

Chapitre 1

Rappels sur la théorie de l'état fluide

L'objectif principal de ce chapitre est de rappeler les éléments de bases de la physique statistique de l'état fluide, qui vont nous permettre d'effectuer notre étude. Dans une première partie, nous rappelons les notions essentielles, en particulier les fonctions de distribution. Dans une deuxième partie, nous exposons les expressions générales pour déterminer les grandeurs thermodynamiques dans le cas de fluides simples ; ces expressions, qui seront exploitées pour l'étude des fluides colloïdaux chargés stables, seront présentées pour le cas de système à un seul composant et ensuite étendues au cas de systèmes à plusieurs espèces. Les expressions mathématiques correspondantes seront données dans l'approximation des interactions de paires. Nous nous limitons à l'étude de systèmes classiques, homogènes et isotropes. Comme notre intérêt est limité aux états d'équilibre, nous ne introduisons que les propriétés statistiques tant thermodynamiques que structurales.

1. 1. Fonction Densité de Probabilité et Fonction de distribution

Considérons un système macroscopique isolé formé de N particules rigides sphériques et identiques enfermées dans un volume V , chaque particule possède trois degrés de liberté de translation. A un instant t donné, l'état dynamique du système est complètement défini par $3N$ coordonnées de vecteurs positions $\mathbf{r}^N\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ et $3N$ coordonnées de vecteurs quantités de mouvement $\mathbf{p}^N\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$. Les valeurs de ces variables définissent *un point de phase* dans *l'espace de phase à $6N$ -dimensions* [2, 39]. Le but de la mécanique statistique en état d'équilibre est de calculer les propriétés macroscopiques observables comme des moyennes sur un ensemble de systèmes. La distribution des points de phase $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ dans l'espace de phase est définie par une fonction densité de probabilité $f^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$; la quantité $f^N d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ est la probabilité, qu'à l'instant t donné, le système physique se trouve dans un état microscopique, représenté par un point de phase, appartenant à un volume élémentaire $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ de l'espace des phases. La connaissance complète de la fonction densité de probabilité nous donne la possibilité de calculer la valeur moyenne de n'importe quelle grandeur thermodynamique écrite en termes de coordonnées de vecteurs positions et de vecteurs quantité de mouvements.

L'évolution temporelle de la fonction densité de probabilité est gouvernée par l'équation de Liouville. La description du système est donnée par la connaissance complète de la densité de probabilité dans tout l'espace des phases. Cependant et pour plusieurs raisons, une telle description tant détaillée n'est pas nécessaire et souvent elle est impossible à réaliser. Si notre intérêt se limite à un sous ensemble m ($< N$) de particules, alors on définit une fonction dite *fonction densité de distribution réduite* $f^m(\mathbf{r}^m, \mathbf{p}^m; t)$ en intégrant f^N sur les $(N - m)$ degrés de liberté restants. Cette dernière s'écrit comme suit [2]:

$$f^m(\mathbf{r}^m, \mathbf{p}^m; t) = \frac{N!}{(N - m)!} \int f^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^{(N-m)} d\mathbf{p}^{(N-m)}, \quad (1.1)$$

où nous avons utilisé l'annotation $\mathbf{r}^m = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\}$, $\mathbf{r}^{(N-m)} = \{\mathbf{r}_{m+1}, \dots, \mathbf{r}_N\}$ etc... La fonction $f^m(\mathbf{r}^m, \mathbf{p}^m; t)$ est la probabilité de trouver un sous système formé de m particules dans l'élément de volume $d\mathbf{r}^m d\mathbf{p}^m$ dans l'espace de phase à l'instant t , indépendamment des coordonnées des $(N - m)$ autres particules restantes.

Un ensemble canonique est une collection de systèmes qui possèdent le même nombre de particules N enfermées dans un volume V porté à une température T . La fonction densité de probabilité canonique d'un système de N particules sphériques identiques est donnée par [2, 40]:

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{h^{-3N}}{N!} \frac{\exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]}{Q_N(V, T)}, \quad (1.2)$$

ici h est la constante de Plank, le facteur $N!$ tient compte du caractère indiscernable des particules. $H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ est l'Hamiltonien du système et le facteur de normalisation $Q_N(V, T)$ est la fonction de partition canonique [2, 40]. Cette dernière est définie comme:

$$Q_N(V, T) = \frac{h^{-3N}}{N!} \int \exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (1.3)$$

Si nous admettons que l'Hamiltonien $H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ du système,

$$H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |p_i|^2 + U_N(\mathbf{r}^N), \quad (1.4)$$

est la somme d'une partie cinétique et d'une partie potentielle et en intégrant sur tous les degrés de liberté des quantités de mouvements, il est possible d'exprimer $Q_N(V, T)$ comme suit :

$$Q_N(V, T) = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} Z_N(V, T), \quad (1.5)$$

avec $\Lambda = (h^2/2\pi mk_B T)^{1/2}$ la longueur d'onde thermodynamique de de Broglie et $k_B T$ représente l'énergie thermique. La fonction $Z_N(V, T)$ définit comme :

$$Z_N(V, T) = \int \exp[-\beta U_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N, \quad (1.6)$$

est l'intégrale de configuration et $U_N(\mathbf{r}^N)$ est l'énergie potentielle d'interaction. L'énergie potentiel d'interaction est écrite comme la somme de plusieurs contributions, soit :

$$U_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N u_1(i) + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^N u_2(i, j) + \frac{1}{3!} \sum_{i=1, j=1, k=1}^N u_3(i, j, k) + \dots, \quad (1.7)$$

Le premier terme u_1 représente le potentiel à une seule particule, ce dernier correspond à l'existence d'un champ externe, il peut être un champ électrique, gravitationnel ou dû à la présence d'une interface, etc. Le terme u_2 représente les interactions entre paires de particules, u_3 les interactions entre trois particules, etc. Chaque terme doit être divisé par le facteur $n!$ afin de ne pas compter l'interaction plus qu'une fois. L'équation (1.7) montre qu'il est possible d'écrire l'énergie potentielle totale $U_N(\mathbf{r}^N)$ en termes de fonctions qui dépendent d'un nombre limité de particules. Dans ce travail nous ne considérons que les interactions entre les paires, les interactions d'ordres supérieurs à deux seront négligées. Cette approche est connue sous le nom de l'approximation des interactions de paires.

Ecrire l'Hamiltonien sous forme d'une partie cinétique et d'une autre partie potentielle nous permet d'écrire les propriétés physiques (pression, énergie interne, ...) en une somme de deux contributions à savoir idéale et par excès. En effet, pour un système en état d'équilibre et en adoptant la forme (1.4) de l'Hamiltonien, l'intégration de la fonction de distribution réduite, donnée par (1.1) sur les coordonnées des moments restants, donne une *densité de probabilité d'équilibre* $\rho^m(\mathbf{r}^m)$. La quantité $\rho^m(\mathbf{r}^m)d\mathbf{r}^m$, est la probabilité de trouver m particules du système dans l'élément de volume $d\mathbf{r}^m$ indépendamment des coordonnées des positions restantes et de tous les moments. La densité de probabilité et les fonctions de distribution en état d'équilibre, fournissent une description complète de la structure d'un fluide. La connaissance de fonctions de distribution d'ordre faible, est suffisante pour déterminer les équations d'état et autre propriétés thermodynamiques du système.

Dans le cas d'un ensemble canonique, la densité de probabilité d'ordre m , $\rho_N^m(\mathbf{r}^m)$ est définie comme :

$$\rho_N^m(\mathbf{r}^m) = \frac{N!}{(N-m)!} \frac{\int \exp[-\beta U_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{(N-m)}}{Z_N(V, T)}, \quad (1.8)$$

avec la condition de normalisation suivante : $\int \rho_N^m(\mathbf{r}^m) d\mathbf{r}^m = N!/(N-m)!$. En particulier, la fonction de distribution d'une seule particule ρ_N^1 , vérifie l'équation suivante :

$$\int \rho_N^1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (1.9)$$

Pour un système homogène, cette équation devient $\rho_N^1(\mathbf{r}) = N/V = \rho$, où ρ est la densité de particules.

La fonction de distribution d'ordre m , $g_N^m(\mathbf{r}^m)$ est définie en terme de densité de probabilité comme:

$$g_N^m(\mathbf{r}^m) = \frac{\rho_N^m(\mathbf{r}^m)}{\prod_{i=1}^m \rho_N^1(\mathbf{r}_i)}. \quad (1.10)$$

Pour un système homogène, l'expression précédente adopte la forme suivante :

$$\rho^m g_N^m(\mathbf{r}^m) = \rho_N^m(\mathbf{r}^m). \quad (1.11)$$

Si le système est isotrope, la fonction de distribution d'ordre deux ou de paire $g^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ dépend seulement de la séparation $r = r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ (voir figure 1.1) pour cette raison, elle porte le nom de fonction de distribution radiale, $g(r)$. Pour des séparations spatiales r plus grandes que la portée du potentiel d'interaction, $g(r)$ tend vers la limite du gaz idéal, soit :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 - \frac{1}{N}. \quad (1.12)$$

A l'intérieur des particules, et en raison du principe d'exclusion de Pauli, $g(r) = 0$, pour $r \leq \sigma$ où σ est le diamètre des particules supposées sphériques et rigides. Pour des séparations entre σ et ∞ la détermination de $g(r)$ nécessite l'utilisation d'une des techniques suivantes : l'expérience, la simulation ou bien la théorie. Dans cette thèse, ce sont les Théories des Equations Intégrales (TEI) qui sont utilisées pour déterminer les $g(r)$ de systèmes chargés appartenant au régime colloïdal. Appliqué à ce type de systèmes complexes, le formalisme des TEI doit être utilisé avec beaucoup de soin.

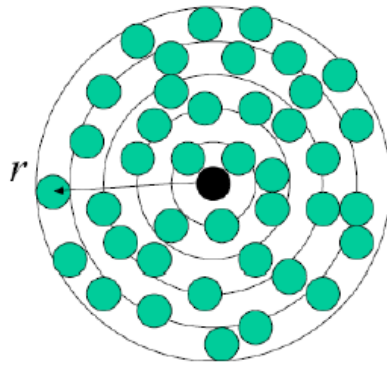


Fig 1.1 - La fonction de distribution de paires $g(r)$ est une mesure de la probabilité de trouver une particule en un point r sachant qu'une autre occupe l'origine.

La fonction de distribution de paires joue un rôle déterminant dans la physique de l'état fluide. D'une part, parce qu'elle peut être mesurée expérimentalement par des expériences de diffusion et qu'elles nous fournissent des informations sur la nature des interactions inter-particules. D'autre part, et dans le cadre de l'approximation des interactions de paires, plusieurs propriétés thermodynamiques peuvent être exprimées en terme d'intégrales qui contiennent la fonction $g(r)$.

Dans le cas d'un cristal, cette fonction se présente comme une suite de pics (distribution de fonctions deltas de Dirac). Les positions et les amplitudes des pics reflètent la structure cristalline (cfc, cc, hc, ...) du système. En revanche, dans un milieu désordonné, tel que le liquide, il s'agit d'une fonction continue. L'analyse de $g(r)$ permet de déterminer la valeur moyenne de la distance inter-particule et du nombre des premiers voisins d'une particule donnée (atome, molécule, ion, etc). En fait, l'essentiel des informations sur l'arrangement atomique est contenu dans cette fonction $g(r)$ qui décrit au mieux l'ordre local [41]. L'interprétation de $g(r)$ est plus délicate lorsque la substance n'est pas un corps simple. Enfin, les fonctions de distribution de rang supérieur à deux, permettent d'apporter quelques raffinements, mais sont d'un maniement fastidieux [2, 42]. Il convient de noter, par ailleurs, que la relation entre potentiel et arrangement (atomique, moléculaire, ...) constitue un problème bien connu dans la physique statistique et il est souvent possible d'en obtenir des évaluations expérimentales à partir de mesures structurales très précises. En général, pour des systèmes isotropes très dilués, c'est-à-dire, pour ceux dont la densité se rapproche de zéro, aux quels est appliquée l'approximation des interactions à deux corps, l'unique contribution de l'énergie potentielle d'interaction provient des interactions de paires $u_2(i, j)$, notée par $u(r)$ [2], il vient:

$$g(r) \rightarrow \exp\left[-\frac{u(r)}{k_B T}\right] = f(r) + 1 \quad (1.13a)$$

où les fonctions $f(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1$ sont celles de Mayer qui tendent respectivement vers 0 et -1 quand $u(r) \rightarrow 0$ et $u(r) \rightarrow \infty$ respectivement. Par contre, pour des fluides plus denses, même dans le cadre de l'approximation des interactions à deux corps, on ne peut pas négliger les effets de corrélations à trois ou plusieurs corps dans le potentiel d'interaction $u(r)$ et l'équation (1.13a) devient alors:

$$g(r) = \exp\left[-\frac{\psi(r)}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{u(r) + \omega(r)}{k_B T}\right], \quad (1.13.b)$$

où $\omega(r)$ est une fonction de $g^{(3)}(r)$. Le potentiel effectif moyen $\psi(r)$ inclut non seulement l'effet des interactions directes entre la particule située à l'origine et celle du vecteur position, r , mais aussi l'effet moyen des forces des particules voisines qui entourent la seconde particule: $\psi(r)$ dépend par conséquent de la structure du fluide.

1. 2 Facteur de structure statique et fonction de corrélation totale.

Le facteur de structure statique $S(k)$ est une grandeur mesurable par l'expérience, il est défini comme:

$$S(k) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) e^{-ikr} d\mathbf{r}, \quad (1.14a)$$

où encore

$$S(k) = 1 + \rho h(k), \quad (1.14b)$$

ici nous avons introduit une nouvelle fonction de structure $h(r)$ défini comme :

$$h(r) = g(r) - 1, \quad (1.15)$$

avec $h(k) = \int h(r) e^{-ikr} d\mathbf{r}$. La quantité $h(r)$ est la fonction de corrélation totale [1, 2, 35, 36, 43] et $h(k)$ désigne sa transformée de Fourier. Le facteur de structure nous fournit des informations sur la structure locale du fluide. L'importance de $S(k)$ revient au fait qu'il est une quantité microscopique mesurable par des expériences de diffusion (de neutron ou des rayons X). Ainsi le facteur de structure est un lien direct entre la théorie et l'expérience. La limite de $S(k)$ lorsque $k \rightarrow 0$ est proportionnelle au coefficient de compressibilité isotherme χ_T ; [1, 2],

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T ; \quad (1.16)$$

L'équation (1.16) est connue aussi sous le nom de l'équation de fluctuation de la densité du fluide, elle est considérée comme un critère utilisé pour déterminer si le système étudié et dans un état thermodynamique stable ou appartient à une zone voisine d'une transition de phase où les fluctuations de la densité divergent.

1. 3 Cas des mélanges

En général, les fluides sont composés de plusieurs espèces. On considère le cas simple formé de deux espèces ν et μ . Pour déterminer les propriétés de la structure, on doit connaître les potentiels d'interactions pairs $u_{ij}(r)$, avec $i, j = \nu, \mu$. Pour un système de volume V , contenant N_ν particules de type ν et N_μ particules de type μ , les concentrations de chaque espèce exprimées en fonction du nombre des composants s'écrivent comme:

$$x_i = N_{i.}/N \text{ avec } i = \mu, \nu ; N = N_\mu + N_\nu \quad (1.17a)$$

Soit $\rho_{ij}(r)$ la densité moyenne de particules de type j distants d'une distance r d'une particule de type i . On définit les fonctions de distribution paires de partielles comme suit:

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho x_j} = \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho_j}, \quad (1.17b)$$

où $\rho = N/V$ est la densité totale des particules, $\rho_i = N_i/V$ est la densité partielle des particules de l'espèce i . Sachant que u_{ij} et u_{ji} sont symétriques, nous obtenons $g_{ij} = g_{ji}$. Les facteurs de structures partielles sont définis comme :

$$S_{ij}(k) = x_i \delta_{ij} + \rho x_i x_j \tilde{h}_{ij}(k), \quad (1.18)$$

où $\tilde{h}_{ij}(k)$ est la transformé de Fourier de $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$. Les fonctions de structures $g_{ij}(r)$ et leurs transformées de Fourier $S_{ij}(k)$ fournissent des informations détaillées sur la structure du mélange.

1. 4 Propriétés thermodynamiques

La connaissance de la fonction de distribution $g(r)$ et le potentiel d'interaction de paires correspondant $u(r)$ est suffisante pour calculer l'équation d'état et autre propriétés thermodynamiques des fluides. Nous rappelons dans cette section les équations fondamentales qui relient les amplitudes thermodynamiques à la structure pour des fluides simples traités dans l'approximation des interactions de paires.

- Equation de l'énergie :

$$U = U^{id} + U^{ex} = \frac{3}{2}Nk_B T + \frac{1}{2}\rho N \int_0^\infty dr 4\pi r^2 g(r) u(r), \quad (1.19)$$

La quantité U exprime l'énergie interne d'un système à N particules d'une seule espèce. Cette énergie est la somme d'une contribution idéale cinétique U^{id} et une autre par excès U^{ex} . Cette dernière peut être interprétée physiquement comme suit : pour chaque particule, il y a $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ proches voisins appartenant à une co-sphère de rayon r et d'épaisseur dr , l'énergie d'interaction entre une particule centrale et ses voisins est donnée par $u(r)$. L'intégration de 0 à ∞ donne la contribution par excès de U avec un facteur 1/2 pour éviter le comptage doublé des interactions de paires.

- Equation de la pression (théorème du viriel) :

$$P = P^{id} + P^{ex} = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 g(r) u'(r), \quad (1.20)$$

Elle relie la pression thermodynamique à une intégrale qui contient $g(r)$ et la dérivé $u'(r)$ du potentiel d'interaction. Ici $P^{id} = \rho k_B T$ représente la partie cinétique du gaz idéal. Pour une émulsion colloïdale, formée de colloïdes et des microparticules (conterions, ion d'un sel ajouté et solvant), l'équation (1.20) donne la pression osmotique exercée par les colloïdes sur une membrane pénétrable par les microparticules.

- Equation de la compressibilité isotherme (théorème des fluctuations) :

$$\frac{\chi_T}{\chi_T^{id}} = \lim_{k \rightarrow 0} S(k) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 dr [g(r) - 1], \quad (1.21)$$

L'équation (1.21) relie le coefficient de la compressibilité isotherme χ_T (osmotique dans le cas des colloïdes) définit comme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \beta P} \right)_T \quad (1.22)$$

à une intégrale qui contient $g(r)$, ici $\chi_T^{id} = (\rho k_B T)^{-1}$ représente la compressibilité isotherme du gaz idéal. L'équation d'état de la compressibilité est plus générale que les équations de l'énergie et de la pression, cette dernière continue à être valide même pour des interactions qui ne sont pas paires et additives. Selon les équations (1.21) et (1.22), χ_T peut être mesurée expérimentalement à partir des mesures de $S(k)$ lorsque $k \rightarrow 0$. L'équation de la compressibilité ne peut être dérivée que dans l'ensemble grand canonique qui représente un système ouvert à un volume V et une température T et qui permet des fluctuations aux densités de particules. Il n'existe pas de contradiction entre l'équation de la compressibilité isotherme et les résultats de l'énergie interne et de la pression de l'ensemble canonique données respectivement par les équations (1.19) et (1.20). En effet, Les expressions de la compressibilité de l'ensemble grand canonique peuvent être appliquées à l'ensemble canonique en supposant ce dernier comme un ensemble isolé avec des fluctuations nulles sur la densité.

Toutes ces amplitudes thermodynamiques dépendent du potentiel d'interaction. Pour certains systèmes physiques (systèmes moléculaires décrit par le potentiel Lennard Jones ou certains colloïdes non chargés modélisés par le potentiel du puits carré), le potentiel d'interaction est une *fonction simple indépendante de la densité des particules*. Pour ce type de systèmes [2, 44], les expressions correspondantes aux grandeurs thermodynamiques, données précédemment, peuvent être directement implémentées dans le formalisme des Théories des Equation Intégrales exposé dans le chapitre cinq. Malheureusement ceci n'est pas toujours le cas lorsque le potentiel utilisé $u(r, \rho; T)$ est de type effectif et dépend de l'état thermodynamique $(\rho; T)$. En effet, dans la physique de la matière molle et le champ de l'état fluide, les potentiels d'interaction dépendants de la densité de particules sont omniprésents [2, 45]. Un des exemples les plus illustratifs de la dépendance des potentiels de la densité est celui du potentiel effectif ion-ion dans un liquide métallique lorsque le système est traité dans le cadre du modèle des électrons libres. Cette dépendance est effectuée à travers la longueur de Fermi k_F [2]. Un autre exemple est le potentiel effectif DLVO résultant de la réduction du système colloïdal asymétrique chargé complet par le modèle à un seul composant. Dans tous ces cas, les potentiels effectifs sont obtenus à travers des processus de réduction d'un certain nombre de degrés de liberté de certaines composantes et ceci dans le but d'obtenir des potentiels pairs additifs plus simples. Concernant le cas des émulsions colloïdales chargées décrite par le modèle à grains grossier DLVO, la dépendance implicite de la densité des colloïdes est effectuée à travers la constante d'écrantage κ et de la température à travers la longueur de Bjerrum λ_B définie au chapitre deux.

En général, dans le cas d'un système décrit par un potentiel dépendant de la densité, les expressions de l'énergie interne et de la pression doivent être remplacées par [46, 47] :

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T + NE_0(\rho) + \frac{1}{2}\rho N \int_0^\infty dr 4\pi r^2 g(r) \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta u(r)) \quad (1.23)$$

et

$$P = \rho k_B T + \rho^2 \frac{dE_0(\rho)}{d\rho} - \frac{2\pi}{3}\rho^2 \int_0^\infty dr r^2 g(r) \left(r \frac{\partial}{\partial r} - 3\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) u(r), \quad (1.24)$$

où $E_0(\rho)$, connue comme l'énergie de volume, est une conséquence de la réduction du système complet à un modèle à un seul composant, cette quantité influence les propriétés thermodynamiques mais n'influe pas sur les propriétés de structure du système. Plus d'information sur l'énergie de volume existe dans les références [46,47].

Les expressions thermodynamique écrites pour un système à une seule espèce peuvent être généralisées dans le cas de systèmes à plusieurs espèces [2]. Dans ce cas, nous devons tenir compte de la présence de particules de nature différente (noté par μ, ν, \dots) de concentrations bien définies. Pour ce type de système il suffit d'ajouter une sommation, sur les espèces, qui tient compte de toutes les interactions possibles qui existent entre elles. Ainsi, nous définissons $s(s+1)/2!$ (où s est le nombre des espèces qui constituent le mélange) fonctions de distribution paire $g_{\mu\nu}(r)$, $s(s+1)(s+2)/3!$ fonctions de distribution triple, etc.

Une propriété thermodynamique donnée \mathcal{L} est la somme de la contribution de toutes les interactions possibles entre particules (identiques et distinctes) pondérées par les fractions molaires correspondantes. A titre d'exemple, dans le cas d'un mélange binaire ($\mu\nu$), nous définissons trois types d'interactions $u_{\mu\mu}$, $u_{\mu\nu} = u_{\nu\mu}$ et, $u_{\nu\nu}$. Dans ce cas, toute propriété thermodynamique \mathcal{L} s'écrit comme :

$$\mathcal{L} = \sum_{\mu\nu} x_\mu x_\nu \mathcal{L}_{\mu\nu} \quad (1.25)$$

x_i est la fraction molaire de l'espèce i et $\mathcal{L}_{\mu\nu}$ est la contribution dû à l'interaction entre les particules d'espèces μ et ν , qui logiquement s'obtient à travers les quantités $u_{\mu\nu}(r)$ et $g_{\mu\nu}(r)$. En suivant ce processus, nous pouvons étendre les équations (1.19), (1.20), (1.21), (1.23) et (1.24) aux cas des mélanges binaires.