

DIAGRAMME D'ETAT

I- Généralité :

Représentation graphique des relations qu'il y a entre les **paramètres** (**température, pression, volume, composition**, etc.) qui définissent l'**état** d'un **système**.

Les **informations** que fournit un diagramme d'état fixent les limites de la stabilité d'une certaine phase ou les conditions de **coexistence** de deux ou plusieurs phases dans un système.

Ainsi, le diagramme d'état de l'**eau** permet d'établir que c'est seulement à la **pression** de **4,4 mm Hg** et à la **température** de **0,0075°C** que coexistent en même temps les phases **glace, eau liquide** et **vapeur d'eau**.

L'allure théorique de diagrammes d'état repose sur l'application de la règle des phases. Les diagrammes peuvent se rapporter à la présence de seulement deux phases (diagramme d'état **liquide-solide**, diagramme d'état **liquide-vapeur**) ou à la coexistence des trois phases, diagramme d'état **vapeur-liquide-solide**.

II- Cas vapeur-liquide-solide :

Comme exemple de ce type de diagramme d'état, il est utile de prendre celui relatif à l'eau. Dans ce cas, le système admet comme **variables** deux **grandeurs** : la **température (t)** et la **pression (p)** qui, dans ce diagramme, sont portées respectivement en **abscisse** et en **ordonnée**.

D'après un tel graphe, pour que soit présente seulement une seule phase (eau solide ou eau liquide ou vapeur d'eau), les points qui représentent les valeurs de la température et de la pression doivent se trouver respectivement dans l'aire **AOC, COB, AOB** ; chaque fois que sont satisfaites ces conditions, la température et la pression peuvent être choisies arbitrairement dans un certain intervalle sans modifier la phase présente.

Le point **O**, qui correspond à la coexistence des trois phases solide, liquide gazeuse en équilibre, est appelé **point triple**.

Pour que soient présentes en même temps deux phases (par exemple : eau liquide et solide), le point représentatif dans le diagramme **pression-température** doit appartenir à l'une des trois courbes **AO**, **OB**, **OC** (dans l'exemple **OC**).

Dans ce cas, on peut seulement fixer une des deux variables arbitrairement, l'autre étant automatiquement définie par la courbe.

Pour avoir en présence les trois phases, la température et la pression du système doivent correspondre au point **O** d'intersection des trois courbes : aucune des variables ne peut donc être choisie.

III- Cas liquide-solide :

Les diagrammes d'état **liquide-solide** sont particulièrement importants en **métallurgie**. On les obtient grâce à l'**analyse thermique**, une technique qui enregistre la variation de température d'**échantillons** des différentes compositions quand ils sont refroidis ou réchauffés (pour le diagramme d'état du **ferro-carbone**, alliage ferro-carbone).

Pour les **systèmes binaires** (c'est-à-dire composés de seulement deux composants), les graphes relatifs à ces deux diagrammes d'état ont en ordonnée la température, et en abscisse la composition de la phase solide et de la phase liquide à cette température.

La pression influence très peu les conditions d'équilibre des systèmes liquide-solide ; c'est la raison pour laquelle on ne la considère pas comme variable du système.

Les diagrammes d'état binaires liquide-solide peuvent être partagés en deux classes suivant que les composants de la masse liquide sont ou non complètement solubles l'un dans l'autre. Dans le cas d'une solubilité complète, on aura une phase liquide unique et, dans le cas d'une solubilité partielle, deux ou plusieurs phases séparées de différentes compositions.

IV- Cas liquide-vapeur :

Les diagrammes d'état **liquide-vapeur** sont d'une importance fondamentale pour la construction des **colonnes de distillation**. Pour ces diagrammes, à la différence des précédents, on devra tenir compte de la pression qui influence fortement l'équilibre liquide-vapeur.

Pour un système un système binaire, on devra alors représenter quatre grandeurs pour connaître complètement l'état liquide-vapeur à l'équilibre : composition (**fraction molaire**) de la vapeur (**Y**) et du liquide (**X**), température (**T**) et pression (**p**).

Puisque dans le plan du dessin on peut représenter au maximum trois grandeurs, on tracera les diagrammes $t / Y / X$, $p / Y / y$, x / Y , p / t , ce dernier est appelé diagrammes des tensions de vapeur.

Les diagrammes d'état binaires liquide-vapeur peuvent être subdivisés en deux catégories, suivant que dans la phase liquide les deux composants sont partiellement (ou totalement) **miscibles**. Les deux peuvent ensuite donner lieu à des **azéotropies** de minimum ou de maximum.