n - p + 2 = 3 - p \geq 0}$$

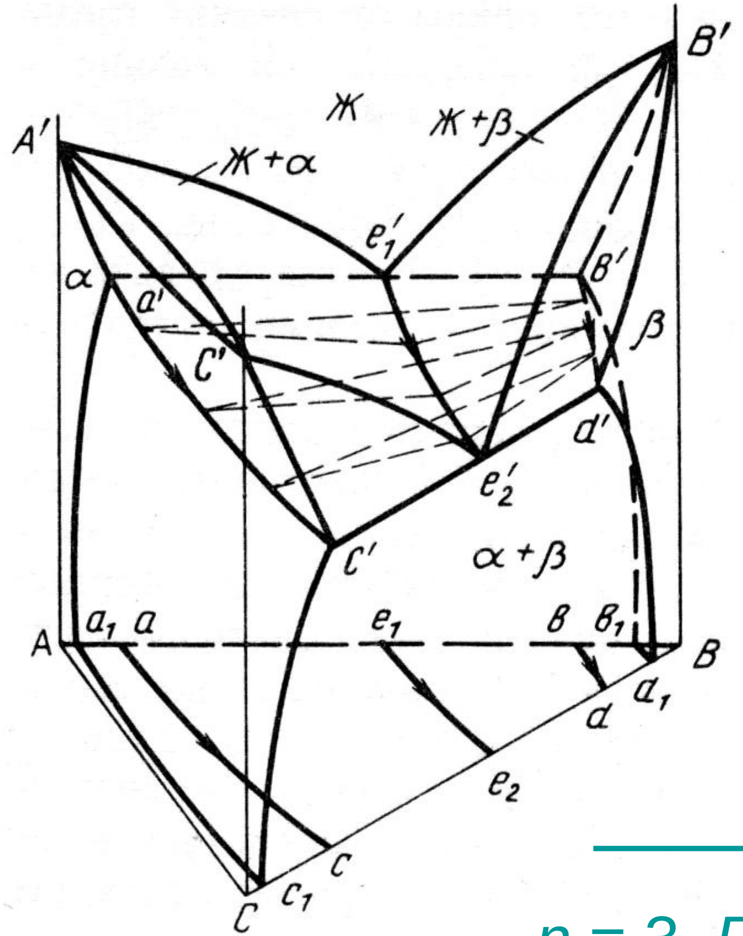
$p = 3 \Rightarrow f_G = 0 \Rightarrow$ точка “O”
$p = 2 \Rightarrow f_G = 1 \Rightarrow$ линия “b”
$p = 1 \Rightarrow f_G = 2 \Rightarrow$ область “α”

Двухкомпонентная система, n = 2, P = const



$$\boxed{f_G = n - p + 1 = 3 - p \geq 0}$$

$p = 1 \Rightarrow f_G = 2 \Rightarrow$ область “α”
$p = 2 \Rightarrow f_G = 1 \Rightarrow$ область “$\alpha+\beta$”
$p = 3 \Rightarrow f_G = 0 \Rightarrow$ линия при $T=t_e$



Трехкомпонентная система

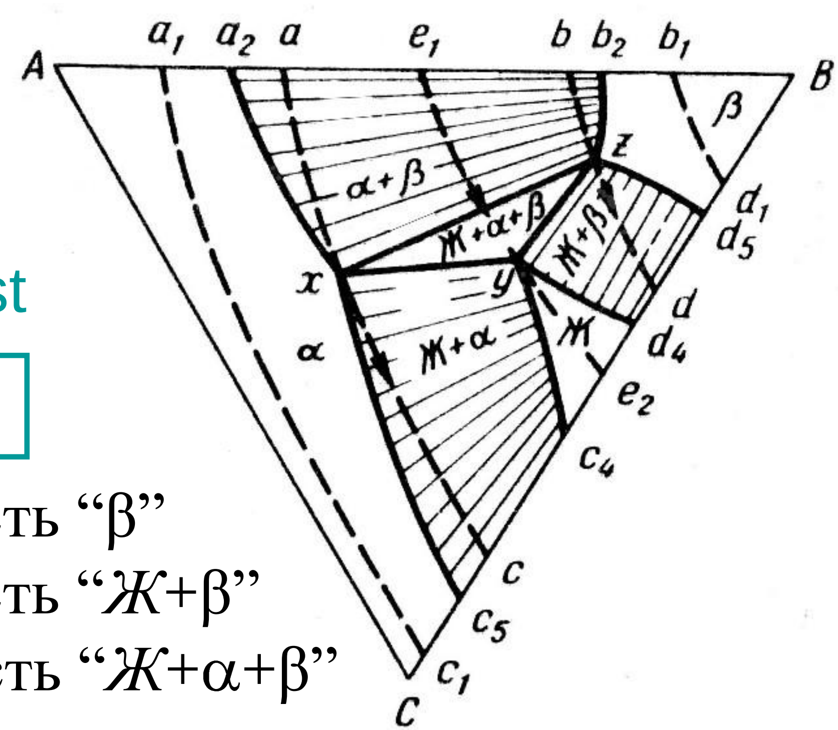
$n = 3,\ P = \mathrm{const}$

$$\boxed{f_G = n - p + 1 = 4 - p \geq 0}$$

$p = 1 \;\Rightarrow\; f_G = 3 \Rightarrow$ объем “β”

$p = 2 \;\Rightarrow\; f_G = 2 \Rightarrow$ объем “Ж+β”

$p = 3 \;\Rightarrow\; f_G = 1 \Rightarrow$ объем “Ж+α+β”



$n = 3,\ P,T = \mathrm{const}$

$$\boxed{f_G = n - p + 0 = 3 - p \geq 0}$$

$p = 1 \;\Rightarrow\; f_G = 2 \Rightarrow$ область “β”

$p = 2 \;\Rightarrow\; f_G = 1 \Rightarrow$ область “Ж+β”

$p = 3 \;\Rightarrow\; f_G = 0 \Rightarrow$ область “Ж+α+β”

Введем концентрации $X_1, \ldots X_n$, которые могут откладываться по осям координат.

$$\begin{cases} \mu_{11} = \mu_{12} = \cdots = \mu_{1p} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_{n1} = \mu_{n2} = \cdots = \mu_{np} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{11} + x_{21} + \cdots + x_{n1} = 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{1p} + x_{2p} + \cdots + x_{np} = 1 \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\boldsymbol{n - p + 2 = \mathrm{f}_G}}$$

$$\begin{cases} X_1 = m_1 x_{11} + m_2 x_{12} + \cdots + m_p x_{1p} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ X_n = m_1 x_{n1} + m_2 x_{n2} + \cdots + m_p x_{np} \end{cases}$$

$$m_1 + m_2 + \cdots + m_p = 1$$

$$\mathrm{U_m} = n + 1$$

$$\mathrm{N_m} = p + n$$

$$\mathrm{N_m} - \mathrm{U_m} = p + n - n - 1 = p - 1;$$

$$\mathrm{f}_G + (\mathrm{N_m} - \mathrm{U_m}) = n - p + 2 + p - 1 = \boxed{\boldsymbol{n + 1}}$$

$(n + 1)$ – это размерность полной фазовой диаграммы с осями P, T, $X_1, \ldots X_{n-1}$.

Теорема Райнза (Rhines, 1956):

A field of the phase diagram, representing equilibrium among a given number of phases, can be bounded only by regions representing equilibria among one more or one less than the given number of phases. … In applying this rule it is admissible, and proper to consider univariant equilibrium isotherms as "regions".

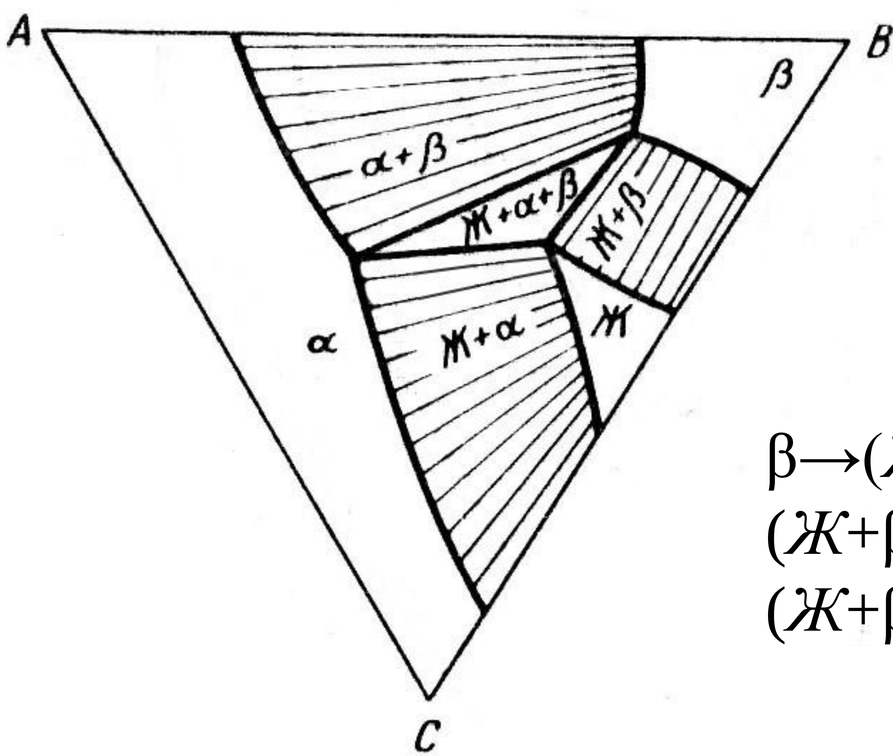
F.N. Rhines "*Phase Diagrams in Metallurgy* ",
N.-Y., McGraw-Hill, 1956, p. 209.

Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между ***n*** фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между ***n*-1** или ***n*+1** фазой. … При пользовании этим правилом не только допустимо, но даже целесообразно рассматривать изотермы одновариантного равновесия как «области».

Ф. Райнз "*Диаграммы фазового равновесия в металлургии*",
М., Металлургиздат, 1960, с. 239.

Теорема Райнза: Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между ***n*** фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между ***n*-1** или ***n*+1** фазой.

При пользовании этим правилом не только допустимо, но даже целесообразно рассматривать изотермы одновариантного равновесия как «области».



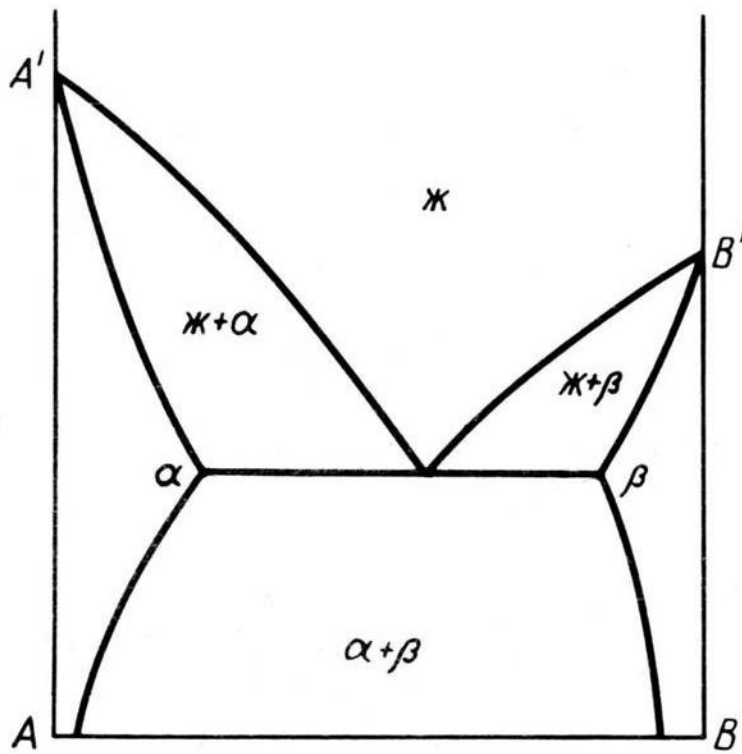
$\beta \rightarrow (Ж+\beta) \Rightarrow 1 \rightarrow 2 \Rightarrow n \rightarrow n+1$

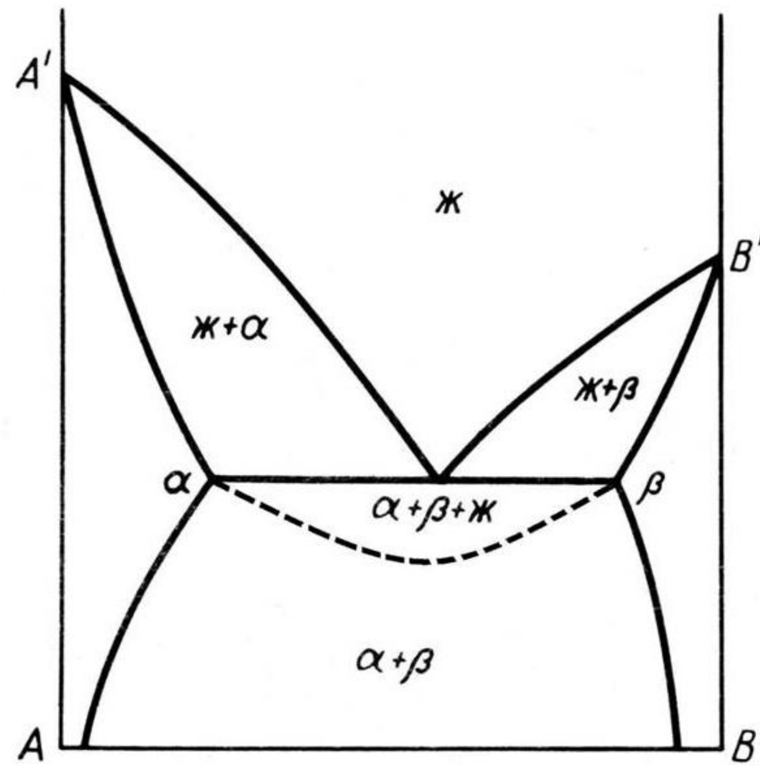
$(Ж+\beta) \rightarrow Ж \Rightarrow 2 \rightarrow 1 \Rightarrow n \rightarrow n-1$

$(Ж+\beta) \rightarrow (Ж+\alpha+\beta) \Rightarrow 2 \rightarrow 3 \Rightarrow n \rightarrow n+1$

Теорема Райнза: Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между ***n*** фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между ***n*-1** или ***n*+1** фазой.

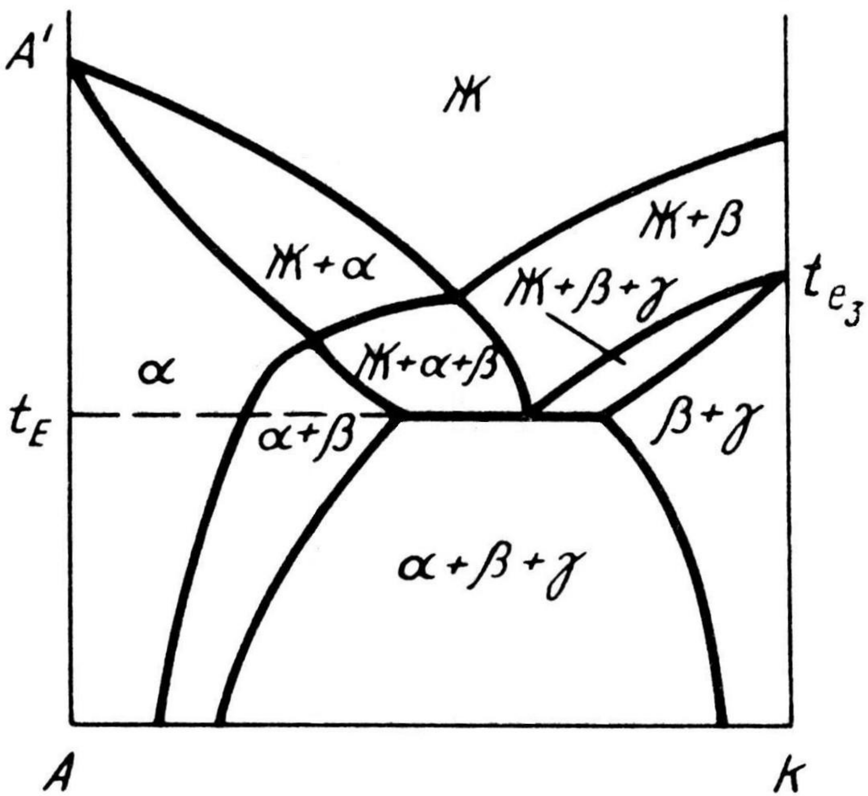
При пользовании этим правилом не только допустимо, но даже целесообразно рассматривать изотермы одновариантного равновесия как «области».

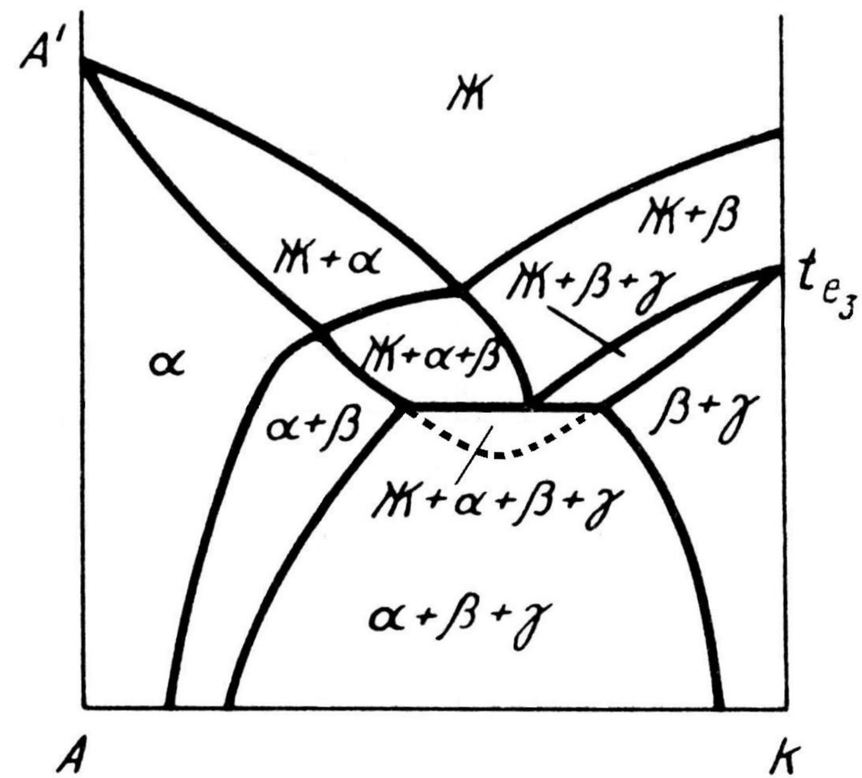




Теорема Райнза: Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между ***n*** фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между ***n*-1** или ***n*+1** фазой.

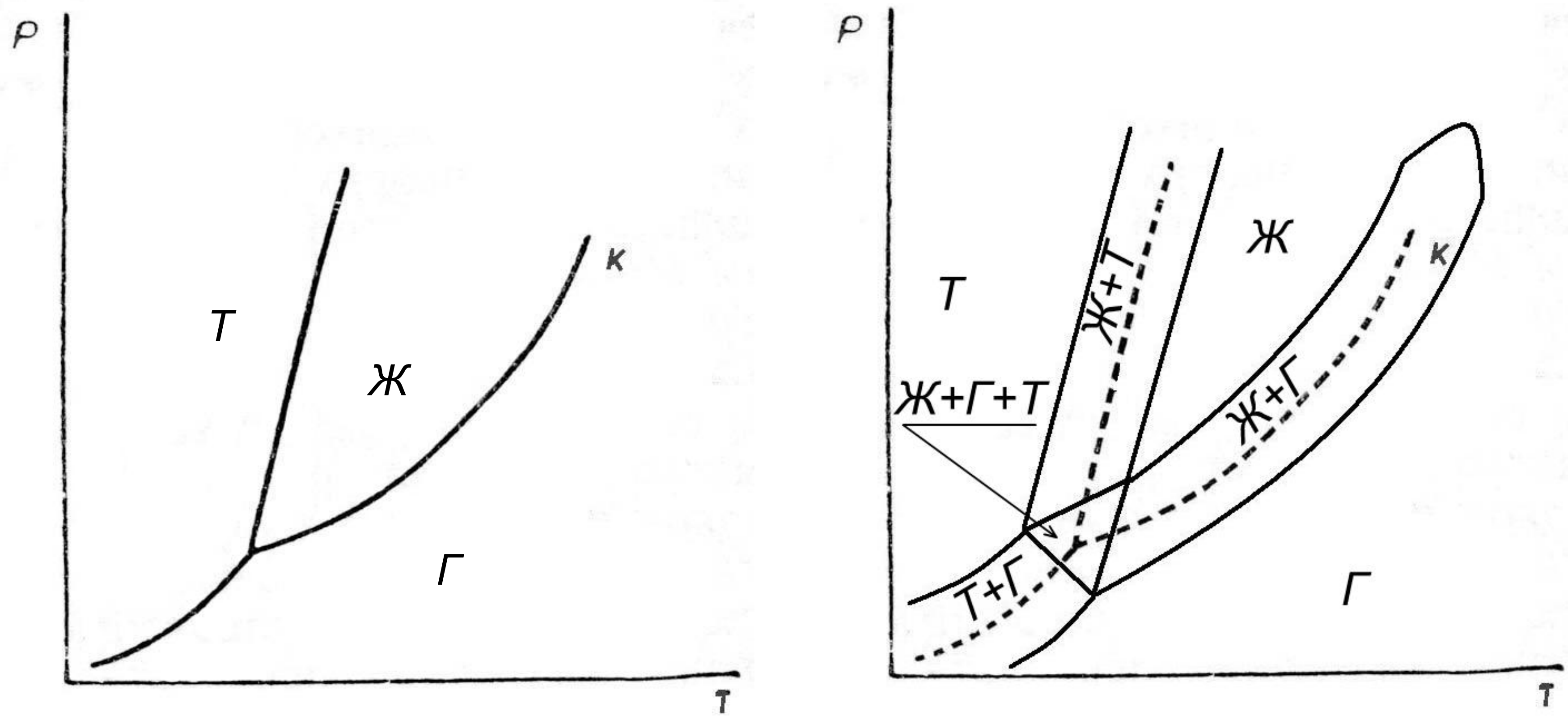
При пользовании этим правилом не только допустимо, но даже целесообразно рассматривать изотермы одновариантного равновесия как «области».





Теорема Райнза: Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между ***n*** фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между ***n*-1** или ***n*+1** фазой.

При пользовании этим правилом не только допустимо, но даже целесообразно рассматривать изотермы одновариантного равновесия как «области».



Палатник Лев Самойлович
(1909-1994)

Харьковский университет; с 1963 г. – ХПУ.

Основные научные интересы – получение и исследование пленочных и композиционных материалов для микроэлектроники, рентгеновской оптики, приборо- и машиностроения.

Опубликовал 13 монографий, более 500 научных работ и изобретений, воспитал 20 докторов и более 80 кандидатов наук. Цикл работ "Размерные эффекты в малых частицах твердого тела" был удостоен Государственной премии УССР.

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.

Пусть D^0 фаз не изменяются; D^- исчезают; D^+ появляются.

$$\begin{cases} \mu_{11}^{(0)} = \mu_{12}^{(0)} = \cdots = \mu_{1,D0}^{(0)} = \mu_{11}^{(-)} = \mu_{12}^{(-)} = \cdots = \mu_{1,D-}^{(-)} = \mu_{11}^{(+)} = \mu_{12}^{(+)} = \cdots = \mu_{1,D+}^{(+)} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_{n1}^{(0)} = \mu_{n2}^{(0)} = \cdots = \mu_{n,D0}^{(0)} = \mu_{n1}^{(-)} = \mu_{n2}^{(-)} = \cdots = \mu_{2,D-}^{(-)} = \mu_{n1}^{(+)} = \mu_{n2}^{(+)} = \cdots = \mu_{n,D+}^{(+)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{11}^{(0)} + x_{21}^{(0)} + \cdots + x_{n1}^{(0)} = 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{1D0}^{(0)} + x_{2D0}^{(0)} + \cdots + x_{n,D0}^{(0)} = 1 \\ x_{11}^{(-)} + x_{21}^{(-)} + \cdots + x_{n1}^{(-)} = 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{1,D-}^{(-)} + x_{2,D-}^{(-)} + \cdots + x_{n,D-}^{(-)} = 1 \\ x_{11}^{(+)} + x_{21}^{(+)} + \cdots + x_{n1}^{(+)} = 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{1,D+}^{(+)} + x_{2,D+}^{(+)} + \cdots + x_{n,D+}^{(+)} = 1 \end{cases}$$

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

$$\begin{cases} X_1 = m_1 x_{11} + m_2 x_{12} + \cdots + m_{D0} x_{1,D0} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ X_n = m_1 x_{n1} + m_2 x_{n2} + \cdots + m_{D0} x_{n,D0} \end{cases}$$

$$m_1 + m_2 + \cdots + m_p = 1$$

$U = n(D^0 + D^- + D^+ - 1) + (D^0 + D^- + D^+) + (D^- + D^+) + (n + 1)$
$= (n + 1)(D^0 + D^- + D^+) + 1 + (D^- + D^+)$

$N = n(D^0 + D^- + D^+) + 2 + (D^0 + D^- + D^+) + n$
$= (n + 1)(D^0 + D^- + D^+) + 2 + n$

$N - U = (n + 1)(D^0 + D^- + D^+) + 2 + n - (n + 1)(D^0 + D^- + D^+) - 1 - (D^- + D^+) =$

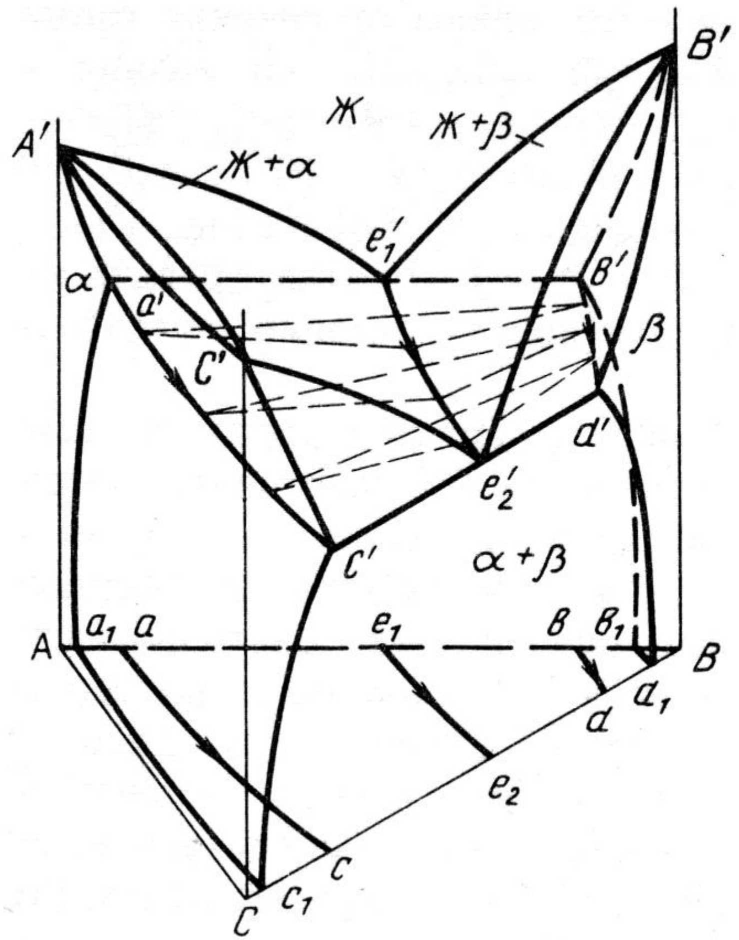
$$\boxed{\boldsymbol{(n + 1) - (D^- + D^+) = f_D = R_1}}$$

$$\boxed{R_1 = (n + 1) - (D^- + D^+)}$$

$(n + 1)$ – это размерность полной фазовой диаграммы в переменных P, T, X_1, …X_{n-1}. Если размерность сечения $R < n + 1$, то имеется $(n + 1) - R$ уравнений вида P = const или T = const или X_i = const. Вычтя число этих уравнений из числа степеней свободы, получим:

$$\boxed{R_1 = R - (D^- + D^+)}$$

правило Палатника



Трехкомпонентная система

$n = 3$, $P = \text{const}$

$\mathbf{R = 3}$

$(D^{-} + D^{+}) = R - R_1 = 3 - R_1$

$D^{-} \geq 0$ и $D^{+} \geq 0$

$R_1 = 2 \Rightarrow (D^{-} + D^{+}) = 1$

$\Rightarrow D^{-} = 0;\ D^{+} = 1$ или $D^{-} = 1;\ D^{+} = 0$

$\beta \Rightarrow \alpha+\beta$ через пов-сть $b'd'd_1b_1$

$\beta \Rightarrow Ж+\beta$ через пов-сть $B'b'd'$

$Ж+\alpha+\beta \Rightarrow \alpha+\beta$ через пов-сть $a'b'd'c'$

$R_1 = 1 \Rightarrow (D^{-} + D^{+}) = 2$

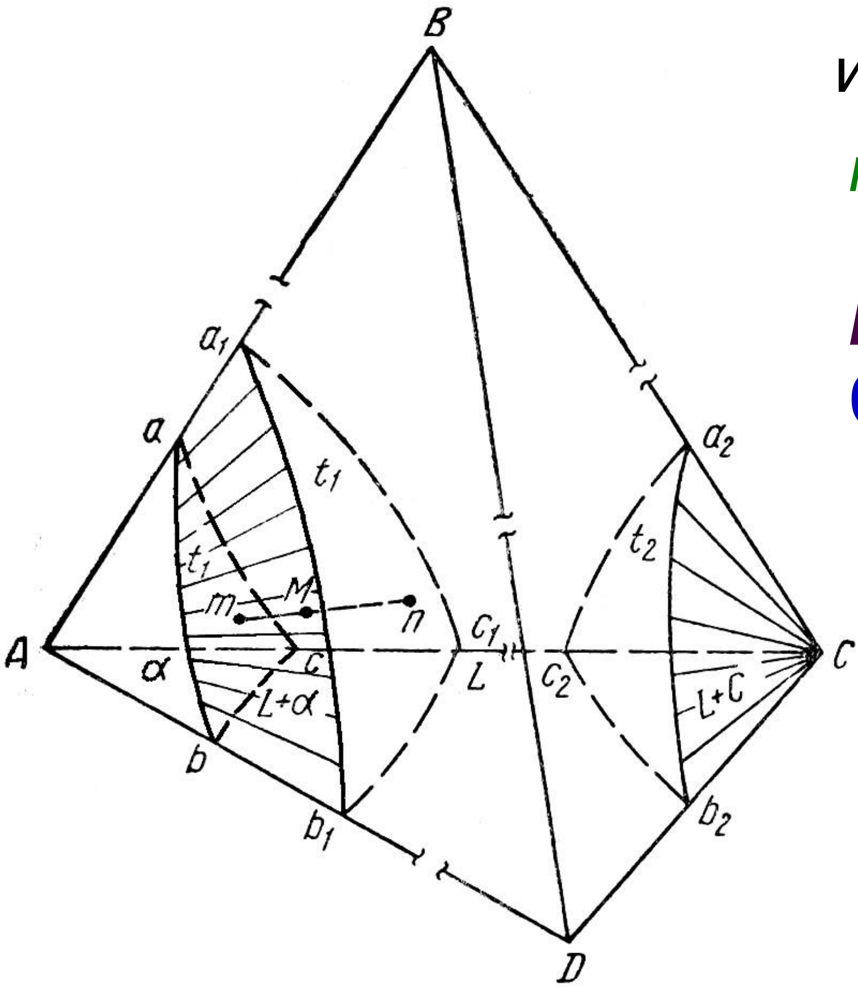
1) $D^{-} = 0;\ D^{+} = 2;$ $\Rightarrow$ $\beta \Rightarrow Ж+\alpha+\beta$ через линию $b'd'$

$D^{-} = 2;\ D^{+} = 0$ $\Rightarrow$ $Ж+\alpha+\beta \Rightarrow Ж$ через линию $e_1'e_2'd'b'$

2) $D^{-} = D^{+} = 1$ $\Rightarrow$ $Ж+\alpha \Rightarrow Ж+\beta$ через линию $e_1'e_2'd'b'$

Четырехкомпонентная система, изотермический тетраэдр

n = 4, P = const, T = const



R = 3

$(D^{-} + D^{+}) = R - R_1 = 3 - R_1$

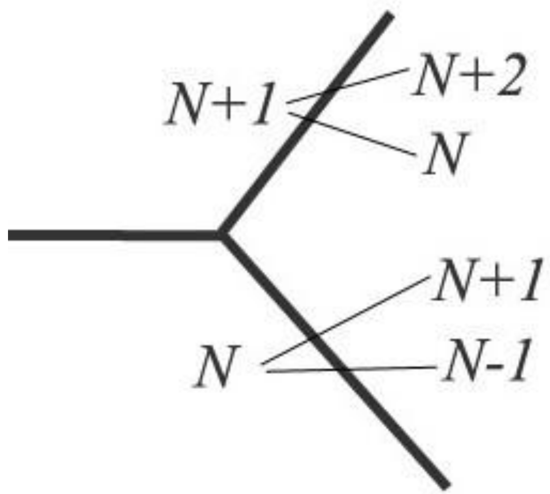
$R_1 = 2 \Rightarrow (D^{-} + D^{+}) = 1$

$\alpha \Rightarrow \alpha + L$ через пов-сть abc

$\alpha + L \Rightarrow L$ через пов-сть $a_1b_1c_1$

$L \Rightarrow L + C$ через пов-сть $a_2b_2c_2$

Тройная точка правилом Палатника (как и правилом Райнза) запрещена, хотя и является одним из главных элементов *T-P* диаграмм однокомпонентных систем.



Несовместные условия

Считается, что у границ нонвариантных и, иногда, моновариантных равновесий не все в порядке с размерностью, и их нужно уширять в области, добавляя лишнюю степень свободы.

Палатник также утверждал, что его правило будет справедливо для любых типов равновесий, если диаграммы строить в координатах V, S, X_1, …$X_{n\text{-}1}$, а не P, T, X_1, …$X_{n\text{-}1}$.

Пусть D^0 фаз не изменяются; D^- исчезают; D^+ появляются.

$$\begin{cases} \mu_{11}^{(0)} = \mu_{12}^{(0)} = \cdots = \mu_{1,D0}^{(0)} = \mu_{11}^{(-)} = \mu_{12}^{(-)} = \cdots = \mu_{1,D-}^{(-)} = \mu_{11}^{(+)} = \mu_{12}^{(+)} = \cdots = \mu_{1,D+}^{(+)} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_{n1}^{(0)} = \mu_{n2}^{(0)} = \cdots = \mu_{n,D0}^{(0)} = \mu_{n1}^{(-)} = \mu_{n2}^{(-)} = \cdots = \mu_{2,D-}^{(-)} = \mu_{n1}^{(+)} = \mu_{n2}^{(+)} = \cdots = \mu_{n,D+}^{(+)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{11}^{(0)} + x_{21}^{(0)} + \cdots + x_{n1}^{(0)} = 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{1D0}^{(0)} + x_{2D0}^{(0)} + \cdots + x_{n,D0}^{(0)} = 1 \\ x_{11}^{(-)} + x_{21}^{(-)} + \cdots + x_{n1}^{(-)} = 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{1,D-}^{(-)} + x_{2,D-}^{(-)} + \cdots + x_{n,D-}^{(-)} = 1 \\ x_{11}^{(+)} + x_{21}^{(+)} + \cdots + x_{n1}^{(+)} = 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{1,D+}^{(+)} + x_{2,D+}^{(+)} + \cdots + x_{n,D+}^{(+)} = 1 \end{cases}$$

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

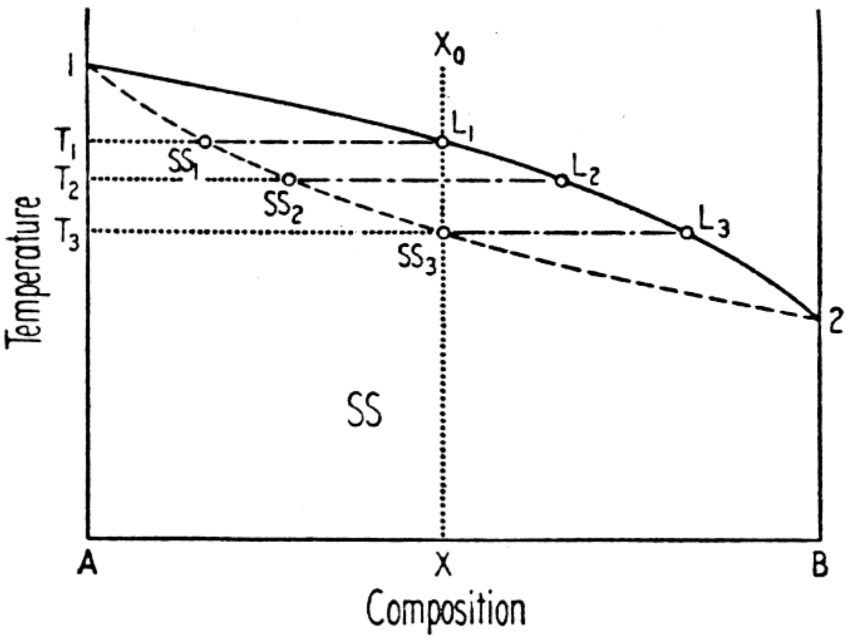
$$\begin{cases} X_1 = m_1 x_{11} + m_2 x_{12} + \cdots + m_{D0} x_{1,D0} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ X_n = m_1 x_{n1} + m_2 x_{n2} + \cdots + m_{D0} x_{n,D0} \end{cases}$$

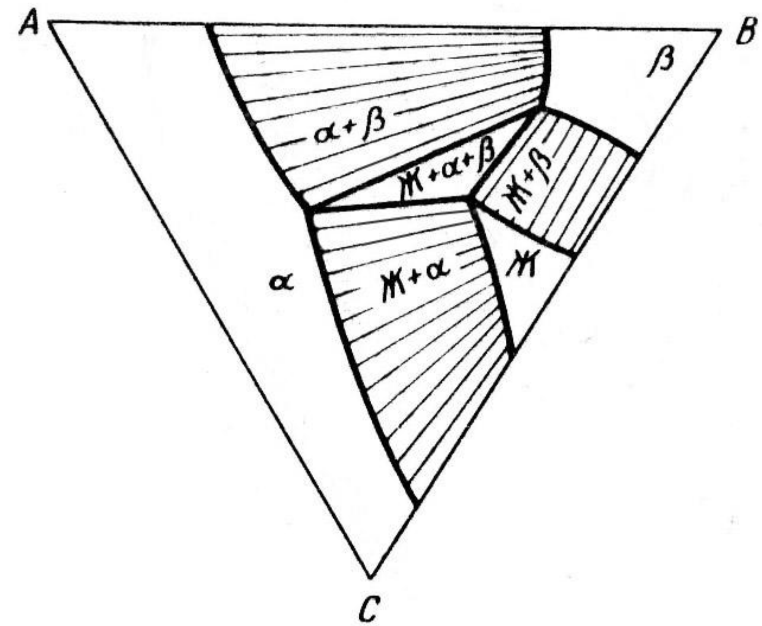
$$m_1 + m_2 + \cdots + m_p = 1$$

Массы фаз D^- и D^+ на границе равны нулю, и, в то же время, в этих фазах химпотенциалы всех компонентов те же, что и в фазах D^0, а суммы концентраций компонентов в каждой фазе D^- и D^+ остаются нормированными на 1.

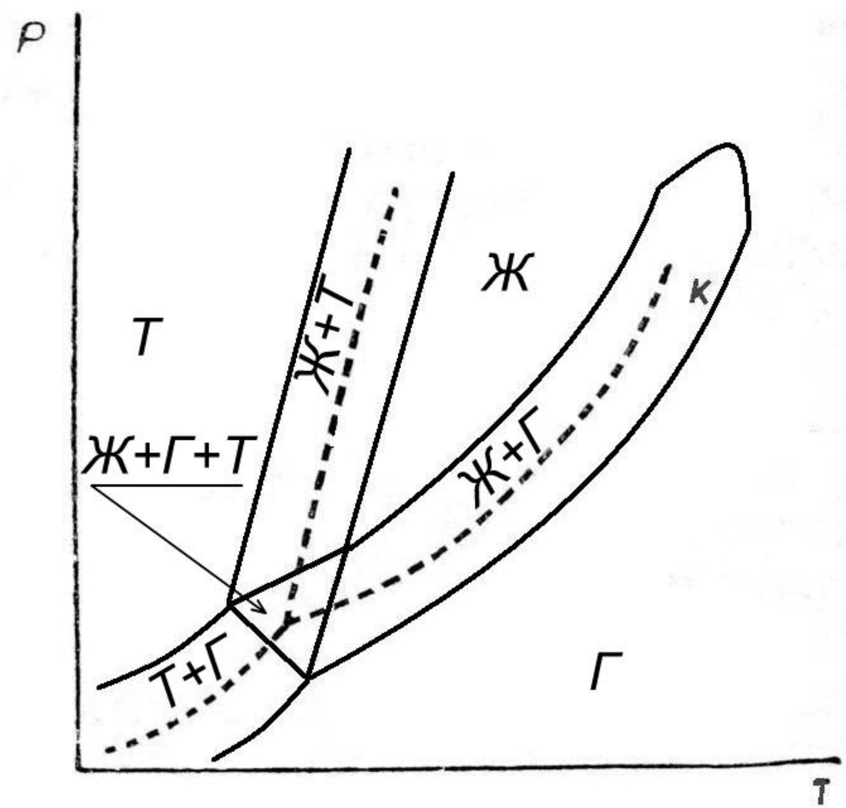
Все эти условия могут выполняться, если масса каждой из фаз D^- и D^+ является непрерывной функцией $P, T, X_1, \ldots X_{n-1}$ в окрестности границы.

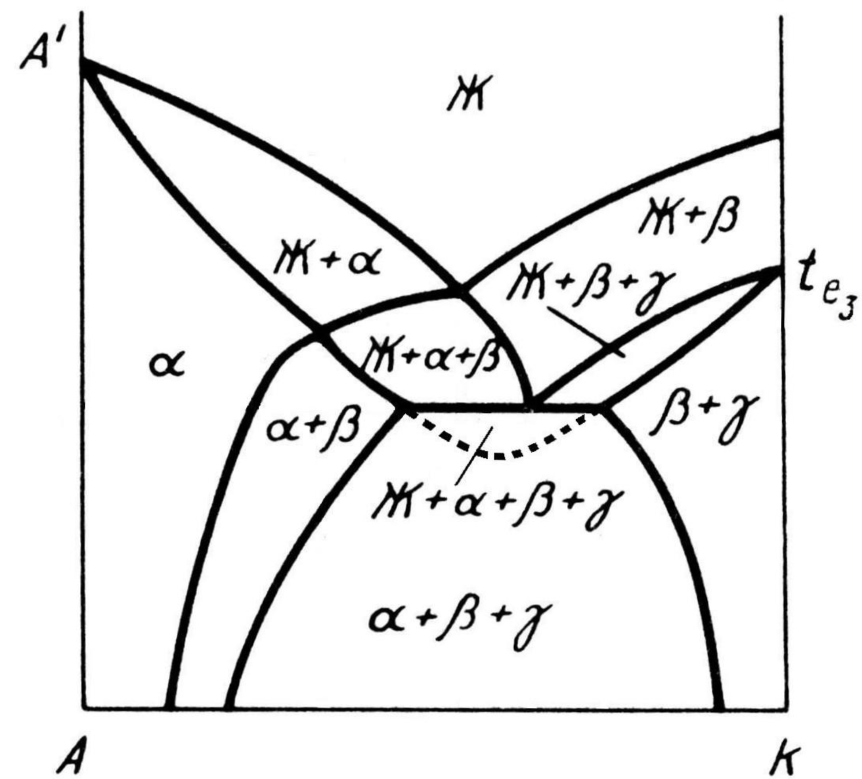
Непрерывное - без скачков - изменение массы всех фаз при пересечении фазовой границы характерно для большей части превращений в многокомпонентных системах. Для диаграмм в окрестности таких превращений справедливо правило Палатника и его следствия.





Смысл замены линий моно- и новариантного равновесия областями в правилах Райнза и Палатника состоял не в снятии вырождения, а в устранении скачкообразного изменения количества одной фаз или нескольких фаз при пересечении границы между фазовыми областями.





Теорема Райнза: Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между ***n*** фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между ***n*-1** или ***n*+1** фазой.

При пользовании этим правилом не только допустимо, но даже целесообразно рассматривать изотермы одновариантного равновесия как «области».

Теорема Райнза является частным случаем правила Палатника 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:

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

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

Теорема Райнза наиболее полезна для двумерных диаграмм и сечений, когда $R = 2$ и $R_1 = 1$.

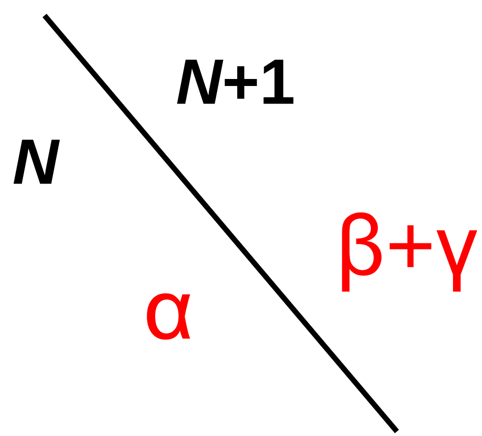
Теорема Райнза: Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между ***n*** фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между ***n*-1** или ***n*+1** фазой.

При пользовании этим правилом не только допустимо, но даже целесообразно рассматривать изотермы одновариантного равновесия как «области».

<u>БОЛЕЕ ПРАВИЛЬНАЯ ФОРМУЛИРОВКА, вытекающая из теоремы Палатника</u>:

Фазовые составы областей, соприкасающихся вдоль линии на двумерном сечении фазовой диаграммы, отличаются на одну фазу.

Линии, при пересечении которых содержание хотя бы одной фазы в системе изменяется скачком, нужно рассматривать как области.

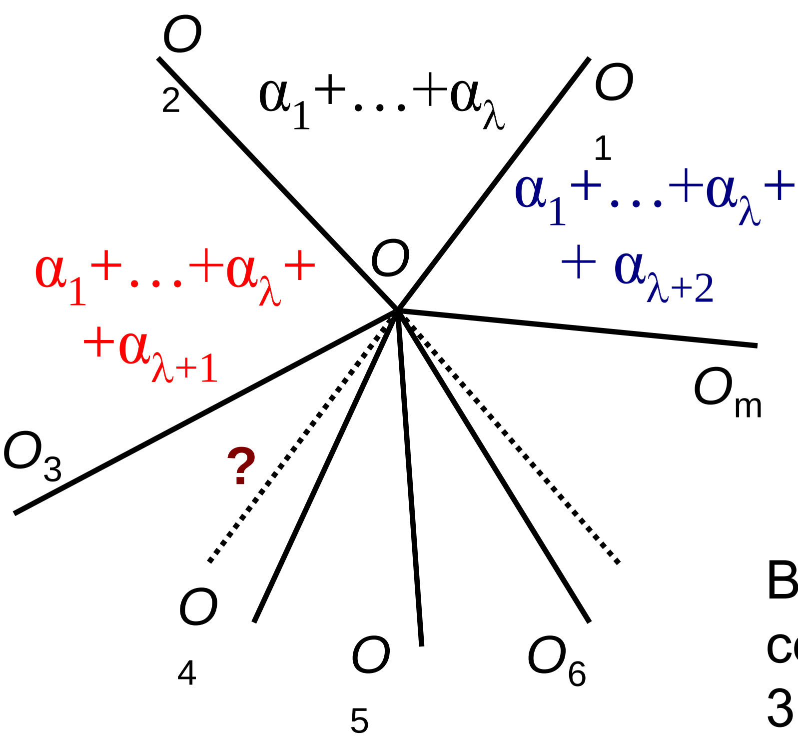


Теорема Палатника также дает ограничения на контакт областей через точку

$$(D^{-} + D^{+}) = R - R_1 = 2 - 0 = 2,$$

что порождает новые правила.

Пусть в каждом секторе содержится не менее чем λ фаз, и O_1OO_2 – один из таких секторов.
Поскольку наборы фаз в разных секторах должны быть различны, то в O_2OO_3 и O_1OO_m добавятся разные фазы $\alpha_{\lambda+1}$ и $\alpha_{\lambda+2}$.

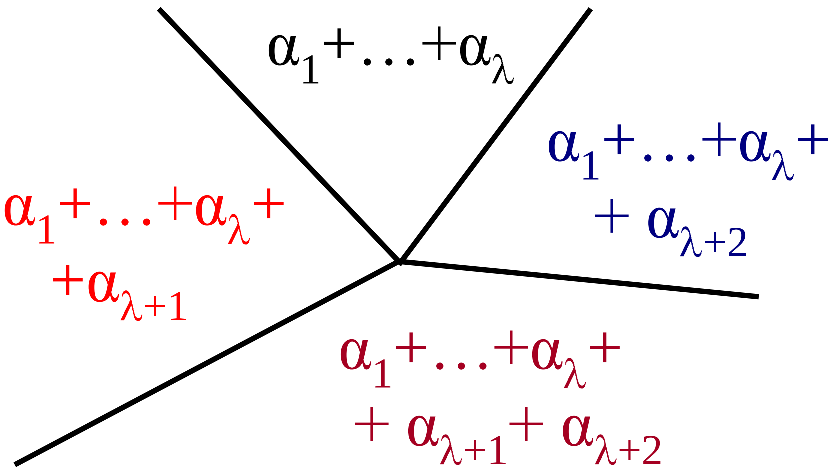


Возможные наборы фаз в секторе O_3OO_4:

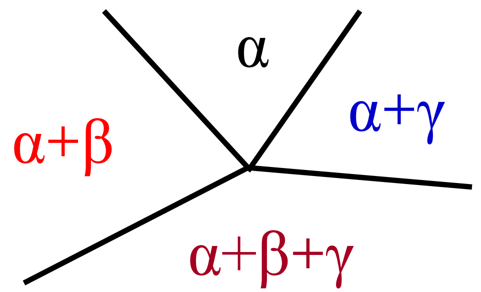
1) $\alpha_1+\ldots+\alpha_\lambda+\alpha_{\lambda+1}+\alpha_{\lambda+3}$, где $\alpha_{\lambda+3}\neq\alpha_{\lambda+2}$
2) $\alpha_1+\ldots+\alpha_{\delta-1}+\alpha_{\delta+1}+\ldots+\alpha_\lambda+\alpha_{\lambda+1}$, где нет α_δ
3) $\alpha_1+\ldots+\alpha_\lambda+\alpha_{\lambda+1}+\alpha_{\lambda+2}$

Варианты 1) и 2) неприемлемы, так как секторы O_3OO_4 и O_1OO_m отличаются на 3 фазы.
В варианте 3) эти секторы отличаются на 1 фазу $\Rightarrow$ они граничат по линии.

Таким образом, на двумерных диаграммах фазовых равновесий и на двумерных сечениях фазовых диаграмм более высокой размерности пересекаться в точке могут 4 и только 4 граничные линии. Фазы в примыкающих к этой точке 4-х областях состояния распределяются единственно возможным образом:



Наименьший набор фаз:



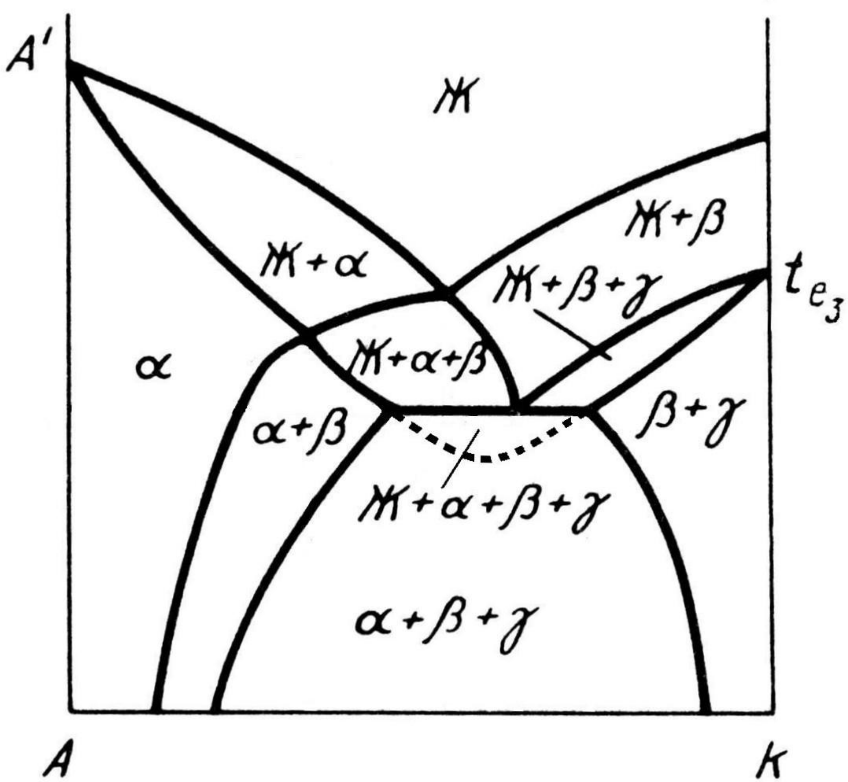
Правило креста для стыка четырех линий на двумерной диаграмме:

Суммы чисел фаз в накрестлежащих областях должны быть одинаковы.

Правило креста для стыка четырех линий на двумерной диаграмме:

Суммы чисел фаз в накрестлежащих областях должны быть одинаковы.

было впервые сформулировано Палатником и является одним из наиболее широко используемых средств быстрой проверки политермических сечений на отсутствие явных ошибок.

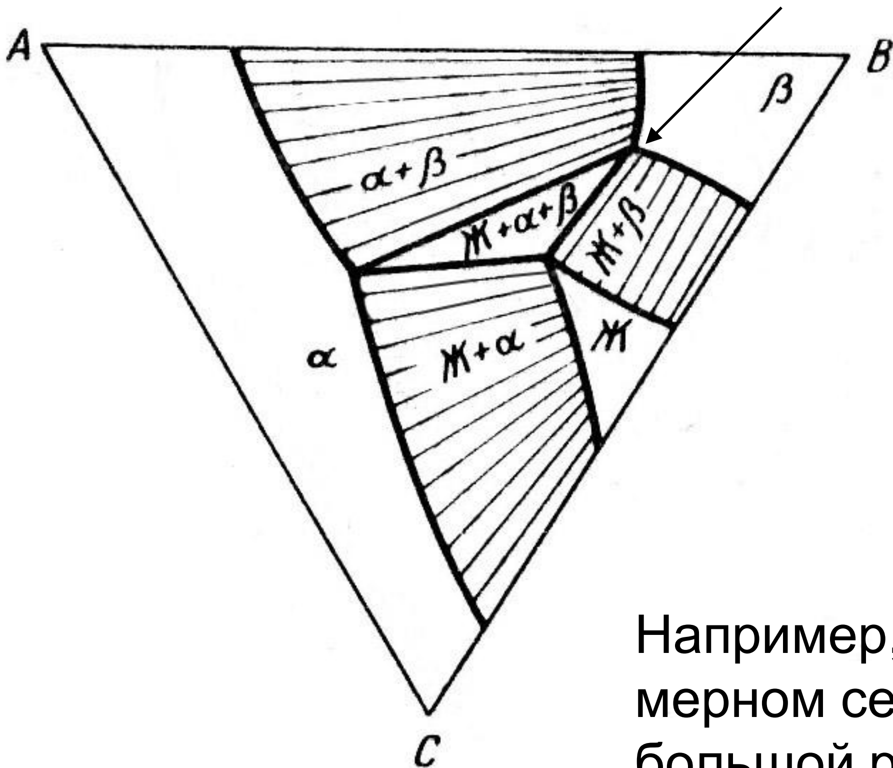


Правило креста полезно дополнить утверждением, что к точке не может прилегать областей с одинаковым набором фаз.

Это утверждение также впервые сформулировал Палатник, хотя и без корректного доказательства.

Итак, из правила Палатника следует, что на диаграмме с $R = 2$ в одной точке ($R_1 = 0$) могут пересекаться 4 и только 4 линии.

Соответственно, на диаграмме с $R = 3$ на линии ($R_1 = 1$) могут пересекаться 4 и только 4 поверхности.

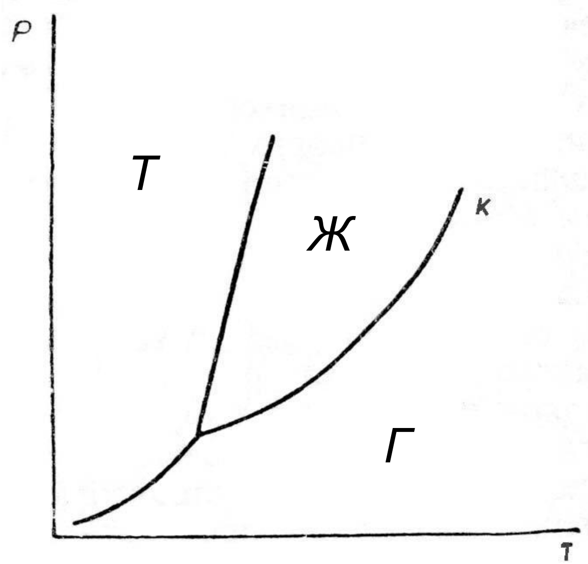


Более того, для $R \leq 3$ доказано, что число соприкасающихся пространств состояния всегда четное и равно

$$V = 2^{R-R_1} = 2^{(D^- + D^+)}$$

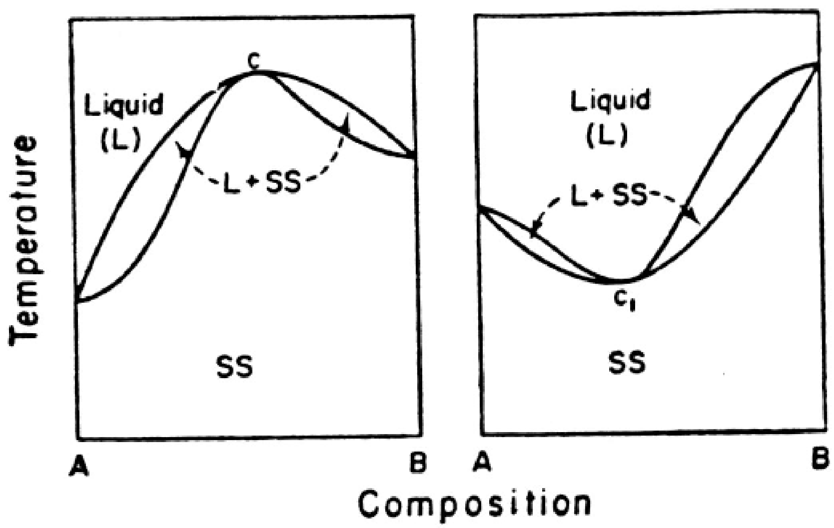
Например, на 3-х мерной диаграмме (или 3-х мерном сечении диаграммы сколь угодно большой размерности) в точке всегда соприкасаются $2^{3-0} = 8$ пространств.

В *T-P* координатах, переходы в однокомпонентных системах всегда сопровождаются скачкообразным превращением одной фазы в другую. Правило Палатника к ним неприменимо, да оно и не нужно.

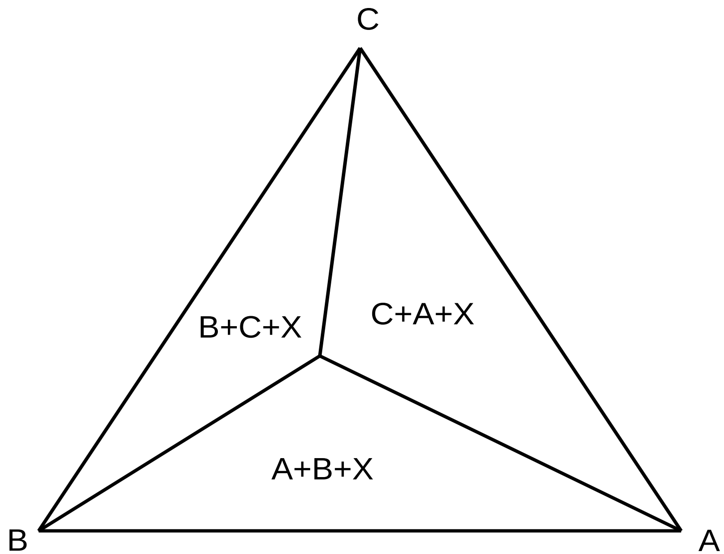


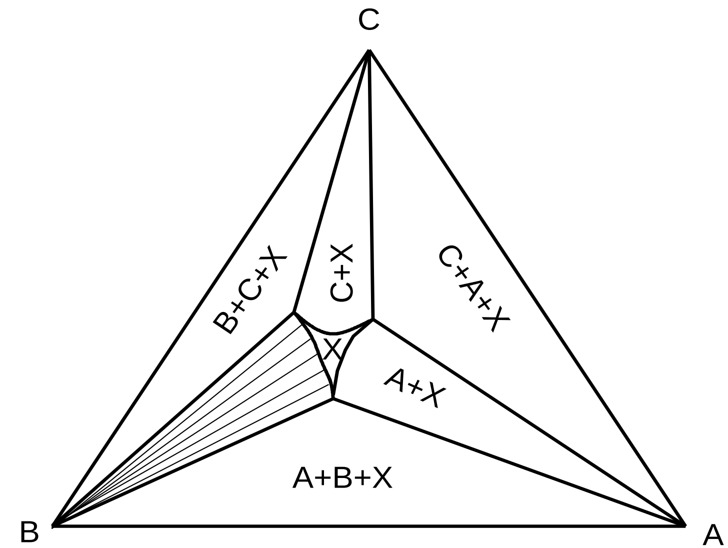
Правило фаз Гиббса и правило Палатника неприменимы для критических точек.

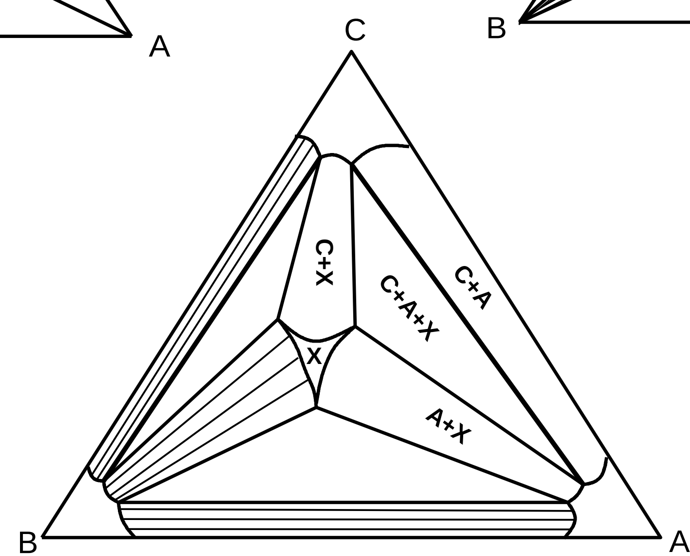
Оба правила могут нарушаться в изолированных точках на диаграммах любой размерности.

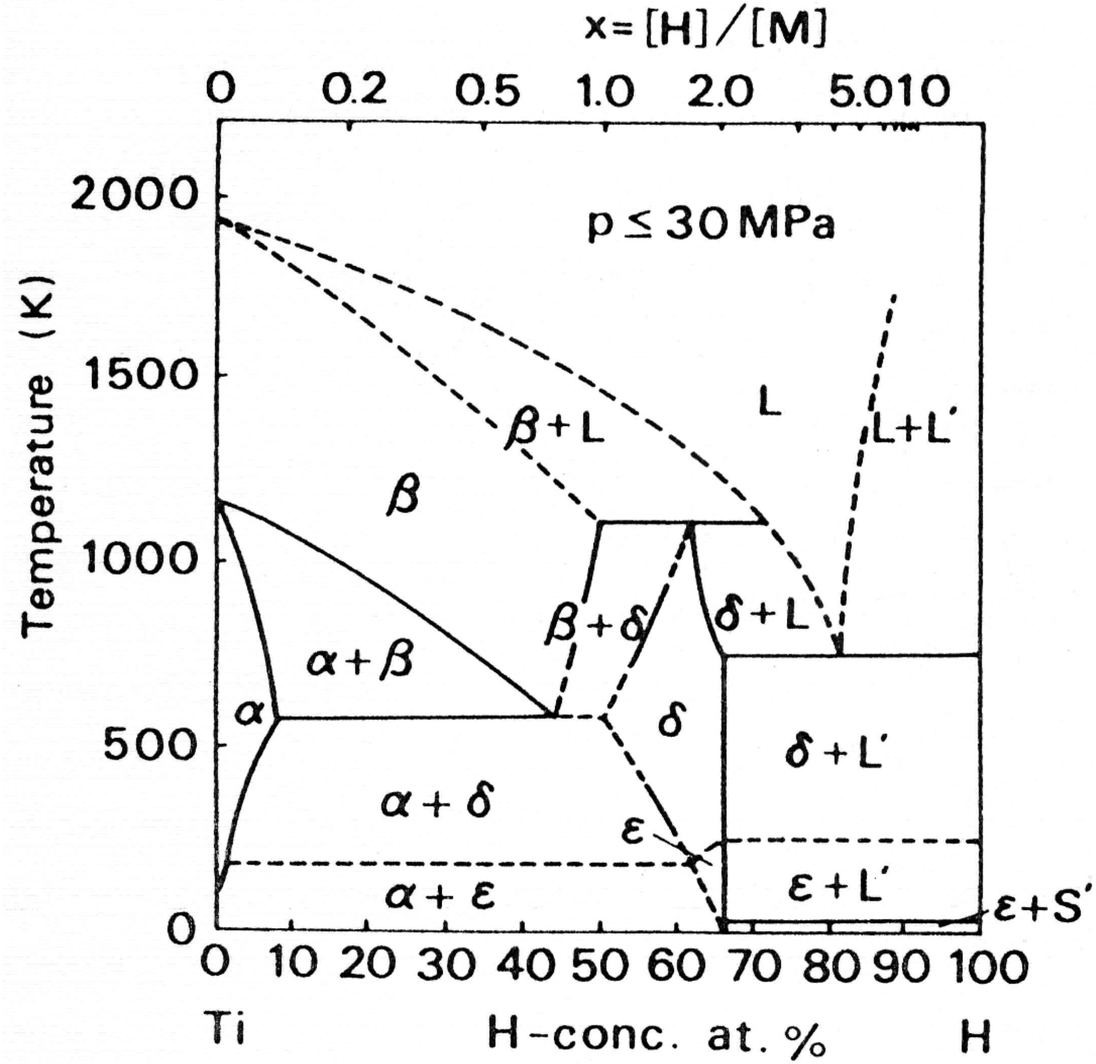


Правило Палатника и правило Райнза могут нарушаться в системах без твердых растворов :









Yuh Fukai. The Metal-Hydrogen System. Berlin: Springer-Verlag, 1993, p. 115.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ.