

En trouve pour une mole de mélange :

$$\Delta U^M = (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2$$

V : volume molaire de la solution : $V = x_1 V_1^* + x_2 V_2^*$

δ_1, δ_2 : représente respectivement les paramètres de solubilité des constituants 1 et 2.

le paramètre de solubilité δ_i du constituant i est généralement déterminé à partir de la relation :

$$\delta_i = \sqrt{\frac{E_i^{coh}}{V_i^*}}$$

E_i^{coh} : l'énergie de cohésion du constituant i $[E_i^{coh} = \Delta U_{vap} \text{ énergie de vaporisation}]$

$$E_i^{coh} = \Delta H_i^{\oplus} - RT$$

$\Delta H_i^{\oplus}$: représente l'enthalpie de vaporisation du constituant i
ainsi on obtient :

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta H_i^{\oplus} - RT}{V_i^*} \right)^{1/2}$$

En principe le paramètre de solubilité est fonction de la température mais il est considéré comme invariant et est pris égal à la valeur déterminée à 25°C.

^{hypothèses} pour $\Delta U^E = \Delta U^M - \Delta U^H = \Delta U^M$

si on admet que $\Delta V^E = 0$ et $\Delta S^E = 0$ on a :

$$\Delta H^E = \Delta U^E + P \Delta V^E$$

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T \Delta S^E$$

$$\Rightarrow \Delta G^E = \Delta H^E = \Delta U^M$$

$$\text{et } \begin{cases} \ln \gamma_1 = \frac{1}{RT} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V_2^* \cdot \Phi_2^2 \\ \ln \gamma_2 = \frac{1}{RT} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V_1^* \cdot \Phi_1^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{G}_1^E = RT \ln \gamma_1 \\ \bar{G}_2^E = RT \ln \gamma_2 \end{cases}$$

$$\text{et } \begin{cases} \bar{G}_1^E = \Delta G^E + x_2 \cdot \frac{d\Delta G^E}{dx_1} \\ \bar{G}_2^E = \Delta G^E + x_1 \cdot \frac{d\Delta G^E}{dx_2} \end{cases}$$