

2-2 - Expressions de l'enthalpie libre d'excès et des coefficients d'activités dans une solution binaire :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta G^E}{RT} &= x_1 \cdot \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \cdot \ln \frac{\Phi_2}{x_2} \\ &= x_1 \cdot \ln \frac{1}{x_1 + P x_2} + x_2 \cdot \ln \frac{P}{x_1 + P x_2} \\ \Delta S^E &= -R \left(x_1 \cdot \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \cdot \ln \frac{\Phi_2}{x_2} \right) \\ \Delta H^E &= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln \Phi_1 &= \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\bar{V}_1^\oplus}{V_m} \\ &= \ln \frac{1}{x_1 + P x_2} + \frac{(P-1)x_2}{x_1 + P x_2} \\ \ln \Phi_2 &= \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\bar{V}_2^\oplus}{V_m} \\ &= \ln \frac{P}{x_1 + P x_2} - \frac{(P-1)x_1}{x_1 + P x_2}\end{aligned}$$

où :

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \frac{x_1 \cdot \bar{V}_1^\oplus}{V_m} \text{ fraction volumique du solvant "1"} \\ \Phi_2 &= \frac{x_2 \cdot \bar{V}_2^\oplus}{V_m} \text{ fraction volumique du soluté "2"} \\ V_m &= x_1 \bar{V}_1^\oplus + x_2 \bar{V}_2^\oplus \text{ volume molaire de la solution} \\ P &= \frac{\bar{V}_2^\oplus}{\bar{V}_1^\oplus} \text{ rapport des volumes molaires des constituants purs.}\end{aligned}$$