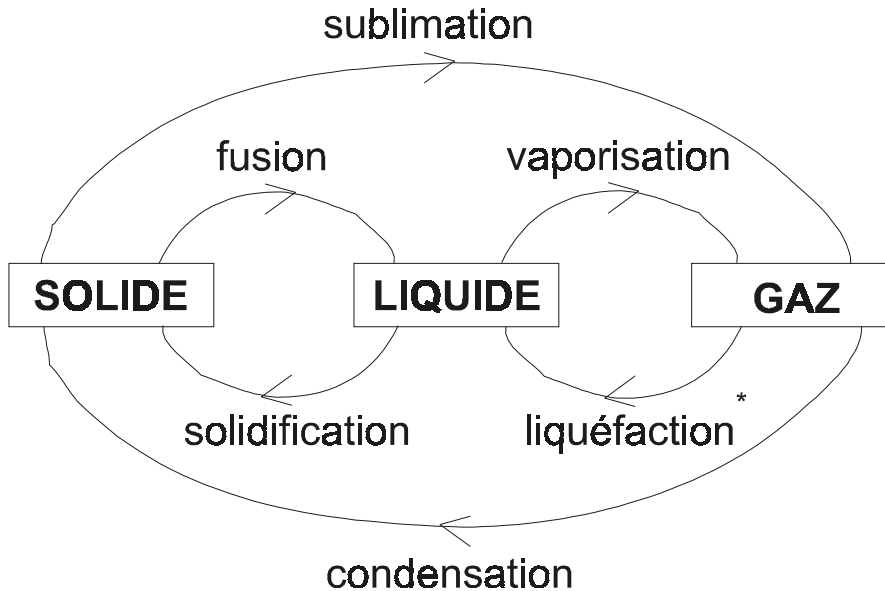


ÉQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR

I/ PREAMBULES IMPORTANTS

⇒ **distinction gaz et vapeur**: les deux dénominations réfèrent strictement au même état physique, l'état gazeux. On nomme gaz un corps pur existant seulement à l'état gazeux sous 1 atm à 20 °C: le dioxygène et le dioxyde de carbone sont des gaz et non des vapeurs. On parle par contre de la vapeur d'éthanol (état toujours gazeux) car dans les conditions citées l'éthanol existe sous un état liquide (coexistant avec les vapeurs d'éthanol).

⇒ **changement d'état**: les différents termes sont donnés sur le diagramme. On note l'utilisation du terme de liquéfaction pour un gaz et de condensation pour une vapeur dans le cas d'un changement d'état liquide → gaz.



⇒ **gaz parfait** : le modèle du gaz parfait se caractérise par des gaz ayant des interactions négligeables. Ils "s'ignorent" mutuellement. Ils vérifient la relation suivante:

$$P.V = n.R.T$$

où P est la pression (pascals), V le volume de l'enceinte (m^3), n le nombre de moles et T la température (Kelvin).

R est une constante égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

⇒ **mélange binaire liquide - vapeur:** un mélange binaire A-B est constitué de deux corps purs A et B (un mélange ternaire est constitué de trois corps purs). Cette notion n'implique aucun état de la matière pour A et B qui peuvent exister:

- seulement à l'état de liquide ou de vapeur
- simultanément à l'état de liquide et de vapeur

⇒ **pression partielle d'un gaz A:** pression du gaz A s'il occupait seul un volume contenant un mélange de gaz. On note P_A .

⇒ **loi de Dalton:** elle s'applique aux gaz parfaits. Si on considère un volume contenant un mélange de deux gaz parfaits A et B, la pression totale P dans le volume est:

$$P = P_A + P_B$$

⇒ **fraction molaire:** la fraction molaire d'un corps pur A est le rapport du nombre de moles de A sur le nombre total de moles. Dans un mélange binaire de 2 liquides ou de 2 vapeurs (corps purs A et B), on définit dans chaque phase (liquide ou vapeur) les fractions molaires en A et B.

On note dans toute la suite x pour les fractions molaires en phase liquide et y pour les fractions molaires en phase vapeur.

Les relations suivantes de bilan matière sont vérifiées:

$$x_A + x_B = 1 \text{ et } y_A + y_B = 1$$

P étant la pression totale: $y_A = \frac{P_A}{P}$ et $y_B = \frac{P_B}{P}$

⇒ **variables intensives et extensives:** une variable est intensive lorsqu'elle ne dépend pas de la taille des parties choisies dans le système considéré. Une variable est extensive lorsqu'elle est proportionnelle au volume de matière considéré. On peut donner des exemples:

- variables extensives: volume, masse, nombre de moles ...
- variables intensives: pression (totale, partielle), température, fraction (molaire, massique), concentration (molaire, massique) ...

⇒ **équilibre d'un système:** dans cet état toutes les variables intensives décrivant le système sont constantes dans le temps.

⇒ **phase:** région de l'espace où les variables intensives ont des valeurs indépendantes des points considérés (identité des propriétés physiques et chimiques).

⇒ **variance**: la variance d'un système à l'équilibre est le nombre minimum de variables intensives indépendantes que l'expérimentateur utilise pour décrire totalement un état d'équilibre de ce système. Les autres variables intensives s'obtiennent à partir de celles fixées par l'expérimentateur.

⇒ **règle des phases**: elle fixe la variance v d'un système.

$$v = c + 2 - \varphi - k - r$$

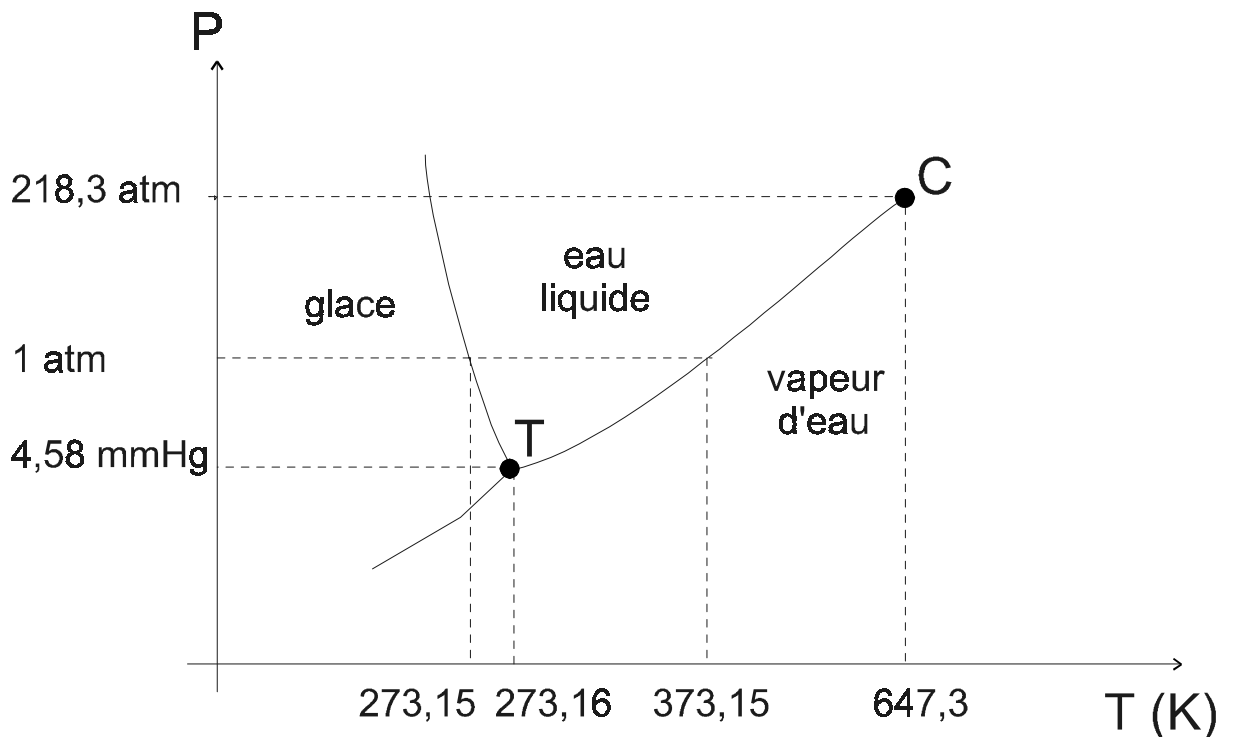
c : nombre de corps purs φ : nombre de phases
 k : nombre de relations imposées par les équilibres chimiques
 r : nombre de relations imposées par l'expérimentateur

Les termes k et r n'interviennent pas dans le cours de génie chimique de BTS.

III/ ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DE L'EAU

1/ Diagramme d'équilibre

Un diagramme d'équilibre d'un corps pur indique quelle phase est stable dans des conditions données de température et de pression lorsque ce corps est seul présent dans une enceinte. On doit noter que les échelles sont dilatées pour permettre une plus grande lisibilité.



4

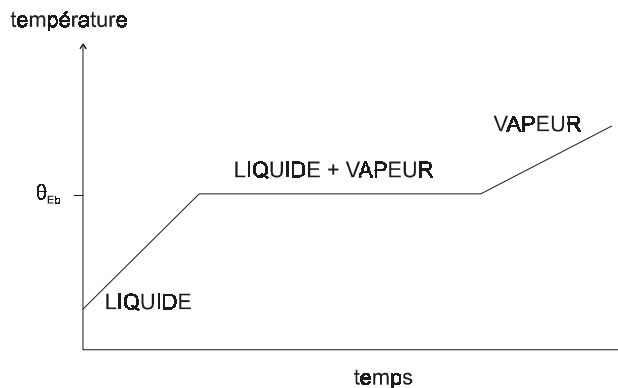
Les courbes de changement d'état délimitent les domaines de stabilité. Le point triple T (0,06 atm et 273,16 K) est un point pour lequel coexistent les trois phases (solide, liquide et gaz). La règle des phases indique une variance nulle pour ce point: il n'y a en effet qu'un couple unique de conditions pour décrire cet état.

Au-dessus du point critique C (218,3 atm et 647,3 K), le changement d'état s'effectue sans montrer de discontinuité des propriétés physiques (densité notamment).

La courbe de changement d'état liquide \rightleftharpoons vapeur est nommée courbe de vaporisation. Les points correspondant à cet équilibre (coexistence de liquide et de vapeur) sont représentatifs d'un système à deux phases: la variance est égale à 1. Ainsi pour caractériser un état de cet équilibre, la connaissance d'une pression ou d'une température est suffisante. Cette démarche théorique (règle des phases) est vérifiée expérimentalement par la courbe expérimentale: on observe qu'à une pression donnée correspond effectivement une seule valeur de température de changement d'état.

L'allure du diagramme de l'eau est généralisable aux autres corps purs sauf pour la courbe de fusion qui est une fonction généralement croissante en fonction de la température.

Le diagramme d'équilibre montre qu'à pression constante, un chauffage d'eau liquide provoque une augmentation de sa température puis sa vaporisation à une température de changement d'état constante sous la pression considérée. La température ne peut ensuite augmenter que lorsque toute l'eau liquide s'est transformée en vapeur. La température recommence alors à augmenter: on obtient de la vapeur surchauffée.



2/ Pression de vapeur saturante

Le terme ancien de tension de vapeur est aussi fréquemment employé. Si on considère une enceinte fermée contenant de l'eau à l'équilibre sous les états de liquide et de vapeur, la pression de la vapeur surmontant l'eau liquide est égale à la pression de vapeur saturante. Cette pression ne dépend que de la température de l'enceinte mais absolument pas de la masse d'eau liquide ni du volume de l'enceinte.

5

La vapeur d'eau au-dessus du liquide est de la vapeur d'eau dite saturée. A une température donnée la courbe de vaporisation du diagramme d'équilibre fournit la pression de vapeur saturante. Elle est notée P° : sa valeur n'a de sens que si on précise la température θ (P°_θ).

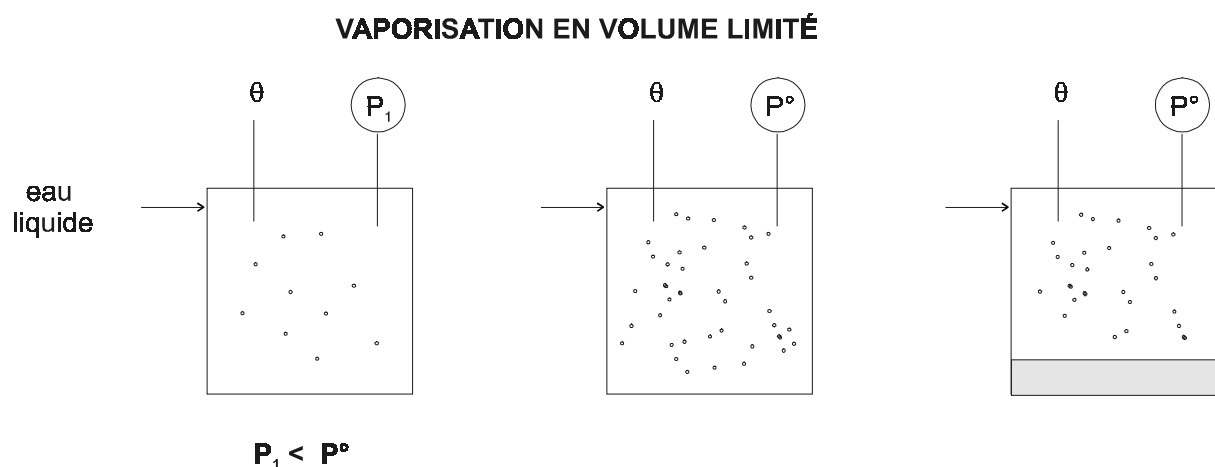
La pression de vapeur saturante est une fonction croissante de la température (application: cuisson en cocotte-minute).

3/ Vaporisation de l'eau: évaporation et ébullition

La vaporisation est un terme général désignant deux phénomènes différents correspondant tous les deux au changement d'état liquide \rightarrow vapeur: l'évaporation et l'ébullition. Les raisonnements sont applicables à tous les corps purs.

\Rightarrow on examine l'évaporation en volume limité ou en volume illimité:

- volume limité: quand on introduit dans un volume limité vide (ou contenant un gaz ne réagissant pas avec le liquide) un liquide à la température θ , on observe une évaporation de celui-ci; si on continue d'injecter du liquide, la pression partielle de sa vapeur finit par atteindre la pression de vapeur saturante. A partir de cet instant si on continue d'injecter du liquide il ne se vaporise plus: on est alors en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur (vapeur saturante).



Un exemple d'application est un séchoir fermé. Si on introduit un produit humide dans un séchoir contenant déjà de la vapeur d'eau, les possibilités d'évaporation sont limitées à l'atteinte de la pression de vapeur saturante. Il est donc plus intéressant d'avoir dans un séchoir de l'air sec et chaud (car la tension de vapeur croît avec la température).

- volume illimité (air libre ne contenant pas de vapeur du liquide): la vapeur produite par le liquide se répand à l'infini; le liquide tend toujours à rechercher une condition d'équilibre c'est à dire à être surmonté par une pression partielle égale à sa tension de vapeur. La pression partielle reste toujours inférieure à la tension de vapeur et donc le liquide se vaporise totalement jusqu'à épuisement du liquide.

6

Le séchage du linge dehors ou l'assèchement d'une flaque d'eau constituent des applications du phénomène. Dans le cas d'un air saturé en humidité, il n'y a pas d'évaporation: le linge sèche donc mieux si l'air est sec et si il y a du vent qui répand la vapeur d'eau à l'infini.

⇒ l'ébullition a lieu à la température du liquide pour laquelle la pression de vapeur saturante du liquide devient égale à la pression totale qui surmonte le liquide.

L'eau bout à 100 °C sous la pression atmosphérique car à 100 °C la tension de vapeur de l'eau est de 1atm.

L'évaporation et l'ébullition présentent en résumé les différences suivantes:

- L'évaporation a lieu à toutes les températures (même inférieures à la température d'ébullition); elle s'effectue à la surface du liquide.
- L'ébullition a lieu à une température fixe pour une pression totale donnée. Elle se déroule au sein du liquide avec formation de bulles.

La relation empirique de Duperray fournit une relation entre la température θ (°C) et la pression de vapeur saturante P°_θ (bar) dans un intervalle de températures:

$$P^\circ_\theta = \left(\frac{\theta}{100} \right)^4 \text{ avec } 100 < \theta < 250$$

III/ MÉLANGE BINAIRE IDÉAL

On considère un mélange binaire constitué de deux corps purs A et B. A et B dans le cas général existent simultanément dans les phases liquide et vapeur. B est pris par hypothèse comme étant le composé le plus volatil c'est à dire pour simplifier le composé ayant la température d'ébullition la plus basse. Les diagrammes liquide - vapeur seront toujours tracés en utilisant les fractions molaires du composé le plus volatil. On reprend les notations du *II*.

1/ Propriétés

phase liquide: le mélange étant supposé idéal, la solution est alors une solution idéale. Dans une solution idéale la miscibilité est totale (miscibilité en toutes proportions). Une solution idéale suit la loi de Raoult. A une température θ fixée, on peut écrire:

$$P_A = x_A \cdot P^\circ_{A,\theta} \quad \text{et} \quad P_B = x_B \cdot P^\circ_{B,\theta}$$

La loi de Raoult permet de faire le lien entre les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur.

Le modèle de la solution idéale s'applique d'autant mieux que les constituants ont des structures chimiques voisines.

Dans la suite de l'exposé les écritures des pressions de vapeur saturante seront allégées: il sera toujours sous entendu à une température θ fixée.

phase vapeur: la loi de Dalton et les relations qui en découlent s'appliquent:

$$P = P_A + P_B \text{ donc } y_A = \frac{P_A}{P} \text{ et } y_B = \frac{P_B}{P}$$

Pour les deux phases on peut écrire $x_A + x_B = 1$ et $y_A + y_B = 1$

En combinant les lois de Dalton et de Raoult, on peut écrire:

$$y_A = x_A \cdot \frac{P_A^\circ}{P} \text{ et } y_B = x_B \cdot \frac{P_B^\circ}{P}$$

La variance d'un tel système est égale à 2. Pour décrire parfaitement le système, il est donc nécessaire de fixer deux variables indépendantes. Les variables indépendantes possibles sont la pression totale, la température, les pressions partielles et les fractions molaires en A et B dans les deux phases. On montre facilement que si on fixe par exemple la température et la pression totale, toutes les autres variables en découlent car il existe une relation entre P et y_B .

Ainsi fixer la température revient à connaître P_A° et P_B° . Les bilans matière sur les phases conduisent à trouver la composition en A à partir de la composition en B. De même la relation entre x_B et y_B permet d'avoir seulement à déterminer y_B pour en déduire x_B , P et P_B° étant déjà connus. Finalement il suffit de trouver une relation entre P et y_B pour montrer que fixer deux variables (pression totale et température) suffit pour une description totale du système. Le calcul est donné au III/2/.

Trois diagrammes différents sont tracés pour permettre la représentation de ces systèmes:

- diagramme isotherme: θ fixée, on représente les variations de P en fonction de x_B et y_B .
- diagramme isobare: P fixée, on représente les variations de θ en fonction de x_B et y_B .
- diagramme isobare: P fixée, on représente les variations de y_B en fonction de x_B , les deux fractions molaires étant prises à la même température θ sur un point de la courbe.

Ces trois diagrammes sont tous bien entendu des diagrammes d'équilibre. Le dernier est souvent nommé **diagramme isobare d'équilibre liquide - vapeur**.

2/ Diagramme isotherme

A partir des relations plus haut on aboutit facilement aux deux relations suivantes qui permettent de tracer le diagramme:

$$P = P_A^\circ + x_B \cdot (P_B^\circ - P_A^\circ) \quad \text{et} \quad P = \frac{P_A^\circ \cdot P_B^\circ}{P_B^\circ - y_B \cdot (P_B^\circ - P_A^\circ)}$$

On obtient le tracé d'une droite et d'un arc d'hyperbole.

L'expérience montre que 3 zones peuvent être différenciées:

- partie supérieure: phase liquide homogène
- partie comprise entre les deux courbes: 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
- partie inférieure: phase vapeur homogène

La droite est nommée courbe d'ébullition et l'arc d'hyperbole courbe de rosée. On remarque logiquement que pour x_B et y_B égaux à 1, la pression totale est égale à la pression de vapeur saturante de B car on se trouve en présence d'un seul composé. Le raisonnement est le même pour A si x_A et y_A sont égaux à 1 (c'est à dire x_B et y_B égaux à 0).

Ce type de diagramme n'est jamais utilisé en génie chimique.

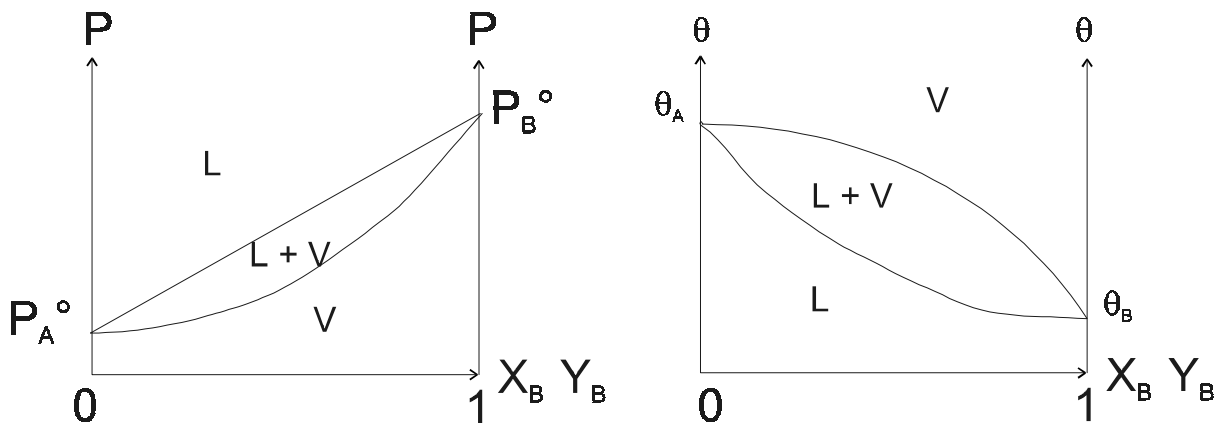


DIAGRAMME ISOTHERME

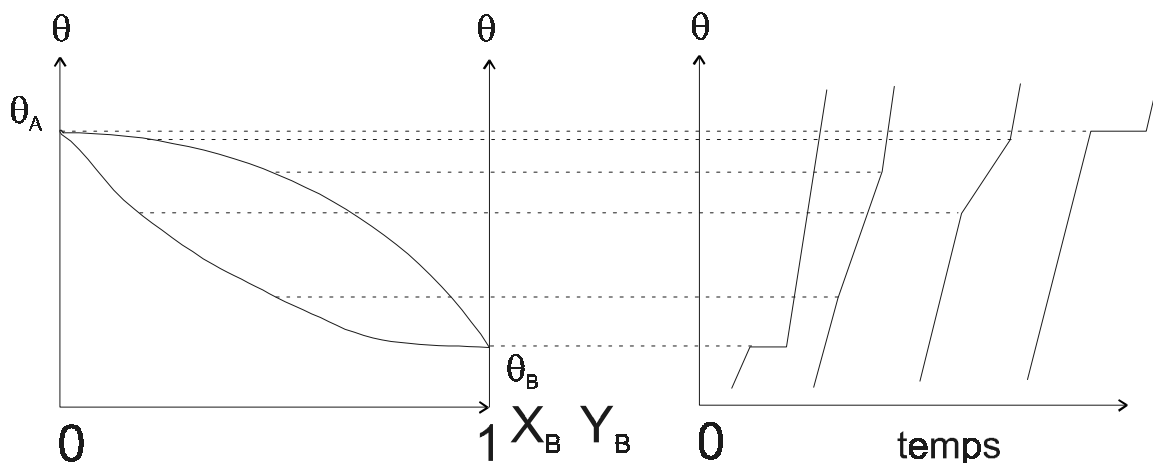
DIAGRAMME ISOBARE

MÉLANGE IDÉAL

3/ Diagramme isobare

Un calcul complexe permet d'aboutir à des relations entre la température et x_B ou y_B . On construit ainsi le diagramme isobare.

Une deuxième méthode de construction, expérimentale celle-ci, permet de mieux comprendre l'exploitation du diagramme. On réalise le chauffage de mélanges liquide de différentes compositions entre A et B et on note la température en fonction du temps dans des conditions isobares. On observe que les mélanges arrivent à ébullition à des températures différentes suivant la composition; à cette température (température d'ébullition du mélange) la première bulle de vapeur se forme. Puis la température continue d'augmenter mais on est toujours en présence d'un mélange liquide-vapeur dont la quantité de liquide diminue au fur et à mesure de l'élévation en température. A une température fonction de la composition initiale du mélange (température de rosée du mélange) la dernière goutte de liquide est vaporisée. Au-dessus de cette température on reste en présence d'une seule phase vapeur.



remarque: les pentes des courbes en fonction du temps sont différentes car les chaleurs molaires des mélanges dépendent à la fois de la composition et de la nature des phases.

On en tire comme conclusion que contrairement à un corps pur l'ébullition ne s'effectue pas à une température fixe mais dans un intervalle de température.

La manipulation permet donc de distinguer trois zones (inversées par rapport au diagramme isotherme):

- partie supérieure: phase vapeur homogène
- partie comprise entre les deux courbes: 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
- partie inférieure: phase liquide homogène

La courbe inférieure est nommée **courbe d'ébullition** (θ en fonction de x_B) et la courbe supérieure est la **courbe de rosée** (θ en fonction de y_B). Le terme courbe de rosée s'explique par l'expérience consistant à refroidir un mélange de vapeur de

A et B: la température de rosée est la température pour laquelle la première goutte de liquide apparaît.

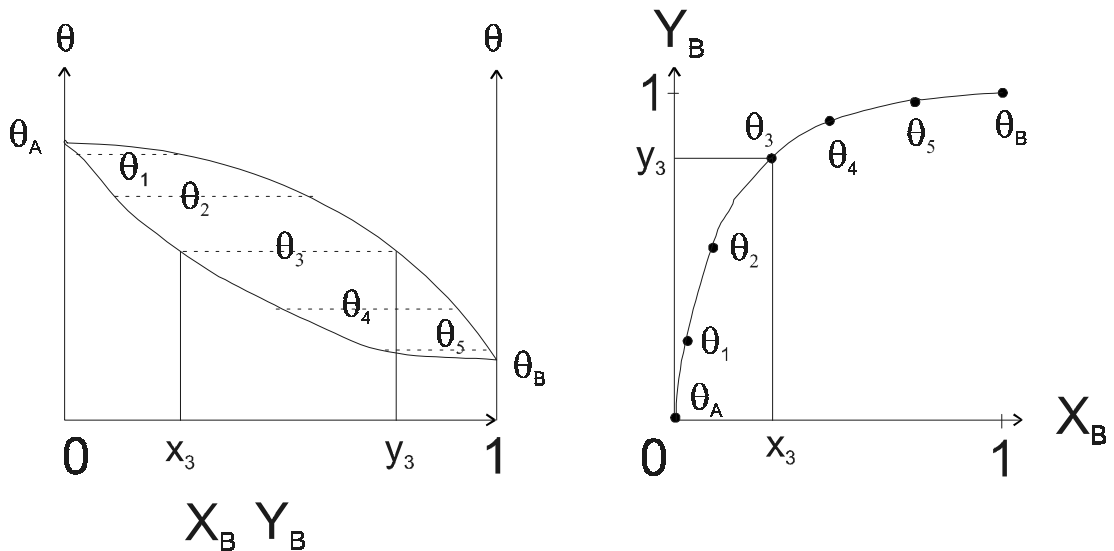
Plusieurs conclusions importantes sont à ajouter:

- on remarque logiquement que pour x_B et y_B égaux à 1, la température est égale à la température d'ébullition de B car on se trouve en présence d'un seul composé. Le raisonnement est le même pour A si x_A et y_A sont égaux à 1 (c'est à dire x_B et y_B égaux à 0).
- la température d'ébullition d'un mélange quelconque se lit sur la courbe d'ébullition.
- La variance de 2 dans le domaine biphasique a une application directe dans la lecture des compositions des mélanges liquide-vapeur. Si on connaît la pression totale (ceci fixe le diagramme isobare à utiliser) et la température (ceci fixe le palier dans le domaine liquide-vapeur) **les compositions des phases liquide et vapeur sont obtenues en se reportant sur la courbe d'ébullition pour la phase liquide et sur la courbe de rosée pour la phase vapeur.** Cette "recette" (d'ailleurs démontrable) prouve donc bien que seules les connaissances de P et θ sont nécessaires.
- on remarque que la composition d'un mélange liquide-vapeur montre toujours que la phase vapeur est plus riche que la phase liquide en le composé le plus volatil (B): ceci a une application directe en distillation.
- comme dans le cas d'un corps pur, un mélange binaire liquide est soumis dans l'air à une évaporation même s'il se trouve en dessous de sa température d'ébullition.

4/ Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

Ce diagramme est le plus utilisé dans le domaine de la distillation. Il passe logiquement par l'origine (0,0) et le point de coordonnées (1,1) correspondant respectivement à A pur et à B pur.

Il s'obtient facilement à partir du diagramme isobare. Il suffit de se placer à une température donnée et à partir des règles de lecture citées plus haut, on reporte les compositions simultanées des deux phases en le composé le plus volatil. Chaque point correspond à une température précise.



On peut déterminer par le calcul une relation entre y_B et x_B .

Si on pose $\alpha = \frac{P_B^\circ}{P_A^\circ}$, on obtient la relation suivante:

$$y_B = \frac{\alpha \cdot x_B}{1 + x_B \cdot (\alpha - 1)}$$

Le tracé du diagramme est alors aussi possible à l'aide de cette relation si on suppose α constant pour toutes les températures.

IV/ MÉLANGE BINAIRE RÉEL

1/ Comparaison avec le modèle du mélange idéal

Le mélange idéal n'est qu'un modèle et la grande majorité des mélanges binaires s'écarte de ce modèle et ce d'autant plus que les structures chimiques sont différentes.

Pour prendre en compte cette déviation à l'idéalité on introduit un coefficient d'activité γ_B tel que: $P_B = \gamma_B \cdot x_B \cdot P_B^\circ$

γ_B dépend de x_B , du constituant A et de la température.

Suivant l'importance de l'écart existant par rapport au modèle idéal, trois types de mélanges vont exister:

- mélanges zéotropiques: les déviations sont faibles. Le mélange liquide est toujours miscible en toutes proportions.

- mélanges homoazéotropiques: les déviations sont fortes mais le mélange liquide reste toujours miscible en toutes proportions.
- mélanges hétéroazéotropiques: les déviations sont très fortes. Les deux composés n'ont qu'une faible affinité (constituants liquides partiellement miscibles) ou aucune affinité (constituants liquides toujours non miscibles).

Les "fuseaux" représentent toujours des mélanges binaires liquide-vapeur dont on peut déterminer la composition comme pour les mélanges idéaux.

2/ Mélanges zéotropiques

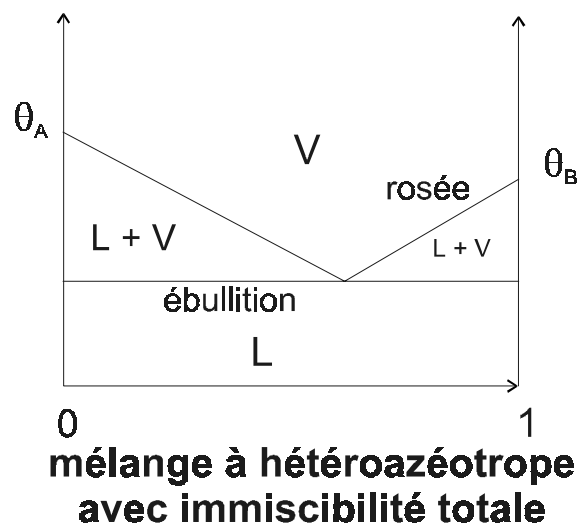
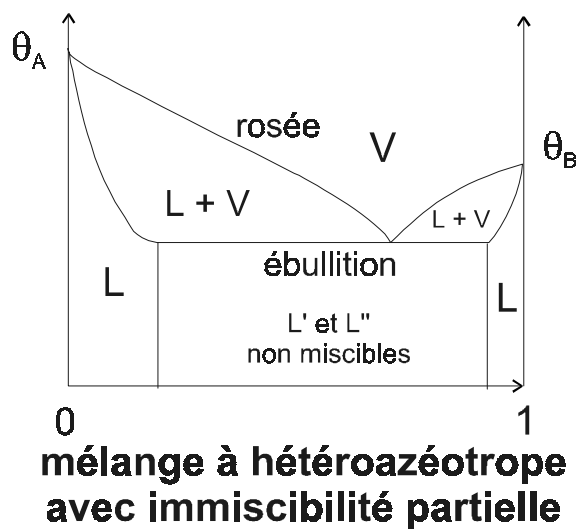
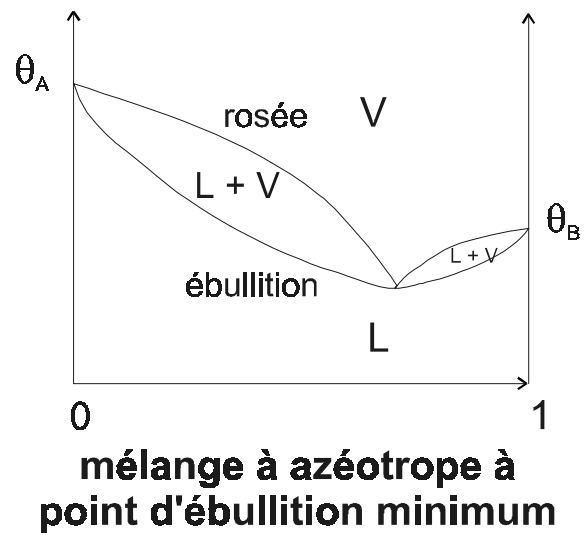
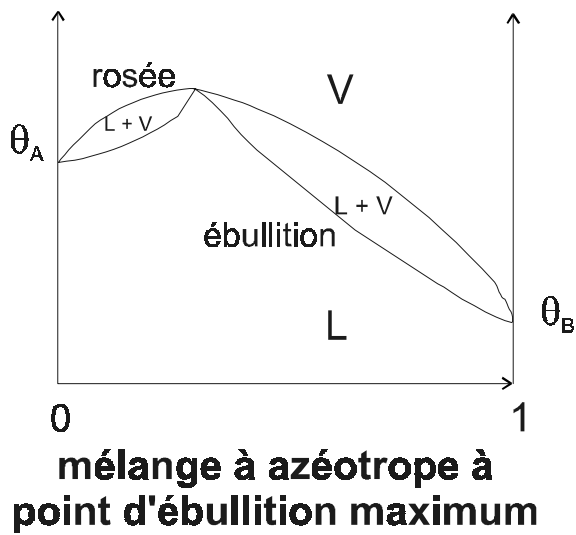
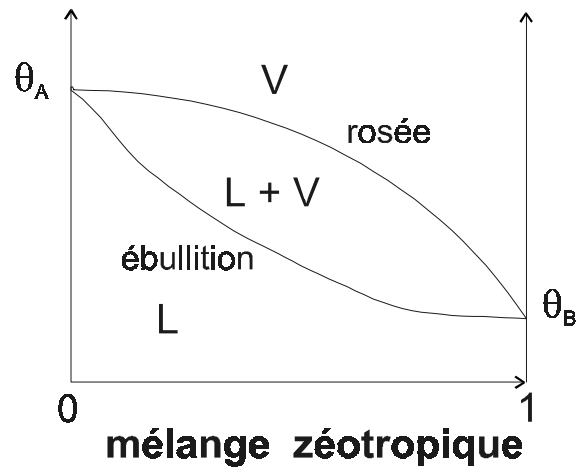
Ce sont les mélanges réels les plus proches du mélange idéal. Les allures des courbes des deux sortes de diagrammes isobares sont comparables à celles du modèle idéal. Sur le diagramme isotherme la courbe d'ébullition n'est plus une droite.

3/ Mélanges homoazéotropiques

Les trois types de diagrammes sont fortement modifiés. Il existe deux types de mélanges homoazéotropiques qui sont faciles à visualiser sur les diagrammes isobares simples:

- mélanges à azéotropie positive \Rightarrow point d'ébullition minimum (exemple: eau-éthanol)
- mélanges à azéotropie négative \Rightarrow point d'ébullition maximum (exemple: toluène-éthanol)

DIAGRAMMES ISOBARES



Sur ces diagrammes on note la présence d'une composition particulière nommée **azéotrope**. Pour cette composition le mélange se vaporise à une température fixe pour une pression donnée comme un corps pur. La vapeur émise a la même composition que le liquide.

La différence apparaît par contre si on modifie la pression totale P : dans ce cas la composition de l'azéotrope est elle aussi modifiée.

remarque: l'azéotrope eau-éthanol sous 1 bar bout à 78°C avec $x = 0,89$ et sous 0,26 bar il bout à 48 °C avec $x = 0,93$. On assiste même parfois à l'absence d'azéotrope dans certains intervalles de pression; cette rupture de l'azéotropisme a d'intéressantes applications industrielles.

Pour ces mélanges homoazéotropiques la vapeur émise est plus ou moins riche en composé volatil que le mélange liquide suivant la composition du mélange liquide initial en composé le plus volatil par rapport à celle de l'azéotrope.

4/ Mélanges hétéroazéotropiques

Les trois types de diagrammes sont très fortement déformés par rapport à ceux du mélange idéal car les deux constituants n'ont que très peu d'affinité en phase liquide. La solubilité ne devient que partielle ou nulle. Il existe deux types de mélanges hétéroazéotropiques qui sont faciles à visualiser sur les diagrammes isobares simples:

- mélanges à non miscibilité totale (exemple: eau - toluène):

Un tel mélange en dessous de la température d'ébullition se présente en deux couches superposées de liquides purs (deux phases) dont l'ordre est donné par les densités respectives. Si on fixe une pression totale, la température de vaporisation d'un mélange de composition quelconque est fixe. La vapeur émise a même composition quelle que soit la composition initiale du mélange liquide: on nomme **hétéroazéotrope** la composition de ce mélange.

Chacun des constituants se comporte comme s'il était seul dans le mélange. La pression totale de la phase vapeur est donc donnée par la relation suivante à une température θ fixée:

$$P = P_{A,\theta}^{\circ} + P_{B,\theta}^{\circ}$$

- mélanges à non miscibilité partielle (exemple: eau - butan-1-ol):

Un tel mélange présente un cas intermédiaire entre un mélange homoazéotropique et un mélange hétéroazéotropique à non miscibilité totale. Dans le domaine de non miscibilité (la courbe d'ébullition est une droite horizontale) les remarques faites pour le cas de non miscibilité totale s'appliquent. En dessous de la température d'ébullition, le mélange liquide se présente comme la superposition de

deux couches de liquides (deux phases) dont la composition est donnée par les limites du palier de non miscibilité (ce ne sont pas deux couches de liquides purs)

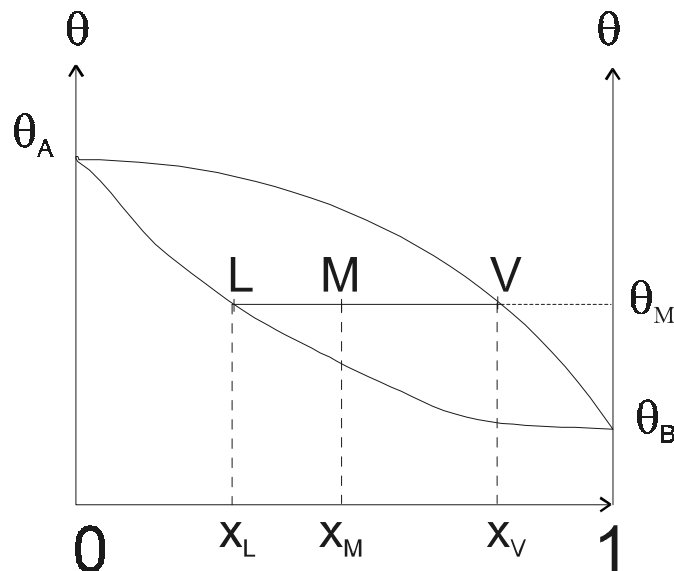
Aux extrémités des diagrammes on se trouve dans le cas où un constituant est largement majoritaire. On comprend dans ce cas que la miscibilité soit possible. Dans ces deux domaines les températures de vaporisation ne sont pas fixes.

VI/ THÉORÈME DES MOMENTS INVERSES (ou des segments inverses)

Un mélange binaire liquide - vapeur A-B contient des moles de A et B dans les deux phases. Connaissant la composition molaire globale en B d'un mélange liquide-vapeur (x_M), on a vu qu'il était possible graphiquement de déterminer la composition molaire en B des phases liquide (x_L) et vapeur (x_V). Il est également possible de connaître le nombre total de moles de la phase liquide (n_L) et de la phase vapeur (n_V). En effectuant un bilan matière molaire sur B, on arrive à la relation:

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{x_M - x_V}{x_L - x_M} \Rightarrow \frac{n_L}{n_V} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LM}}$$

Le rapport peut être calculé à partir des fractions molaires connues ou graphiquement par mesure des segments.



n_T étant le nombre total de moles de A et B dans les deux phases, on peut écrire:

$$n_T = n_L + n_V$$

La combinaison des deux expressions fournit les valeurs de n_L et n_V à partir desquelles on peut retrouver le nombre de moles de A et B dans les deux phases en utilisant les compositions de ces phases.

Ce théorème s'applique en l'adaptant à toutes les représentations graphiques des diagrammes isobares (et isothermes) des systèmes biphasiques:

- mélange liquide - vapeur
- mélange liquide - liquide des deux phases de deux constituants totalement ou partiellement non miscibles
- mélange liquide - liquide ternaire dans le domaine de démixtion

Ce théorème énoncé ici avec des moles et des fractions molaires est parfaitement applicable avec des masses et des fractions massiques.

VII/ VOLATILITÉ

Un composé est d'autant plus volatil que sa pression de vapeur saturante est élevée c'est à dire que sa température d'ébullition est basse.

La volatilité absolue d'un composé B, V_B , est définie par: $V_B = \frac{P_B}{x_B}$

La volatilité relative α de 2 composés est le rapport de la volatilité absolue du composé le plus volatil à la volatilité absolue du constituant le moins volatil ($\alpha > 1$)

$$\alpha = \frac{V_B}{V_A} \text{ d'où après calcul on aboutit à l'expression } y_B = \frac{\alpha \cdot x_B}{1 + x_B \cdot (\alpha - 1)}$$

sans utiliser d'hypothèse de mélange idéal (loi de Raoult). Cette expression permet donc de tracer le diagramme isobare d'équilibre liquide - vapeur à partir de la volatilité. Ce tracé est facile dans les cas où on admet que la volatilité est constante à toutes les températures.

remarque: l'expression obtenue est identique à celle du III/4/. α avait été définie comme étant le rapport $\alpha = \frac{P_B^\circ}{P_A^\circ}$. Cette valeur correspond en fait à la volatilité relative pour un mélange idéal.