



# Mise au point d'un logiciel général pour les lois de mélange des matériaux composites en vue de l'étude de leurs propriétés électromagnétiques

Maria Augusta Gonçalves

## ► To cite this version:

Maria Augusta Gonçalves. Mise au point d'un logiciel général pour les lois de mélange des matériaux composites en vue de l'étude de leurs propriétés électromagnétiques. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995. Français. NNT : 1995INPL068N . tel-01751603

**HAL Id: tel-01751603**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751603>**

Submitted on 23 Jul 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

[M] 1995 GONÇALVES, M.A.

Mise au point d'un logiciel général pour les lois de  
mélange des matériaux composites en vue de  
l'étude de leurs propriétés électromagnétiques

---

Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine pour l'obtention  
du titre de Docteur en Génie des Procédés

par Maria Augusta GONÇALVES

Ingénieur en Génie Chimique, ESCOLA POLITECNICA DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO  
MSc en Réacteurs Nucléaires de Puissance et Technologie du Combustible Nucléaire.  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES, UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

Soutenue publiquement le 28 juin 1995 devant le Jury constituant la commission  
d'examen:

Président: Daniel TONDEUR

Rapporteurs: François HENRY  
Jean-Marie THIEBAUT  
Jacques DAVID

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois



D 136 028579 7

Jean-Louis GREFFE  
Michèle BOYER

Jean-Marie VINCENT





Mise au point d'un logiciel général pour les lois de  
mélange des matériaux composites en vue de  
l'étude de leurs propriétés électromagnétiques

---

par Maria Augusta GONÇALVES

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois



A la mémoire de mes parents et de mon oncle Manoel,

A Aninha, Inês, Nilton, Cámen, Adair, Fernando,  
Alexandre et André

A Michel



## RESUME

Ce travail présente une méthodologie pour étudier les lois de mélange des matériaux composites, en vue de la détermination de leurs propriétés électromagnétiques. La première partie présente un recueil des modèles existants pour décrire les propriétés diélectriques des mélanges, ainsi que les théories qui décrivent le phénomène de la percolation et les études à propos de la variation de la permittivité en fonction de la fréquence.

Tous les modèles qui décrivent ces études ont été introduits dans un logiciel, qui accomplit des analyses selon les types des données disponibles : il peut effectuer une analyse comparative des lois de mélange appliquées à un système donné, ou bien calculer la permittivité diélectrique d'une des phases si elle n'est pas connue, ou encore calculer les paramètres critiques de la percolation et aussi étudier la variation de la permittivité en fonction de la fréquence. Ce logiciel présente une interface graphique conviviale, et un guide qui permet à l'utilisateur d'avoir accès aux renseignements théoriques à partir desquels les conclusions ont été dégagées.

Ayant comme base ce logiciel, les lois de mélange ont été appliquées à plusieurs systèmes, tels que des émulsions eau-huile et des systèmes poudre-air. Les résultats obtenus ont permis de vérifier les modèles les plus adaptés à chaque type de système, ainsi que de vérifier leurs comportements en fonction de la fréquence et d'effectuer des études des paramètres qui donnent des éléments pour la prévision du seuil de la percolation.

Toutes les conclusions de ces études ont été introduites dans le logiciel, qui fournit ainsi un guide théorique pour l'étude des propriétés diélectriques des systèmes composites.

## ABSTRACT

This work deals with a methodology for analysing the composite materials mixing laws in order to study their electromagnetic properties. In the first part a review of the models is presented, as well as the theories describing the percolation phenomena and the studies concerning the permittivity frequency dependence.

All models describing these studies were introduced in the software, which performs the analyses based on the available data : it can accomplish comparative analyses of the results obtained by the models for a given system, or to estimate unknown parameters, like the inclusion permittivities, the percolation threshold and critical exponents, or the frequency permittivity dependence studies.

By means of this software, mixing laws were applied to several systems, like the emulsions and granular or pulverized materials . Based on these results, the more adequate models for each system type, the frequency dependence models behaviour , as well as the parameters allowing to predict the percolation were studied .

A graphic interface and a guide allowing the user to access the theoretical informations supporting the conclusions were included .

## ***Remerciements***

*Je voudrais ici remercier ceux qui m'ont apporté un soutien scientifique, technique, bureaucratique, matériel ou humain, pendant le déroulement de ce travail de thèse :*

*- aux collègues de l'équipe "Modélisation des Lois de Mélange", Pascal, Olivier et Christophe pour leur amitié et enthousiasme; aux jeunes chercheurs des équipes de Mr. Pla et de Mr. Petit, dont la sympathie et la décontraction ont rendu l'ambiance si agréable au bâtiment GP2;*

*- au groupe TASC, pour m'avoir accueilli dans ses locaux pendant une bonne partie de la thèse et pour m'avoir fourni du matériel informatique indispensable à son développement; et aussi pour avoir partagé avec moi leur sympathie et amitié;*

*- aux secrétaires du LSGC, Annie, Christine, Dominique, Nelly, toujours prêtes à résoudre nos problèmes avec un sourire;*

*- à Mr. Vincent, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse, et surtout pour l'aide dans le domaine informatique, capital pour le développement du logiciel qui accompagne la thèse;*

*- à Mr. Henry, pour les fructueuses discussions scientifiques et pour la participation dans mon jury de thèse;*

*- à Mr. Thiebaut, Mr. David, Mme. Boyer, aussi que Mr. Tondeur, pour avoir fait partie de ce jury;*

*- à la direction du LSGC pour le souci d'assurer de bonnes conditions matérielles et scientifiques pour le développement de cette thèse;*

*- à Mr. Greffe, par la disponibilité et l'intérêt pour ce travail, et surtout pour la valorisation professionnelle et humaine qu'il m'a adressée pendant ces années au LSGC...*

*- à Michel, qui est la raison d'être de cette thèse et de ma présence parmi tous!*





## TABLE DES MATIERES

---

RESUME	5
ABSTRACT	6
REMERCIEMENTS	7
TABLE DES MATIERES	9
NOMENCLATURE	12
I. INTRODUCTION	15
II. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	19
II.1 Lois de mélange conventionnelles	20
II.1.1 Théories basées sur des modèles de type phénoménologique	20
II.1.1.1 Théories de Wiener	21
II.1.1.2 Théorie de Wagner	22
II.1.1.3 Théorie de Bruggeman et Hanai	22
II.1.1.4 Théorie de Higuchi	25
II.1.1.5 Théorie de Kraszewski	26
II.1.1.6 Théorie de Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations	27
II.1.1.7 Théorie de Looyenga	28
II.1.2 Théories basées sur des modèles de type moléculaire	29
II.1.2.1 Théorie de Clausius-Mossotti	29
II.1.2.2 Théorie de Onsager	30
II.1.2.3 Théorie de Böttcher ou de Bruggeman symétrique	31
II.1.3 Théories de type général	33
II.1.3.1 Théorie de Lichtnecker-Röther	33
II.1.3.2 Théorie de Landau et Lifshitz	34
II.2 Lois de mélange sensibles à la morphologie	35
II.2.1 Modèle phénoménologique de Mc Lachlan	35
II.2.2 Modèle Greffe Multicouches	37
III. DEPENDANCE DE LA FREQUENCE	45
III.1 Généralités	49
III.1.1 Cas des champs stationnaires	49

III.1.2 Etablissement des lois de mélange	49
III.1.3 Electrodynamique d'un milieu hétérogène sous champs harmonique	50
III.2 Théorie de la percolation	53
III.3 Relaxation diélectrique	65
III.3.1 Corrections apportées à la théorie de Debye	65
III.3.1.1 Influence du champ local	66
III.3.1.2 Influence de la conductivité du matériau	67
III.3.1.3 Influence de la prise en compte des temps de relaxation multiples	67
III.3.2 Diagrammes spéciaux	68
III.3.2.1 Arc de Cole et Cole	68
III.3.2.2 Diagramme asymétrique de Cole et Davidson	68
III.3.3 Influence de la température	69
III.3.4 Effet "Maxwell-Wagner"	75
III.3.5 Etude de la variation en fréquence d'une loi de mélange	82
IV. DESCRIPTION DU PROGRAMME	93
IV.1 Modules directeurs	95
IV.1.1 Module EMULC20	95
IV.1.2 Module GENER1	96
IV.1.2.1 Calcul de la permittivité complexe de l'inclusion	96
IV.1.2.2 Obtention de la permittivité complexe d'un matériau solide à partir de la connaissance des permittivités de ce matériau sous la forme de poudre	97
IV.2 Modules fonctionnels	
IV.2.1 Sous-programmes contenant les modèles	102
IV.2.2 Sous-programmes d'attribution des valeurs initiales	110
IV.2.3 Sous-programmes d'option	112
IV.2.4 Sous-programmes de traitement des résultats	112
IV.2.5 Sous-programmes d'écriture des résultats	113
IV.2.6 Sous-programmes contenant les méthodes numériques	113
V. CONFRONTATION THEORIE - EXPERIENCE	119
V.1 Emulsions	119
V.1.1 Permittivité statique des émulsions	120
V.1.1.1 Influence du contraste diélectrique des deux phases	139
V.1.1.2 Influence de la forme des inclusions	140
V.1.1.3 Percolation	145
V.1.1.3.1 Microémulsions	145

V.1.1.3.1.1	Influence de la température sur le seuil de percolation	149
V.1.1.3.1.2	Exposant $s$	151
V.1.1.3.1.3	Dépendance en fréquence de la percolation	153
V.1.1.3.1.3.1	Effets dynamiques, modèle de percolation brassée	153
V.1.1.3.1.3.2	Comportement de la fréquence de relaxation $\nu_R$	156
V.2	Poudres	157
V.3	Performance des modèles	
V.3.1	Modèle de Mc Lachlan - GEM	205
V.3.2	Modèle Greffe multicouches - MTC	205
V.3.3	Modèle de Looyenga	206
V.3.4	Modèle de Böttcher	212
V.3.5	Modèle de Bruggeman-Hanaï	217
VI.	CONCLUSION GENERALE	231
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	235
	ANNEXES	
Annexe I	Le spectre électromagnétique	243
Annexe II	Données pour les systèmes étudiés	247
Annexe III	Caractéristiques des systèmes étudiés	257
Annexe IV	Fichier GUIDE.MAK	271
Annexe V	Méthodes numériques	283
Annexe VI	Modélisation mathématique du modèle Greffe multicouches (MTC)	295
Annexe VII	Modèle de Bruggeman-Hanaï: séparation des parties réelle et imaginaire	301
Annexe VIII	Interface graphique	307

## NOMENCLATURE

### LETTRES LATINES

a	rayon moléculaire
<b>B</b>	vecteur induction magnétique
<b>C</b>	champ de cavité
$d_i$	épaisseur de la couche i
<b>D</b>	déplacement électrique
<b>E</b>	champ de Maxwell au sein du diélectrique considéré
$E_{loc}$	champ local de Lorentz
e	excentricité de l'ellipsoïde
<b>H</b>	vecteur champ magnétique
h	exposant du modèle "arc de Cole et Cole"
<b>J</b>	densité de courant électrique
k	exposant du modèle de Lichtenecker-Röther
<b>K</b>	constante de Higuchi
<b>L(y)</b>	fonction de Langevin
$m^*$	moment apparent d'une micelle
m	facteur de dépolarisation pour les ellipsoïdes aléatoirement orientés
<b>N</b>	facteur de dépolarisation pour les ellipsoïdes orientés
<b>P</b>	polarisation
<b>P</b>	vecteur de Poynting
p	moment dipolaire (effet "Maxwell-Wagner")
p	fraction du composant de la phase dispersée (théorie de la percolation)
$p_b$	fraction de liaisons occupées
$p_b^c$	fraction de liaisons occupées critique pour la percolation de liaisons
$p_s$	fraction de sites occupés
$p_s^c$	fraction critique de sites occupés pour la percolation de sites
s	exposant de la loi de percolation pour la permittivité au dessous de la fraction critique
s'	exposant de la loi de percolation pour la conductivité au dessous de la fraction critique
t	exposant de la loi de percolation pour la conductivité au dessus de la fraction critique
t'	exposant de la loi de percolation pour la permittivité au dessus de la fraction critique
$t_{ML}$	exposant de la loi de McLachlan
u	énergie d'activation de la relaxation
$U(\Theta)$	énergie potentielle d'un dipôle dans la direction $\Theta$
n	nombre de particules par unité de volume

### LETTRES GRECQUES

$\alpha$	exposant du modèle "diagramme de Cole et Davidson"
$\beta$	exposant du seuil de la percolation
$\delta(t)$	fonction delta de Dirac
$\phi_j$	fraction volumique de la phase j
$\epsilon_0$	permittivité du vide
$\epsilon^*$	permittivité complexe

$\epsilon'$	permittivité relative complexe réelle (dispersion)
$\epsilon''$	permittivité complexe imaginaire
$\epsilon_a''$	permittivité complexe imaginaire (absorption)
$\epsilon_j$	permittivité relative diélectrique statique de la phase j
$\epsilon_s$	permittivité relative statique (modèle de Debye)
$\epsilon_\infty$	permittivité relative à très haute fréquence (celle qui ne prend plus en compte l'effet d'orientation dipolaire)
$\phi$	fonction de pondération dans la moyenne de Boltzmann
$\gamma_i$	trajet électrique de l'onde électromagnétique dans le milieu i
$\gamma$	si les 3 dimensions dans l'espace cartésien sont nommées a,b et c, alors pour les sphéroides $b = c$ et $\gamma$ est égal à $a/b$
$\mu$	moment dipolaire (influence de la température sur la relaxation diélectrique)
$\mu_E$	moment dipolaire de l'ensemble de molécules (influence de la température sur la relaxation diélectrique)
$\mu$	perméabilité magnétique relative au vide
$\mu_0$	perméabilité du vide
$\eta$	viscosité
$\rho$	densité volumique de charges libres
$\sigma$	conductivité
$\sigma_0$	constante pour la loi en puissance de la percolation
$\tau$	temps de relaxation diélectrique
$\nu$	fréquence
$\xi$	facteur interne de friction
$\omega$	pulsation du champ électrique appliquée

## SYMBOLES

$\bar{\phantom{x}}$  moyennes sur le volume

[ ] tenseurs

$\langle \phantom{x} \rangle$  moyenne statistique

## INDICES

M	mélange
D	phase dispersée
C	phase continue
cc	critique
CD	conducteur
i	isolant



# I - introduction

---

Les lois de mélange ont pour objet l'explication des propriétés d'un mélange à partir de celles de ses composants. Il s'agit, ou bien d'études rétrospectives: le mélange étant formé, comment les phases réagissent-elles pour expliquer le comportement global du mélange, ou bien d'études prospectives, comment doit-on réaliser le mélange pour qu'il ait des propriétés prédéterminées ?

Tous les mélanges sont concernés par de telles questions: qu'ils soient homogènes ou non, biconstituants ou multiconstituants. Dans le cas d'un mélange à deux constituants 1 et 2, il s'agit d'expliquer la propriété  $P_m$  du mélange en fonction des propriétés comparables  $P_1$  et  $P_2$  des constituants et de différents autres paramètres, comme la fraction volumique  $\phi$  d'un constituant par rapport à l'autre, ou comme la température, etc...

$$P_m = f(P_1, P_2, \phi, T...)$$

Lorsque la propriété d'un mélange est la simple addition des propriétés des constituants, la forme de la fonction est très simple. Mais il en est rarement ainsi. La fonction est souvent fortement non linéaire (parce qu'il y a interaction physique ou chimique entre les constituants et/ou entre les phases), et devrait pouvoir prédire des comportements critiques.

Le problème de la recherche des lois de mélange est un problème bien avancé lorsque ces dernières portent sur des propriétés thermodynamiques. Ce sont elles qui explicitent les caractères extensif ou intensif des grandeurs concernées.

Il n'en est pas de même pour d'autres grandeurs physiques, notamment celles attachées aux caractères conducteur, isolant, magnétique, etc... Pour ces grandeurs, le comportement d'un mélange peut dépendre fortement des conditions de sa sollicitation et la loi changer du tout au tout.

Ces études présentent le plus grand intérêt pour les champs suivants:

- des émulsions et microémulsions (essentiellement les mélanges eau huile présentant un intérêt pour les compagnies pétrolières) et pour les concepteurs de transformateurs électriques haute puissance,

- des matériaux composites dont l'importance au niveau stratégique est évidente (combustibles nucléaires à dispersion  $<38>$ , aviation civile "hypersonique" ( $\geq \text{Mach}2$ )  $<7>$ , surface équivalente radar).

Devant ce sujet très vaste, notre travail a été d'élaborer un outil d'étude systématique des lois de mélange diélectriques, afin que des utilisateurs, confrontés aux mêmes problèmes que nous, puissent, discerner les meilleures lois adaptées aux mélanges qu'ils étudient. Pour le faire, nous avons recensé un certain nombre de cas de référence - dits cas canoniques - à cause de leurs bonnes définitions physico-chimiques et de la bonne reproductibilité de leurs fabrications.

Ce n'est jamais facile, malgré les apparences. Ni dans les systèmes gaz-solide (poudres), ni dans les systèmes liquide-liquide (émulsions). Néanmoins, présentant les plus forts contrastes diélectriques, ils sont toujours les plus intéressants à étudier afin de mettre en évidence les paramètres déterminants.

Ainsi le travail présenté comporte les parties suivantes :

- le chapitre qui suit cette introduction propose une vue critique des lois de mélange diélectriques existantes, en mettant en valeur les plus récentes, qui intègrent des éventuels comportements critiques. Un effort a été fait sur leurs comparaisons et leurs liaisons avec les topologies des milieux concernés.

- le chapitre suivant aborde l'étude des lois de mélange en fréquence. Les seules données expérimentales à fréquence nulle, déjà intéressantes en soi, sont trop pauvres pour étudier les milieux complexes et surtout ces milieux dans leurs conditions d'emploi. C'est pourquoi, la prise en compte de la fréquence dans les lois de mélange apparaît comme indispensable. Des tableaux synoptiques, rappelant les correlations entre relaxation et géométrie sont donnés ( et en particulier, avec la fractalité ).

- l'utilisateur des lois de mélange pour étudier ou pour prédire des comportements a besoin d'un moyen moderne d'investigation : "un système expert". Ce système lui permet de soumettre automatiquement ses données ou ses besoins au logiciel que nous avons élaboré. En fait, ce logiciel n'est pas un système expert traditionnel, dans la mesure où il ne pourra jamais extraire une solution unique à la question posée, mais un ensemble d'options que l'utilisateur devra rapprocher de contraintes économiques, mécaniques ou thermiques qui ne sont pas prises en compte par les lois de mélange simplement électromagnétiques.

Il est encore important de noter que l'approche proposée n'est pas une approche microstructurale par éléments finis, mais une méthode phénoménologique et souvent macroscopique qui se révèle souvent très efficace au regard des moyens exigés, et la plupart du temps, très satisfaisante.



Le principe de construction du logiciel est donné dans le Chapitre IV. Les détails des programmes sont placés en Annexe VII de la thèse.

- le Chapitre V présente les confrontations théorie-expérience sur les matériaux canoniques, déjà annoncés, et sur d'autres matériaux (émulsions, céréales, minéraux en poudre,...) dont l'étude diélectrique est des plus instructives. De la même façon que travaille le logiciel, chaque fois, un ensemble de données expérimentales en fréquence et/ou en fractions volumiques est soumis à l'ensemble des modèles.

En plus de la mesure de l'écart entre théorie et expérience, qui sera discutée, l'ensemble de l'étude permet d'approcher deux problèmes de la plus grande importance :

- comment une mesure hyperfréquence permet-elle, par la détermination de l'anisotropie diélectrique, de retrouver l'anisotropie géométrique ? Avec des matériaux canoniques ( billes de verre, lamelles de verre,...), on connaît les deux. Si bien que leur confrontation est des plus intéressantes.

- comment un modèle identifié à concentrations ou fréquences quelconques permet-il de prévoir un seuil de percolation, sa position, son amplitude ?

De nombreux cas seront présentés. La liste est ouverte, mais une méthodologie est déjà solidement validée.

Nous avons souhaité "rejeter" en Annexes toutes les données physico-chimiques portant sur les corps cités, ainsi que tous les sous-programmes informatiques. En fin de chapitre (pages colorées) est présentée, de façon résumée, l'essentiel de la démarche utilisée. Par ailleurs, ces résumés sont également présents dans le fichier GUIDE, afin d'orienter l'utilisateur dans le logiciel.



## II- revue bibliographique

---

Les propriétés électriques comme la conductivité et la permittivité diélectrique des systèmes hétérogènes ont fait l'objet d'études depuis plus d'un siècle. Des lois de mélange, permettant de traiter les propriétés de ces systèmes hétérogènes, ont été développées.

La connaissance des lois de mélange permet non seulement de connaître ces propriétés (conductivité, permittivité diélectrique), mais aussi de déterminer, indirectement, d'autres types de propriétés telles que les propriétés optiques d'un matériau (par l'utilisation de la permittivité diélectrique complexe) <37> ou ses propriétés mécaniques qui leur sont liées<12>.

Les lois de mélange sont théoriquement applicables dans tout le domaine de concentration. Cependant, dans la plupart des systèmes concernés, il existe une fraction volumique pour laquelle il existe une discontinuité des grandeurs, non prévue par les lois de mélange. Il s'agit du phénomène de percolation.

Les théories qui décrivent la percolation essaient de trouver un comportement universel où, quelque soit le système hétérogène (au niveau microscopique ou macroscopique), celui-ci obéit à la même loi au seuil de la percolation.

La revue bibliographique a porté sur les thèmes principaux suivants:

- Les lois de mélange conventionnelles,
- Les lois de mélange sensibles à la morphologie,
- La théorie de la percolation.

Le cas de la percolation est traité en détail au Chapitre III.

## II.1 - Lois de mélange conventionnelles

Landauer <39> a passé en revue les différentes lois de mélange depuis Maxwell, jusqu'à la théorie de la percolation (Maxwell, Clausius-Mossotti, Bruggeman, ...).

Grosse et Greffe <1> ont fait une revue critique comparative des théories qui traitent les lois de mélange. Ils ont interprété les mesures quasi-statiques de la permittivité des émulsions eau-pétrole à la lumière de ces lois. Une confrontation générale avec les résultats expérimentaux a permis de dégager les facteurs les plus importants qui contribuent à la permittivité des émulsions. Sous cette dénomination tous les milieux amorphes et homogènes dans leur ensemble ont été groupés. Les commentaires à propos des théories existantes pour les lois de mélange dans ce chapitre sont basés sur ce travail.

Les théories les plus anciennes qui peuvent être appliquées à l'étude diélectrique des émulsions portent sur des sujets apparemment indépendants tels que l'influence des obstacles placés dans un champ électrique<24,25> et la permittivité des mélanges moléculaires <26,27,28>. Celles-ci ont été suivies par des théories spécifiques engagées selon deux voies distinctes dictées par ces premiers travaux. L'une considère que la matière est continue et induit des raisonnements typiquement phénoménologiques consistant, par exemple, à faire jouer aux phases composantes le rôle d'isolants montés en série ou en parallèle<29,30,31,32> tandis que l'autre s'inspire de la voie empruntée pour traiter les mélanges moléculaires à l'aide des modèles de cavité<33>. Finalement, une troisième voie consiste à étudier le comportement diélectrique des systèmes à deux composants sans spécifier le détail de leur composition<34,35,36>.

### II.1.1 - Théories basées sur des modèles de type phénoménologique

Les traitements basés sur des modèles de type phénoménologique ont en commun le fait de calculer la permittivité du système global formé par les deux phases et non de calculer séparément les polarisations de chaque phase comme les traitements de type moléculaire. Cette façon de faire conduit à considérer généralement que les micelles de la phase dispersée, de permittivité  $\epsilon_D$ , sont entourées par la phase continue, donc par un milieu de permittivité  $\epsilon_C$ . Par

conséquent, la composition locale est en général identique à la composition moyenne.

Sauf pour le modèle de Wiener, la phase dispersée est considérée comme formée par des sphères plongées dans un continuum. Par conséquent, les expressions sont asymétriques par rapport à un échange de phases.

#### II.1.1.1 - Théorie de Wiener <25>

Cette théorie suppose qu'une émulsion est formée par des couches parallèles et superposées des phases continue et dispersée à l'état pur.

Wiener propose deux équations, la première considère que les couches sont parallèles aux armatures du condensateur de mesure, le système se comporte alors comme deux condensateurs en série, dont la permittivité  $\epsilon_M$  est donnée par:

$$\frac{1}{\epsilon_M} = \frac{\phi_D}{\epsilon_D} + \frac{1 - \phi_D}{\epsilon_C} \quad (\text{II-1-1})$$

où, les fractions volumiques des phases continues  $\phi_C$  et dispersées  $\phi_D$  sont telles que:

$$\phi_C + \phi_D = 1$$

La deuxième expression est obtenue en considérant que les couches sont perpendiculaires aux armatures du condensateur de mesure, et alors la permittivité du système est calculée comme celle de deux condensateurs en parallèle:

$$\epsilon_M = \phi_D \epsilon_D + (1 - \phi_D) \epsilon_C \quad (\text{II-1-2})$$

Les deux équations peuvent être réunies en une seule expression:

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_C}{\epsilon_M + u\epsilon_C} = \phi_D \frac{\epsilon_D - \epsilon_C}{\epsilon_D + u\epsilon_C} \quad (\text{II-1-3})$$

qui se réduit à l'équation (II-1-1) pour  $u=0$  et à l'équation (II-1-2) pour  $u=\infty$ , où  $u$  est un nombre adimensionnel lié à la géométrie du milieu. Des valeurs intermédiaires de  $u$  caractérisent l'hétérogénéité du milieu, comme l'a montré Rayleigh <24> sur une structure cubique simple.

### II.1.1.2 - Théorie de Wagner <29>

Le modèle de Wagner suppose que le diélectrique est formé par des sphères noyées dans un continuum. Il a été développé à l'origine pour étudier le comportement des diélectriques soumis à des champs alternatifs.

Ce modèle considère que le moment apparent d'une grande sphère d'émulsion est le même que celui d'une sphère de même taille du diélectrique de permittivité  $\epsilon_M$ . Ces sphères sont considérées comme plongées dans le diélectrique de permittivité  $\epsilon_C$  soumis au champ macroscopique  $E$ .

Le résultat obtenu pour la permittivité de l'émulsion est le suivant:

$$\epsilon_M = \epsilon_C \left( \frac{\epsilon_D + 2\epsilon_C + 2\phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C)}{\epsilon_D + 2\epsilon_C - \phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C)} \right) \quad (\text{II-1-4})$$

Ce modèle est limité au cas de faibles concentrations en phase dispersée car il ne considère pas les interactions entre les micelles.

### II.1.1.3 - Théorie de Bruggeman et Hanai <30,31>

Le point de départ de la théorie de Bruggeman <30> est l'équation limite de Wagner<29>, pour les très faibles concentrations de la phase dispersée:

$$\varepsilon_M = \varepsilon_C \left( \frac{\varepsilon_D + 2\varepsilon_C + 2\phi_D(\varepsilon_D - \varepsilon_C)}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_C + \phi_D(\varepsilon_D - \varepsilon_C)} \right) \quad (\text{II-1-5})$$

Ce modèle suppose que si cette équation est valable quand  $\phi_D$  est petit, elle peut être interprétée comme une équation, exprimant, à toutes concentrations, l'incrément de la permittivité dû à une faible quantité de phase dispersée ajoutée au système. Pour cela, on considère que le composite est formé en partant d'un volume  $\phi_C$  de phase continue auquel on ajoute progressivement la phase dispersée. Le volume de cette dernière varie donc de zéro à une valeur maximum  $\phi_D$  telle que:

$$\frac{V_D}{V_D + V_C} = \phi_D \quad (\text{II-1-6})$$

A ce stade intermédiaire correspondant à un volume  $\phi'_D$  de la phase dispersée, la permittivité de l'émulsion est  $\varepsilon'_M$ . La variation  $d\varepsilon'_M$  de cette permittivité quand on ajoute un faible volume  $dV'_D$  de phase dispersée peut être obtenue à partir de l'équation de Wagner, dans laquelle sont effectuées les substitutions suivantes:

$$\varepsilon_C \longrightarrow \varepsilon'_M$$

$$\varepsilon_M \longrightarrow \varepsilon'_M + d\varepsilon'_M$$

$$\phi_D \longrightarrow \frac{dV'_D}{V_C + V'_D}$$

Cette dernière substitution peut être transformée par différentiation de l'équation (II-1-6) dans laquelle  $V_D$  et  $\phi_D$  ont été remplacés par  $V'_D$  et  $\phi'_D$ . L'équation suivante est obtenue:

$$d\phi'_D = \frac{V_C}{(V_C + V'_D)^2} dV'_D = \frac{1 - \phi'_D}{V_C + V'_D} dV'_D$$

ce qui conduit à la substitution suivante pour la concentration:

$$\phi_D \rightarrow \frac{\phi'_D}{1 - \phi'_D}$$

et l'équation limite de Wagner devient l'équation différentielle suivante:

$$\frac{(\epsilon_D + 2\epsilon'_M)d\epsilon'_M}{(\epsilon_D - \epsilon'_M)3\epsilon'_M} = \frac{d\phi'_D}{1 - \phi'_D}$$

qui peut être intégrée sur la variable  $\epsilon'_E$  entre les limites  $\epsilon_C$  et  $\epsilon'_M$ , et sur la variable  $\phi'_D$  entre les limites 0 et  $\phi_D$ . Ceci conduit à l'expression:

$$\frac{\epsilon_D - \epsilon_M}{\epsilon_D - \epsilon_C} \left( \frac{\epsilon_C}{\epsilon_M} \right)^{1/3} = 1 - \phi_D \quad (\text{II-1-7})$$

Ce même résultat, généralisé au cas des permittivités complexes, a été obtenu par Hanai<31> en partant de l'équation de Wagner <29> (équation II-1-4).

Le modèle de Bruggeman, initialement développé pour les sphères, a été étendu aux sphéroïdes orientés, en appliquant la même méthode d'intégration à l'équation de Sillars :

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{\epsilon_C - \epsilon_D} \left[ \frac{\epsilon_C}{\epsilon_M} \right]^{A_a} = 1 - \phi_D \quad (\text{II-1-7-1})$$

Cela peut être accompli en adoptant les changements suivants :  $\epsilon_C$  est remplacé par  $\epsilon_M$ ,  $\epsilon_M$  par  $\epsilon_M + \Delta\epsilon_M$  et  $\phi$  par  $\Delta\phi'/(1 - \phi')$ ,  $\Delta\phi'$  étant le changement incrémental de la fraction volumique après une addition.

L'équation de Sillars s'écrit alors:

$$\frac{[\epsilon_M (1 - A_a) + A_a \epsilon_D] \Delta\epsilon}{\epsilon_M (\epsilon_D - \epsilon_M)} = \frac{\Delta\phi'}{1 - \phi'} \quad (\text{II-1-7-2})$$



L'intégration de cette équation entre les limites  $\epsilon_C$  et  $\epsilon_M$  pour  $\Delta\epsilon$  et 0 et  $\phi$  pour  $\Delta\phi'$ , donne l'expression suivante pour l'équation de Bruggeman adaptée aux sphéroïdes orientés le long de l'axe a :

$$\frac{\epsilon_M - \epsilon_D}{\epsilon_C - \epsilon_D} \left[ \frac{\epsilon_C}{\epsilon_M} \right]^{A_a} = 1 - \phi_D \quad (\text{II-1-7-3})$$

L'équation de Bruggeman est retrouvée, en faisant  $A_a = 1/3$ , pour les cas des sphères.

L'équation de Bruggeman-Hanaï, qui constitue la généralisation du modèle de Bruggeman aux cas complexes, peut aussi être étendue aux sphéroïdes à partir de l'équation de Sillars dans la forme complexe :

$$\epsilon_M^* = \epsilon_C^* + \phi_D \frac{(\epsilon_D^* - \epsilon_C^*) \epsilon_C^*}{\epsilon_C^* + A_a(\epsilon_D^* - \epsilon_C^*)} \quad (\text{II-1-7-4})$$

Dans ce cas, les changements pour prendre en compte les incréments sont :  $\epsilon_C^*$  est remplacé par  $\epsilon_M^*$ ,  $\epsilon_M^*$  par  $\epsilon_M^* + \epsilon_M^*$  et  $\phi$  par  $\Delta\phi'/(1 - \phi')$ ,  $\Delta\phi'$ . En effectuant ces changements, on obtient l'équation II-1-7-3, sous la forme complexe:

$$\frac{\epsilon_M^* - \epsilon_D^*}{\epsilon_C^* - \epsilon_D^*} \left[ \frac{\epsilon_C^*}{\epsilon_M^*} \right]^{A_a} = 1 - \phi_D \quad (\text{II-1-7-5})$$

#### II.1.1.4 - Théorie de Higuchi <48>

Cette théorie est une extension de celle de Wagner <29> au cas de plus grandes concentrations, car elle permet de prendre en compte les interactions entre micelles, au moins au premier ordre. Le champ moyen qui agit sur une micelle est décomposé en deux termes:

$$E_C' = E_C + \Delta E_C$$

où  $E_C$  est le champ moyen existant dans la phase continue et  $\Delta E_C$  est le champ de réaction moyen dû à toutes les autres micelles par des dipôles ponctuels polarisables.

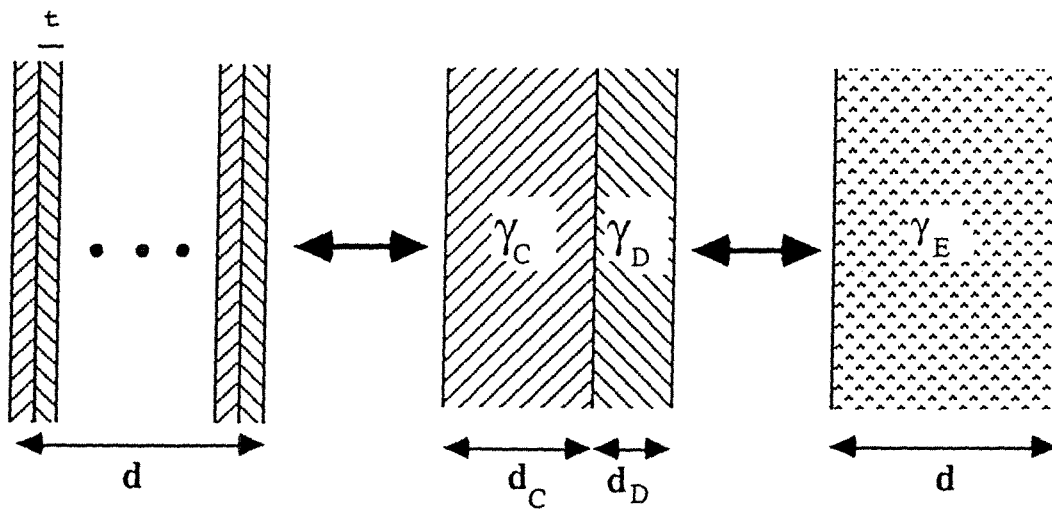
Le résultat conduit à l'expression suivante de la permittivité de l'émulsion:

$$\epsilon_M = \epsilon_C \left( \frac{\epsilon_C + 2\epsilon_C + 2\phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C) - K \frac{(\epsilon_D - \epsilon_C)^2}{\epsilon_D + 2\epsilon_C} (1 - \phi_D)}{\epsilon_C + 2\epsilon_C - \phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C) - K \frac{(\epsilon_D - \epsilon_C)^2}{\epsilon_D + 2\epsilon_C} (1 - \phi_D)} \right) \quad (\text{II-1-8})$$

Selon Higuchi, la valeur de  $K$  qui permet d'interpréter au mieux les valeurs expérimentales pour une grande variété de systèmes est  $K=0,78$ .

#### II.1.1.5 - Théorie de Kraszewski <49-50>

Cette théorie considère que le milieu composite est formé par une séquence alternée de couches d'hôte et d'inclusion d'épaisseur  $t$ . L'épaisseur  $t$  doit être inférieure à la longueur  $l$  de l'onde électromagnétique.



Le modèle est simplifié en considérant le matériau comme étant formé par deux couches, une de matrice et une d'inclusion. Ensuite les deux couches sont remplacées par une seule couche constituée par un milieu équivalent, dont la constante de propagation dans le milieu homogène est  $\epsilon_M$ . Le trajet électrique de l'onde électromagnétique qui se propage dans l'échantillon sera  $\gamma_M d$ ,  $\gamma_D d_D$  dans le milieu inclusion et  $\gamma_C d_C$  dans le milieu hôte.

En égalisant les trajets électriques, on obtient:

$$\gamma_M d = \gamma_D d_D + \gamma_C d_C$$

soit:

$$\gamma_M = \gamma_D d_D / d + \gamma_C d_C / d$$

où  $d_D / d$  et  $d_C / d$  représentent les proportions des milieux hôte et inclusion, respectivement.

Comme  $\gamma$  est relié à la permittivité diélectrique complexe par la relation:

$$\gamma = j k_0 \epsilon^{1/2}$$

on a:

$$\gamma_D = j k_0 \epsilon_D^{1/2} \quad \text{et} \quad \gamma_C = j k_0 \epsilon_C^{1/2}$$

On obtient alors, la relation suivante pour la permittivité:

$$\epsilon_M^{1/2} = \epsilon_C^{1/2} (1 - \phi_C) + \epsilon_D^{1/2} \phi_D \quad (\text{II-1-9})$$

#### II.1.1.6 - Théorie de Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations

Cette théorie, très générale, conduit à une expression rigoureuse, valable pour les très faibles concentrations. Elle part de l'expression fondamentale:

$$\frac{1}{V} \int_V (\mathbf{D} - \epsilon_C \mathbf{E}) dV = \bar{\mathbf{D}} - \epsilon_C \bar{\mathbf{E}}$$

où  $V$  est le volume du composite et où  $D$  et  $E$  sont des moyennes prises sur le volume.

La fonction à intégrer n'est différente de zéro qu'à l'intérieur des micelles. Par conséquent, elle doit être proportionnelle à la fraction volumique  $\phi_D$ . Pour les très faibles concentrations, le champ dans les micelles peut être calculé en considérant que celles-ci sont plongées dans un champ de valeur  $E$ , ce qui conduit, pour les micelles sphériques, à:

$$\bar{E}_D = \frac{3\varepsilon_C}{2\varepsilon_C + \varepsilon_D} \bar{E}$$

En intégrant on obtient:

$$\phi_D \frac{3\varepsilon_C}{2\varepsilon_C + \varepsilon_D} (\varepsilon_D \bar{E} - \varepsilon_C \bar{E}) = \bar{D} - \varepsilon_C \bar{E}$$

Comme  $D = \varepsilon_0 \varepsilon_E E$ , on aura:

$$\varepsilon_M = \varepsilon_C + \frac{3\varepsilon_C}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_C} (\varepsilon_D - \varepsilon_C) \phi_D \quad (\text{II-1-10})$$

#### II.1.1.7 - Théorie de Looyenga <36>

Cette théorie considère que l'émulsion est formée par des régions dont les concentrations sont légèrement différentes et les permittivités sont  $\varepsilon_M + \Delta\varepsilon_M$  et  $\varepsilon_M - \Delta\varepsilon_M$ , tandis que les fractions volumiques qu'elles représentent sont respectivement:  $\phi_+$  et  $1 - \phi_+$ . Les concentrations en phase dispersée dans l'ensemble de l'émulsion  $\phi_D$  et les fractions volumiques  $\phi_{D+}$  et  $\phi_{D-}$  dans chacune de ces régions sont liées par la condition de conservation :

$$\phi_D = \phi_+ \phi_{D+} + (1 - \phi_+) \phi_{D-} \quad (\text{II-1-11})$$

En introduisant la condition selon laquelle la permittivité du système est  $\epsilon_E$  et le développement du premier et du second ordre de l'équation de Landau-Lifshitz <35> appliquée au système, l'équation différentielle pour  $\phi_D$  est obtenue. La solution de cette équation est :

$$\phi_D = C_1 \epsilon_M^{1/3} + C_2 \quad (\text{II-1-12})$$

Les constantes d'intégration sont obtenues à partir des valeurs que la fonction  $\epsilon_E$  doit prendre pour  $\phi_D=0$  et  $\phi_D=1$ . L'équation obtenue est la suivante :

$$\epsilon_M^{1/3} = \phi_D \epsilon_D^{1/3} + (1 - \phi_D) \epsilon_C^{1/3} \quad (\text{II-1-13})$$

### II.1.2 - Théories basées sur des modèles de type moléculaire

Les théories de type moléculaire déterminent le moment dipolaire moyen de chaque espèce moléculaire présente et au moyen de l'expression qui définit la polarisation, elles permettent d'obtenir la permittivité  $\epsilon_M$  relative au vide:

$$\epsilon_0(\epsilon_M - 1)E = \sum_j N_{Mj} \langle m_j \rangle$$

où  $\epsilon_0$  représente la permittivité du vide,  $E$  le champ macroscopique présent dans le diélectrique,  $N_{Mj}$  le nombre des molécules de l'espèce  $j$  par unité de volume et  $\langle m_j \rangle$  le moment dipolaire moyen des molécules de l'espèce  $j$ .

Ce traitement peut être étendu au cas des émulsions, sans poser de problèmes pour la phase dispersée, car une sphère de rayon  $a$  et de permittivité  $\epsilon_D$  présente le même comportement électrostatique qu'une molécule douée de polarisabilité isotrope.

#### II.1.2.1 - Théorie de Clausius-Mossotti <26,27>

Cette théorie calcule le champ local  $F$  au niveau d'une molécule, comme la somme de trois termes:

- le champ externe appliqué  $E$ ,
- le champ électrique  $E_3$  à l'intérieur d'une sphère centrée sur la molécule,
- le champ  $E_2$  à l'extérieur de cette sphère.

En considérant que le rayon de cette sphère est assez grand pour que les molécules intérieures forment un diélectrique uniformément polarisé,  $E_2$  et  $E_3$  sont calculés et on obtient l'expression de  $F$  en fonction de  $E$  et de  $\epsilon$ . Ce champ local est le même pour toutes les espèces présentes dans le mélange.

Les résultats conduisent à l'expression suivante pour la permittivité d'une émulsion:

$$\epsilon_M = \frac{\epsilon_C(\epsilon_D + 2) + 2\phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C)}{\epsilon_C + 2 - \phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C)} \quad (\text{II-1-14})$$

Cette théorie est considérée comme satisfaisante pour les mélanges apolaire-apolaire, mais son application est limitée à cause de la façon symétrique dont les deux phases sont traitées. L'asymétrie de l'émulsion peut être prise en compte dans la théorie de Clausius-Mossotti si l'émulsion est considérée comme un corps pur formé par des "molécules" de permittivité  $\epsilon_D$  mais plongées dans un continuum de permittivité  $\epsilon_C$  et non dans le vide. Le résultat obtenu est alors le même que celui de Wagner (équation II-1-4).

#### II.1.2.2 - Théorie de Onsager du corps pur adaptée aux émulsions <28>

Onsager considère que l'émulsion est un corps pur formé par des molécules de permittivité  $\epsilon_D$  plongées dans un continuum de permittivité  $\epsilon_C$ . Dans ce modèle, une molécule se trouve au milieu d'une cavité de rayon  $a$  et le champ local est obtenu comme la somme:

$$F = C + R,$$

où  $C$  représente le champ de cavité, qui ne dépend pas de la molécule intérieure, et  $R$  le champ de "réaction", qui ne dépend pas du champ électrique appliqué.

Le champ  $C$  est fonction de  $E$ , alors que  $R$  dépend de  $b$  ( le rayon externe d'une couronne sphérique de phase continue qui entoure la cavité de rayon  $a$  de la phase dispersée) et du moment apparent de la micelle  $m^*$ .

La permittivité est obtenue par l'expression de la polarisation due à la présence de micelles et le résultat conduit à l'expression de Wagner pour la permittivité de l'émulsion:

$$\epsilon_M = \epsilon_C \left( \frac{\epsilon_D + 2\epsilon_C + 2\phi_D(\epsilon_D - 2\epsilon_C)}{\epsilon_D + 2\epsilon_C - \phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C)} \right) \quad (\text{II-1-15})$$

Cette équation et celle de Clausius-Mossotti conduisent au même résultat pour les corps apolaires purs et à des résultats différents pour les mélanges apolaires.

### II.1.2.3 - Théorie de Böttcher ou de Bruggeman symétrique

Böttcher symétrise les rôles des milieux hôte et inclusion. Il considère le système formé d'un assemblage de sphères des deux espèces sans distinction entre le milieu continu et le milieu dispersé.

Il prend en compte les interactions en supposant que chaque sphère prise individuellement est environnée par un milieu homogène de permittivité  $\epsilon_E$ . Les champs  $E_C$  et  $E_D$  à l'intérieur des inclusions de permittivité  $\epsilon_C$  et  $\epsilon_D$  sont donnés respectivement par:

$$E_C = \frac{3\epsilon_M}{2\epsilon_M + \epsilon_C} E$$

$$E_D = \frac{3\varepsilon_M}{2\varepsilon_M + \varepsilon_D} E$$

La polarisation  $P$  par unité de volume du système global est alors la somme des polarisations de chaque espèce:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_M - 1)E = (1 - \phi_D)\varepsilon_0(\varepsilon_C - 1)E_C + \phi_D\varepsilon_0(\varepsilon_D - 1)E_D$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.

En reportant les valeurs des champs  $E_C$  et  $E_D$  dans la dernière équation, on obtient l'expression donnant la permittivité du milieu équivalent:

$$\frac{\varepsilon_M - \varepsilon_C}{3\varepsilon_M} = \frac{\varepsilon_D - \varepsilon_C}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_M} \phi_D \quad (\text{II-1-16})$$

C'est le modèle de Böttcher.

Ce modèle a également été élaboré par Bruggeman, mais on le trouve dans la littérature sous la forme:

$$\phi_D \frac{\varepsilon_D - \varepsilon_M}{\varepsilon_D + 2\varepsilon_M} + (1 - \phi_D) \frac{\varepsilon_C - \varepsilon_M}{\varepsilon_C + 2\varepsilon_M} = 0 \quad (\text{II-1-17})$$

Il porte alors le nom de Bruggeman symétrique.

Cette équation prévoit un seuil de percolation pour  $\phi_D=1/3$ , dès que l'on considère le composite formé de particules parfaitement conductrices noyées dans une matrice isolante. L'équation se ramène à l'équation limite:

$$\varepsilon_M = \frac{\varepsilon_C}{(1 - 3\phi_D)}$$



L'équation de Böttcher a été étendue aux systèmes composés par des ellipsoïdes orientés (équation de Böttcher-Hsu):

$$\frac{(\epsilon_C - \epsilon_M)(1 - \phi_D)}{\epsilon_M + (\epsilon_C - \epsilon_M)A} + \frac{(\epsilon_D - \epsilon_M)\phi_D}{\epsilon_M + (\epsilon_D - \epsilon_M)A} = 0 \quad (\text{II-1-17-1})$$

où A est le facteur de dépolarisation le long des axes de l'ellipsoïde. Cette équation prévoit un seuil de percolation pour  $\phi_D = A$ .

### II.1.3 - Théories de type général

Ces théories ont pour but de déterminer la permittivité des systèmes les plus généraux à deux composants.

#### I.1.3.1 - Théorie de Lichtenecker-Röther <34>

Cette théorie propose l'obtention de l'expression de la permittivité d'un mélange à deux composants, en partant des hypothèses suivantes, d'origine mathématique, sur la fonction  $\epsilon_M = \epsilon_M(\epsilon_C, \epsilon_D, \phi_D)$ .

- i) La fonction  $\epsilon_M$  est continue, monotone et dérivable par rapport à  $\epsilon_C$ ,  $\epsilon_D$  et  $\phi_D$ .
- ii) La fonction  $\epsilon_M$  est homogène et de degré un par rapport à  $\epsilon_C$ , et  $\epsilon_D$ .
- iii) La formule est valable pour un mélange de mélanges.

Les seules expressions qui satisfont ces hypothèses sont:

$$\epsilon_M^k = \phi_D \epsilon_D^k + (1 - \phi_D) \epsilon_C^k \quad k \neq 0 \quad (\text{II-1-18})$$

et

$$\ln \epsilon_M = \phi_D \ln \epsilon_D + (1 - \phi_D) \ln \epsilon_C \quad (\text{II-1-19})$$

L'équation (II-1-19) a été proposée empiriquement avant d'être établie et c'est celle qui s'adapte le mieux aux données expérimentales.

L'équation (II-1-18) permet de retrouver les formules limites de Wiener (pour  $k=1$  et  $k=-1$ ) et les formules de Landau-Lifshitz et de Looyenga ( $k=1/3$ ).

### II.1.3.2 - Théorie de Landau et Lifshitz<35>

Cette théorie permet de déduire une expression de la permittivité d'un système très général à deux composants. Sa validité est cependant limitée au cas où les permittivités des deux composants sont très voisines. Dans ce cas, on peut écrire:

$$\varepsilon_D = \varepsilon + \delta \varepsilon_D$$

$$\varepsilon_C = \varepsilon + \delta \varepsilon_C$$

où  $\varepsilon$  est la valeur moyenne des permittivités, définie par:

$$\varepsilon_M = \phi_D \varepsilon_D + (1-\phi_D) \varepsilon_C$$

alors que  $\delta \varepsilon_D$  et  $\delta \varepsilon_C$  sont les écarts à cette moyenne. La permittivité de l'émulsion est alors calculée à partir de la définition du vecteur déplacement:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_M E$$

Cette définition peut encore s'écrire:

$$D = \varepsilon_0 (\varepsilon + \delta \varepsilon_D) (E + \delta E)$$

où  $e$  est la permittivité en un point quelconque de l'émulsion, c'est-à-dire que  $e$  peut prendre les valeurs  $\varepsilon_D$  ou  $\varepsilon_C$ . La condition fondamentale

$$\text{div } D = 0$$

étendue à tout le volume de l'émulsion conduit finalement au résultat suivant, exact au second ordre près en  $\delta \varepsilon$ :

$$\varepsilon_M = \varepsilon - \frac{\phi_D (\delta \varepsilon_D)^2 - (1 - \phi_D) (\delta \varepsilon_C)^2}{3\varepsilon} \quad (\text{II-1-20})$$

Avec le même ordre d'approximation, on peut aussi écrire ce résultat sous la forme:

$$\frac{1}{\epsilon_M} = \phi_D \frac{1}{\epsilon_D} + (1 - \phi_D) \frac{1}{\epsilon_C} \quad (\text{II-1-21})$$

car, les deux dernières équations, développées au second ordre en  $(\epsilon_D - \epsilon_C)$ , conduisent à:

$$\epsilon_M = \epsilon_C + \phi_D (\epsilon_D - \epsilon_C) - \frac{\phi_D (1 - \phi_D) (\epsilon_D - \epsilon_C)^2}{3 (\epsilon_C + \phi_D (\epsilon_D - \epsilon_C))} \quad (\text{II-1-22})$$

## II.2 - Lois de mélange sensibles à la morphologie

### II.2.1.- Modèle phénoménologique de McLachlan (GEM) <51,86,87>

Si l'on considère le composite formé de particules parfaitement conductrices ( $\sigma_D \rightarrow \infty$ ), noyées dans une matrice isolante de conductivité  $\sigma_C$ , les équations symétrique et asymétrique de Bruggeman se ramènent respectivement aux deux équations suivantes:

$$\sigma_M = \frac{\sigma_C}{(1 - \phi_D)} \quad (\text{II-2-1})$$

$$\sigma_M = \frac{\sigma_C}{(1 - 3\phi_D)} \quad (\text{II-2-2})$$

Partant des théories symétrique et asymétrique de Bruggeman, et considérant la théorie de la percolation, McLachlan a déduit une loi qui prend en compte les paramètres qui décrivent la morphologie du système. Ces paramètres sont la forme et l'orientation des inclusions et la fraction volumique critique, au dessus de laquelle le système devient isolant ou conducteur.

McLachlan a d'abord déduit sa loi pour la conductivité de systèmes biphasiques où les inclusions sont sphériques et conductrices. Il proposa alors une équation intermédiaire entre les équations limites de Bruggeman:

$$\sigma_M = \frac{\sigma_C}{\left(1 - \frac{\phi_D}{\phi_{cc}}\right)^{3\phi_{cc}}} \quad (\text{II-2-3})$$

On retrouve les limites des modèles de Bruggeman symétrique pour  $\phi_{cc} = 1$ , et asymétrique pour  $\phi_{cc} = 1/3$ . La forme de cette équation s'apparente à celle déterminée à partir de la théorie de la percolation. McLachlan l'a ensuite généralisée à la conductivité des systèmes à inclusions sphériques à conductivités finies.

$$\frac{\phi_D \left( \frac{1}{\sigma_D} - \frac{1}{\sigma_M} \right)}{\frac{1}{\sigma_D} + \left( \frac{1 - \phi_{cc}}{\phi_{cc}} \right) \frac{1}{\sigma_M}} + \frac{(1 - \phi_D) \left( \frac{1}{\sigma_C} - \frac{1}{\sigma_M} \right)}{\frac{1}{\sigma_C} + \left( \frac{1 - \phi_{cc}}{\phi_{cc}} \right) \frac{1}{\sigma_M}} = 0 \quad (\text{II-2-4})$$

La loi a alors été adaptée pour les conductivités des ellipsoïdes, en reliant le paramètre  $t_{ML}$  à la fraction volumique critique  $\phi_{cc}$  de dépolarisation de l'ellipsoïde (N pour les ellipsoïdes orientés et m pour les ellipsoïdes aléatoirement orientés).

$$t_{ML} = \phi_{cc} / N$$

et,

$$t_{ML} = m \phi_{cc}$$

Ce modèle élaboré pour la conductivité a été transposé aux permittivités complexes, en obtenant la loi de mélange:

$$\frac{\phi_D \left( \frac{1}{\epsilon_{ML}} - \frac{1}{\epsilon_M} \right)}{\frac{1}{\epsilon_D} + \left( \frac{1 - \phi_{cc}}{\phi_{cc}} \right) \frac{1}{\epsilon_M}} + \frac{(1 - \phi_D) \left( \frac{1}{\epsilon_C} - \frac{1}{\epsilon_M} \right)}{\frac{1}{\epsilon_C} + \left( \frac{1 - \phi_{cc}}{\phi_{cc}} \right) \frac{1}{\epsilon_M}} = 0 \quad (\text{II-2-5})$$

## II.2.2 - Modèle Greffe Multicouches (MTC) <52>

Shivola<53> a développé un modèle qui associe un milieu composite à des sphères multicouches. Il détermine la permittivité équivalente d'une sphère multicouches où chacune des  $n$  couches est diélectriquement homogène. La limite entre les régions de permittivité  $\epsilon_{k-1}$  et  $\epsilon_k$  est une surface sphérique de rayon  $a_k$ . La sphère est soumise à un champ électrique  $E$  orienté suivant l'axe  $z$ .

La Figure ci-dessous représente ce modèle

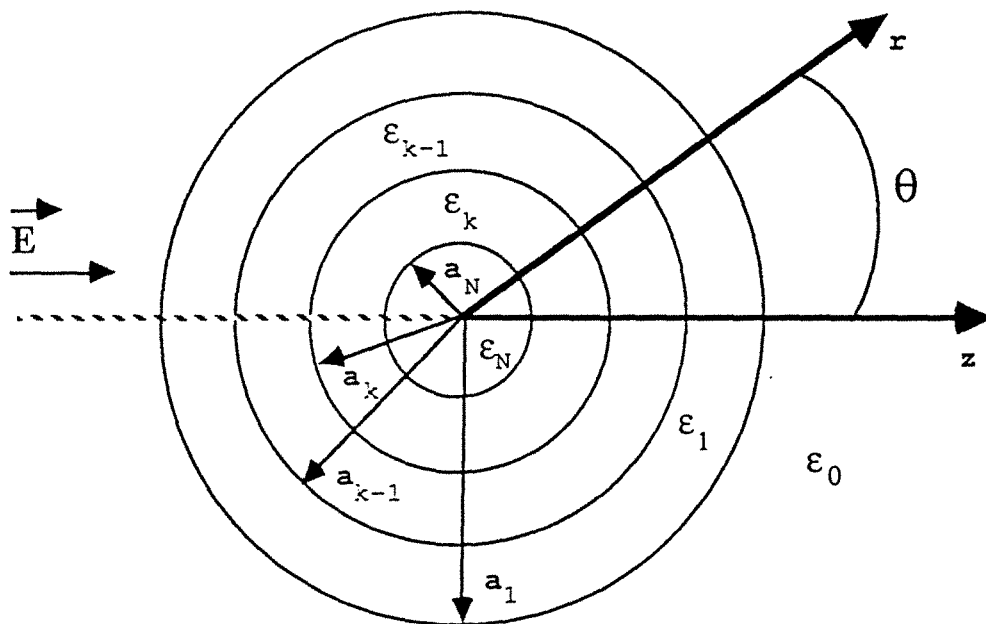


Figure 2-1: Modèle multicouches

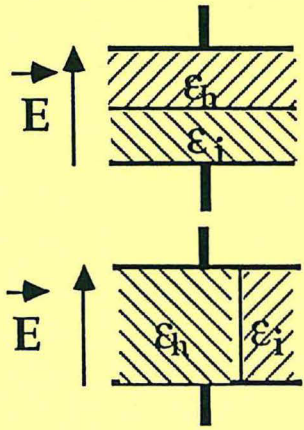
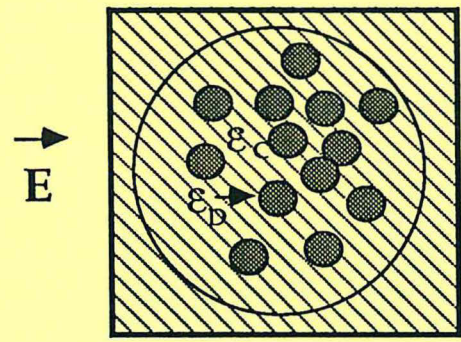
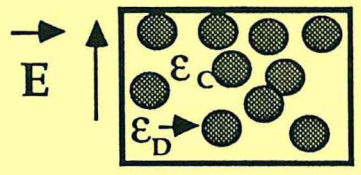
Greffe a simplifié ce formalisme en considérant les inclusions comme des sphères bicouches dont le coeur est regardé comme rigoureusement sphérique, de

rayon  $a$  et présentant une permittivité  $\epsilon_D$ . Le coeur est entouré d'une couronne sphérique qui se propose de modéliser le relief de l'inclusion ou le traitement de surface de cette dernière, ou les deux à la fois. L'épaisseur de cette couronne est  $\Delta a$ , indépendante de  $a$ , comme c'est le cas en catalyse, et sa permittivité est  $\epsilon_2$  (intermédiaire entre  $\epsilon_D$ , la permittivité de l'inclusion et  $\epsilon_C$ , la permittivité de l'hôte).

L'inclusion est supposée isolée de ses voisines et entourée du milieu hôte pur qui a la géométrie d'une surface de garde sphérique de rayon  $R$ . Au delà du rayon de garde  $R$ , le milieu est considéré comme étant un milieu effectif ou apparent de permittivité mesurée  $\epsilon_M$ .

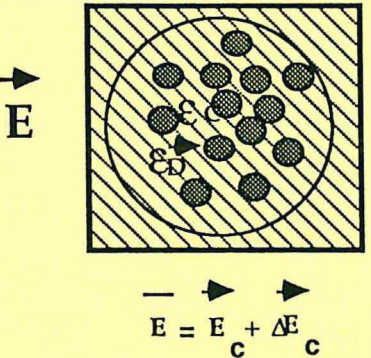
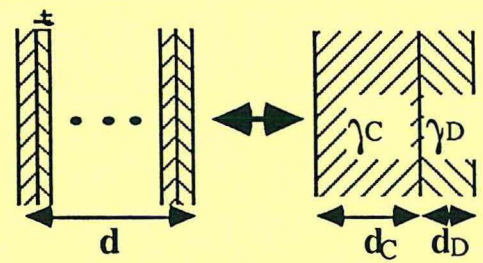
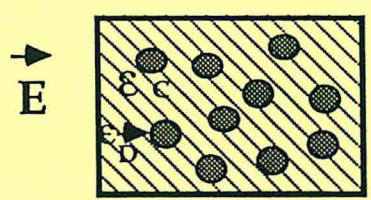
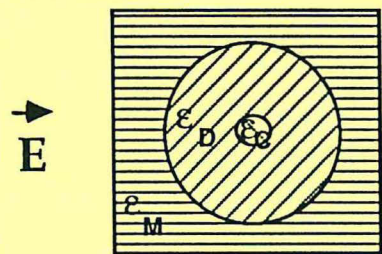
Le détail des calculs du modèle MTC est donné en Annexe. Il conduit à la formule:

$$\begin{aligned}
 & -(\epsilon_D - \epsilon_2) (2\epsilon_2 + \epsilon_C) (2\epsilon_C + \epsilon_M) \left(\frac{a}{R}\right)^3 \\
 & + 2(\epsilon_D - \epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_C) (\epsilon_M - \epsilon_C) \left(\frac{a}{R}\right)^3 \left(\frac{R}{a + \Delta a}\right)^3 \\
 & - (\epsilon_D + 2\epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_C) (2\epsilon_C + \epsilon_M) \left(\frac{a + \Delta a}{R}\right)^3 \\
 & + (\epsilon_D + 2\epsilon_2) (\epsilon_2 + 2\epsilon_C) (\epsilon_M - \epsilon_C) = 0
 \end{aligned} \tag{II-2-6}$$

Lois de mélange du type phénoménologique				
Théorie	Milieu composite	Equation	Commentaires	Bibliographie
Wiener		$\frac{1}{\epsilon_M} = \frac{\phi_D}{\epsilon_D} + \frac{1 - \phi_D}{\epsilon_C}$ $\epsilon_M = \phi_D \epsilon_D + (1 - \phi_D) \epsilon_C$		25
Wagner		$\epsilon_M = \epsilon_c \left( \frac{\epsilon_D + 2\epsilon_c + 2\phi_D(\epsilon_D - \epsilon_c)}{\epsilon_D + 2\epsilon_c - \phi_D(\epsilon_D - \epsilon_c)} \right)$	valable pour les faibles concentrations	29
Bruggeman asymétrique		$\frac{\epsilon_D - \epsilon_M}{\epsilon_D - \epsilon_c} \left( \frac{\epsilon_c}{\epsilon_M} \right)^{1/3} = 1 - \phi_D$	étendue par Hanai aux permittivités complexes inclusions sphériques	30,31

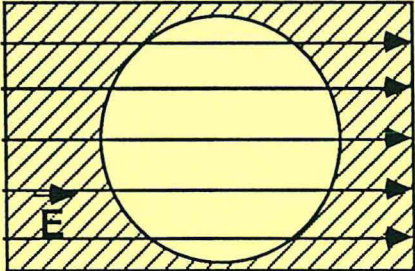
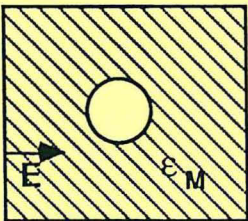
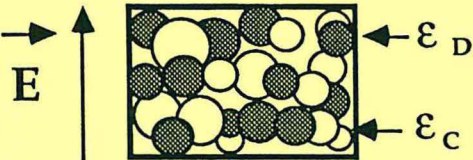


**Lois de mélange du type phénoménologique**

Théorie	Milieu composite	Equation	Commentaires	Bibliographie
Higuchi	 <p align="center"><math>E = E_C + \Delta E_C</math></p>	$\epsilon_M = \epsilon_C \left( \frac{\epsilon_C + 2\epsilon_C + 2\phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C) - K \frac{(\epsilon_D - \epsilon_C)^2}{\epsilon_D + 2\epsilon_C} (1 - \phi_D)}{\epsilon_C + 2\epsilon_C - \phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C) - K \frac{(\epsilon_D - \epsilon_C)^2}{\epsilon_D + 2\epsilon_C} (1 - \phi_D)} \right)$	équation déduite à partir de celle de Wagner en prenant en compte les interactions entre les micelles	48
Kraszewski		$\frac{1}{\epsilon_M} = \frac{1}{\epsilon_C} (1 - \phi_C) + \frac{1}{\epsilon_D} \phi_D$	déduite ayant pour base les suspensions de particules conductrices dans l'eau	48,50
Landau-Lifshitz (faibles concentrations)		$\epsilon_E = \epsilon_C + \frac{3\epsilon_C}{\epsilon_D + 2\epsilon_C} (\epsilon_D - \epsilon_C) \phi_D$	valable seulement aux très faibles concentrations inclusions sphériques	35
Looyenga		$\frac{1}{\epsilon_M} = \phi_D \frac{1}{\epsilon_D} + (1 - \phi_D) \frac{1}{\epsilon_C}$	indépendant de la forme des inclusions	36



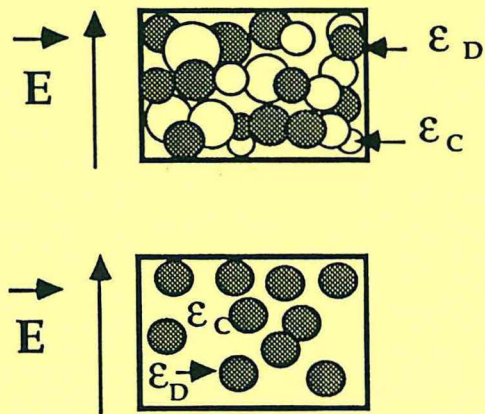
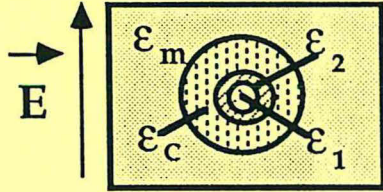
# Lois de mélange basées sur des théories du type moléculaire

Théorie	Milieu composite	Equation	Commentaires	Bibliographie
Clausius-Mossotti		$\epsilon_M = \frac{\epsilon_C(\epsilon_D + 2) + 2\phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C)}{\epsilon_C + 2 - \phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C)}$	satisfaisante pour les mélanges apolaire-apolaire	26,27
Onsager		$\epsilon_M = \epsilon_C \left( \frac{\epsilon_D + 2\epsilon_C + 2\phi_D(\epsilon_D - 2\epsilon_C)}{\epsilon_D + 2\epsilon_C - \phi_D(\epsilon_D - \epsilon_C)} \right)$	valable pour faibles concentrations	28
Böttcher ou Bruggeman symétrique		$\frac{\epsilon_E - \epsilon_C}{3\epsilon_E} = \frac{\epsilon_D - \epsilon_C}{\epsilon_D + 2\epsilon_E} \phi_D$	valable pour inclusions sphériques	33

# Lois de mélange du type général

Théorie	Hypothèses	Equation	Commentaires	Bibliographie
Lichtnecker-Röther	$\epsilon_M = \epsilon_M(\epsilon_C, \epsilon_D, \phi_D)$ $\epsilon_M$ continue, monotone et dérivable par rapport à $\epsilon_G, \epsilon_D$ et $\phi_D$ $\epsilon_M$ homogène et de degré 1 par rapport à $\epsilon_C$ et $\epsilon_D$ valable pour un mélange des mélanges	$\epsilon_M^k = \phi_D \epsilon_D^k + (1 - \phi_D) \epsilon_C^k \quad k \neq 0$  $\ln \epsilon_M = \phi_D \ln \epsilon_D + (1 - \phi_D) \ln \epsilon_C$		34
Landau-Lifshitz	$\epsilon = \phi_D \epsilon_D + (1 - \phi_D) \epsilon_C$  $\epsilon_D = \epsilon + \delta \epsilon_D$  $\epsilon_C = \epsilon + \delta \epsilon_C$	$\epsilon_M^{1/3} = \phi_D \epsilon_D^{1/3} + (1 - \phi_D) \epsilon_C^{1/3}$  (Looyenga)	valable pour les faibles concentrations	35

# Lois de mélange sensibles à la morphologie

Théorie	Milieu Composite	Equation	Commentaire	Bibliographie
<p>McLachlan (GEM)</p>		$\frac{\phi_L \left( \frac{1}{\epsilon_D} - \frac{1}{\epsilon_E} \right)}{\frac{1}{\epsilon_D} + \left( \frac{1-\phi_{cc}}{\phi_{cc}} \right) \frac{1}{\epsilon_E}} + \frac{(1-\phi_D) \left( \frac{1}{\epsilon_C} - \frac{1}{\epsilon_E} \right)}{\frac{1}{\epsilon_C} + \left( \frac{1-\phi_{cc}}{\phi_{cc}} \right) \frac{1}{\epsilon_E}} = 0$	<p>basée sur les théories symétrique et asymétrique de Bruggeman</p> <p>prend en compte la morphologie du système</p>	<p>51</p>
<p>Grefte Multicouches (MTC)</p>		$\begin{aligned} & -(\epsilon_D - \epsilon_2) (2\epsilon_2 + \epsilon_C) (2\epsilon_C + \epsilon_E) \left( \frac{a}{R} \right)^3 \\ & + 2(\epsilon_D - \epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_C) (\epsilon_E - \epsilon_C) \left( \frac{a}{R} \right)^3 \left( \frac{R}{a + \Delta a} \right)^3 \\ & - (\epsilon_D + 2\epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_C) (2\epsilon_C + \epsilon_E) \left( \frac{a + \Delta a}{R} \right)^3 \\ & + (\epsilon_D + 2\epsilon_2) (\epsilon_2 + 2\epsilon_C) (\epsilon_E - \epsilon_C) = 0 \end{aligned}$	<p>Cette équation du modèle MTC s'applique aux inclusions sphériques</p>	<p>52</p>



# III- dépendance de la fréquence

---

## III.1 - Généralités

Nous avons donné au Chapitre II les résultats provenant d'un grand nombre de théories établies dans le cas particulier des champs quasistatiques. On remarque alors qu'il n'est pas évident, à priori, que ces résultats soient directement extrapolables pour déduire le comportement en fréquence de la permittivité d'un système hétérogène. La généralisation de certaines de ces théories a été faite de façon détaillée (Wagner, 1914; Hanaï, 1968), mais toujours dans le cadre strict d'un modèle physique particulier.

Nous montrons dans ce chapitre qu'il est possible de généraliser au cas d'une dépendance en fréquence tout résultat acquis pour des champs statiques. Deux conditions indispensables doivent néanmoins être vérifiées:

a) Le modèle sur lequel la théorie doit être généralisée doit être en accord avec les équations de Maxwell et les conditions frontières associées.

b) Les fréquences ne doivent pas être trop élevées pour éviter les complications dues aux phénomènes de propagation. A des fréquences inférieures à 1000 MHz les longueurs d'onde sont supérieures à 30 cm, ce qui est en général grand, comparé aux dimensions de cellules de mesure qui justifient ainsi un traitement quasi-stationnaire.



Les équations générales des champs électromagnétiques s'écrivent:

$$\text{rot } \mathbf{E} = - \frac{\delta \mathbf{B}}{\delta t} \quad (\text{loi de l'induction de Faraday}) \quad (\text{III-1-1})$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} \quad (\text{loi d'Ampere}) \quad (\text{III-1-2})$$

La conservation du flux du vecteur de Poynting,  $\mathcal{P} = \mathbf{E} \wedge \mathbf{B}$ , au passage d'une surface de discontinuité entre les milieux A et B implique la continuité des composantes tangentielles des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$ :

$$E_{A//} = E_{B//}$$

$$H_{A//} = H_{B//}$$

La Figure 3-1 représente les composantes tangentielles  $\mathbf{E}$ . Il en serait de même des composantes tangentielles de  $\mathbf{H}$ .

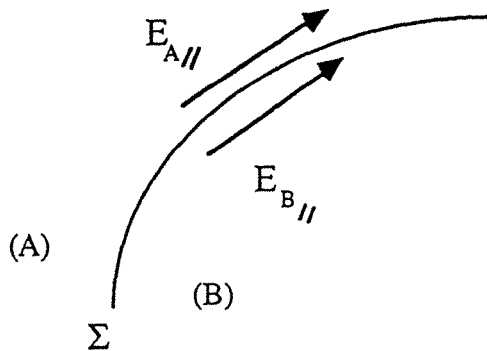


Figure 3-1: Composantes tangentielles au passage d'une surface de discontinuité

Les équations générales des champs électromagnétiques sont donc complétées par les systèmes d'équations suivants:

- Equations de volume :

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho \quad (\text{III-1-3})$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \quad (\text{III-1-4})$$

- Equations sur les surfaces de discontinuité :

$$\epsilon_A E_{\perp A} + \epsilon_B E_{\perp B} = - \frac{\rho_s}{\epsilon_0} \quad (\text{III-1-5})$$

$$\sigma_A E_{\perp A} + \sigma_B E_{\perp B} = - \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad (\text{III-1-6})$$

$$B_{\perp A} + B_{\perp B} = 0 \quad (\text{III-1-7})$$

On désigne par  $(E_{\perp A}, E_{\perp B})$  et  $(B_{\perp A}, B_{\perp B})$ , les composantes normales des vecteurs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  calculés en deux points  $M_1$  et  $M_2$  très voisins, situés de part et d'autre d'une surface de discontinuité  $\Sigma$ , suivant les directions des demi-normales positives  $v_1$  et  $v_2$  dirigées de l'intérieur vers l'extérieur. La Figure 3-2 illustre cette nomenclature

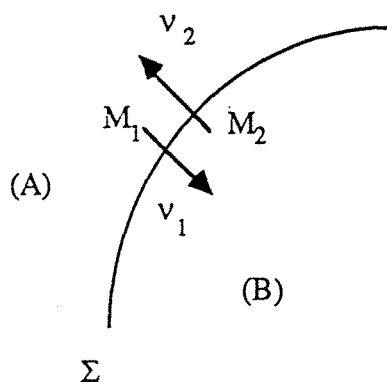


Figure 3-2: Représentation graphique des équations sur les surfaces de discontinuité

Les équations de liaison traduisent les relations existant entre le déplacement électrique  $\mathbf{D}$ , le vecteur densité de courant  $\mathbf{J}$  et le champ électrique

$E$ , entre l'induction magnétique  $B$  et le champ magnétique  $H$ .  $\rho$ , représente, ici, la densité surfaciques de charges vraies.

Dans le cas général, ces relations, qui traduisent les propriétés électriques et magnétiques des milieux, sont des équations tensorielles de la forme:

$$D = [\varepsilon] E \quad (\text{III-1-8})$$

$$J = [\sigma] E \quad (\text{III-1-9})$$

$$B = [\mu] H \quad (\text{III-1-10})$$

$[\varepsilon]$  étant le tenseur des permittivités,  $[\sigma]$  le tenseur des conductivités, et  $[\mu]$  celui des perméabilités.

Si les milieux considérés sont des milieux homogènes, isotropes et linéaires, ces équations tensorielles deviennent de simples relations linéaires:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (\text{III-1-11})$$

$$J = \sigma E \quad (\text{III-1-12})$$

$$B = \mu_0 \mu H \quad (\text{III-1-13})$$

### III.1.1 - Cas des champs stationnaires

Les grandeurs ne dépendant pas du temps, les équations générales deviennent:

$$\text{rot } E = 0 \quad (\text{III-1-14})$$

$$\text{rot } H = J \quad (\text{III-1-15})$$



A la surface de séparation de deux milieux, on a:

$$D_{\perp A} + D_{\perp B} = - \frac{\rho_s}{\epsilon_0} \quad (\text{III-1-16})$$

$$J_{\perp A} + J_{\perp B} = 0 \quad (\text{III-1-17})$$

$$B_{\perp A} + B_{\perp B} = 0 \quad (\text{III-1-18})$$

### III.1.2 - Etablissement des lois de mélange

Pour établir les lois de mélange, il faut résoudre les équations du champ électrique en tenant compte de la géométrie du système.

On considèrera toujours que les sources du champ appliqué sont extérieures au système, ce qui implique que dans tout le volume du mélange, on a:

$$\text{div } \mathbf{D} = 0 \quad (\text{III-1-19})$$

Dans le cas des champs statiques, le champ électrique dérive d'un potentiel obéissant à l'équation de Laplace, et la discontinuité de sa composante normale à l'interface de deux milieux est imposée par la relation:

$$D_{\perp A} + D_{\perp B} = 0 \quad (\text{III-1-20})$$

soit:

$$\epsilon_A E_{\perp A} + \epsilon_B E_{\perp B} = - \frac{\rho_s}{\epsilon_0} \quad (\text{III-1-21})$$

Comme on considèrera toujours qu'il n'y a pas de charges libres fixées au niveau des interfaces, la discontinuité de sa composante normale du champ est donnée par:

$$\varepsilon_A E_{\perp A} + \varepsilon_B E_{\perp B} = 0 \quad (\text{III-1-22})$$

Dans le cas des champs stationnaires, le champ électrique dérive d'un potentiel obéissant aussi à l'équation de Laplace, et la discontinuité de sa composante normale à l'interface est imposée par la relation:

$$J_{\perp A} + J_{\perp B} = 0 \quad (\text{III-1-23})$$

soit:

$$\sigma_A E_{\perp A} + \sigma_B E_{\perp B} = 0 \quad (\text{III-1-24})$$

On voit donc que toutes les démonstrations effectuées dans le cas des champs statiques pour établir les lois de mélange relatives à la permittivité statique peuvent être transposées au cas des champs stationnaires pour établir les lois de mélange relatives à la conductivité stationnaire.

### III.1.3 - Electrodynamique d'un milieu hétérogène, sous champ harmonique

Pour un champ électrique de la forme  $E = E_0 e^{-j\omega t}$ , les équations de Maxwell peuvent être simplifiées de la façon suivante:

- pour la loi de Faraday :

$$\text{rot } E = -j\omega B \quad (\text{III-1-25})$$

- pour celle d'Ampere :

$$\text{rot } \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} \quad (\text{III-1-26})$$

ou bien :

$$\text{rot } \mathbf{H} = j\omega\epsilon_0\epsilon_M \quad (\text{III-1-27})$$

La densité volumique de charges libres  $\rho$  est nulle, même localement, tant que l'unité de volume considérée est de dimension macroscopique par rapport aux dimensions moléculaires. De plus, elle est invariante dans le temps, une fois passés les effets transitoires. Les relations de passage restent les mêmes. Il faut seulement tenir compte du fait que les paramètres  $\epsilon$ ,  $\sigma$  et  $\mu$  sont complexes et dépendent de la fréquence.

Les équations ( III-1-3 ) de Gauss et ( III-1-5) de la continuité de la distribution de charge conduisent toutes deux à :

$$\text{div } \mathbf{D} = 0$$

tant que l'on se situe dans une phase. Par contre, à l'interface de deux phases, la densité superficielle de charge aura une dépendance temporelle de la forme:

$$\rho_s(t) = \rho_{0s} e^{-j(\omega t + \phi)} \quad (\text{III-1-28})$$

dont la moyenne est nulle.  $\phi$  exprime le déphasage de  $\rho$  par rapport à  $E$ .

Les conditions ( III-1-8 ) pour le déplacement électrique  $\mathbf{D}$ , et ( III-1-6 ) pour la densité de courant  $\mathbf{J}$ , peuvent s'écrire:

$$\epsilon_0\epsilon_A E_{\perp A} + \epsilon_0\epsilon_B E_{\perp B} = -\rho_s(t) \quad (\text{III-1-29})$$

et

$$\sigma_A E_{\perp A} + \sigma_B E_{\perp B} = j\omega\rho_s(t) \quad (\text{III-1-30})$$

ou encore, en combinant ces deux expressions :

$$\left( \varepsilon_A - \frac{j\sigma_A}{\omega\varepsilon_0} \right) E_{\perp A} + \left( \varepsilon_B - \frac{j\sigma_B}{\omega\varepsilon_0} \right) E_{\perp B} = 0 \quad (\text{III-1-31})$$

On arrive ainsi, dans le cas d'un signal harmonique, à une condition de passage généralisée en fonction des permittivités généralisées qui est l'équivalent de l'équation (III-1-22) du cas stationnaire.

Pour compléter l'analogie avec le cas statique ou stationnaire, il faut analyser plus en détail l'équation de Faraday (III-1-1) et sa condition frontière associée, relative à la composante tangentielle du champ électrique. Sous champ sinusoïdal le terme  $j\omega B$  est non nul mais faible pour des matériaux non magnétiques. L'induction magnétique dérive d'un potentiel vecteur magnétique  $A$  par  $B = \text{rot } A$ , l'équation (III-1-1) s'écrit alors:

$$\text{rot } (E + j\omega A) = 0 \quad (\text{III-1-32})$$

et la condition frontière qui en résulte est :

$$E_{//A} + j\omega A_{//A} = E_{//B} + j\omega A_{//B} \quad (\text{III-1-33})$$

Comme les effets magnétiques sont négligeables, les deux dernières équations prennent les formes suivantes:

$$\text{rot } E = 0 \quad \text{et} \quad E_{//A} = E_{//B} \quad (\text{III-1-34})$$

L'analogie est ainsi complète. On perçoit bien alors que l'ensemble des équations du système dynamique en variables complexes avec les conditions de bord associées est identique à celui que l'on a à résoudre en variables temporelles dans le cas statique ou stationnaire, si l'on substitue aux valeurs des paramètres, les valeurs complexes associées.

### III.2 - Théorie de la Percolation

D'un point de vue général, la permittivité complexe  $\epsilon^*$  d'un système binaire hétérogène peut être décrite par une relation de la forme  $\epsilon^* = G(\epsilon_C^*, \epsilon_D^*, \phi_D, p_k)$ , où  $\epsilon_C^*$  et  $\epsilon_D^*$  sont les permittivités complexes des composants C et D,  $\phi_D$  est la fraction volumique du composant D et  $p_k$  représente les paramètres qui permettent à la fonction G de contenir tous les renseignements concernant la géométrie et les interactions dans le système. Les lois de mélange conventionnelles qui sont employées donnent de bons résultats quand les interactions dans le mélange sont faibles, comme c'est le cas des petites fractions volumiques d'un des composants, et quand le système peut être considéré macroscopiquement homogène. Quand il y a la formation d'agglomérats de différentes tailles, les modèles conventionnels ne peuvent plus être appliqués et le modèle de la percolation peut être adopté.

Les modèles de percolation ont été définis par Pike et Seager <40> de la façon suivante: "Les modèles de percolation sont composés de sites et de liaisons entre les sites. En général, leurs relations avec les modèles physiques sont réalisées en identifiant les sites comme des sources d'interaction et les liaisons comme les interactions elles-mêmes...L'objet de la théorie de la percolation est de pouvoir déterminer comment un groupe donné de sites, disposés au hasard ou régulièrement dans l'espace et pouvant être interconnecté." <13>

Historiquement <3> la théorie de la percolation remonte au travail de Flory et Stockmayer, qui vers les années 1940, ont utilisé cette théorie pour décrire comment pour les polymères les molécules avec de petites ramifications forment des macromolécules chaque fois plus grandes si de plus en plus de liaisons sont formées entre les molécules monomères. Cette polymérisation peut conduire à "l'effet de gel". Mais il y a une controverse sur la description de ce phénomène par la théorie de la percolation et sur l'hypothèse que les liaisons chimiques sont formées au hasard.

En général, le début de la théorie de la percolation est associé à la publication de Broadbent et Hammersley <41>, en 1957, qui ont introduit le nom et ont traité le sujet mathématiquement, en utilisant des concepts géométriques et probabilistiques <3>. Ce travail traitait d'un système continu, le flux en

milieux poreux. Cependant, ce sont les modèles à mailles qui ont connu le développement le plus important avec la publication de Stauffer <3>, en 1985.

La première indication que les systèmes continus et les systèmes à mailles suivent le même comportement critique, dans leurs propriétés physiques et géométriques, est apparue en 1975, au moyen des résultats expérimentaux pour des métaux granulaires <42>. Il a été montré que l'exposant pour la loi de conductivité d'un système continu est le même que celui d'un système à mailles <43>. Mais ce n'est qu'en 1982 que l'étude expérimentale d'une structure d'agglomérats a confirmé l'extension de l'universalité du comportement "percolation-agglomérat" des systèmes continus <44,5>.

Les phénomènes critiques ont commencé à faire l'objet d'un intérêt particulier pour la théorie de la percolation dans les années 1970. Ces phénomènes arrivent quand la concentration s'approche de la concentration où il y a la formation du premier agrégat critique. La théorie qui décrit ces phénomènes est appelée la "loi d'échelle".

La théorie de la percolation relie plusieurs grandeurs physiques à la différence  $(\phi - \phi_{cc})$ , au dessus et au dessous de  $\phi_{cc}$ , la fraction volumique de percolation critique ( $cc =$  critique).

Pour la conductivité électrique  $\sigma$ , Kirkpatrick <43> a montré que la variation proche de la transition métal-isolant d'un système à mailles qui contient une fraction critique  $p_{cc}^b$  de liaisons occupées entre les sites peut être exprimée comme:

$$\sigma = \sigma_0(p^b - p_{cc}^b)^\beta$$

où  $\sigma_0$  et  $\beta$  sont des constantes et  $p_{cc}^b$  est la concentration de liaisons dans la transition métal-isolant. Cette équation est valable pour des valeurs de  $p^b$  proches de  $p_{cc}^b$ . Des expressions similaires existent pour la percolation de sites en termes de  $p_s$ ,  $p_{cc}$  et  $\beta$ . Pour la percolation continue l'expression correspondante est:

$$\sigma = \sigma_0(V - V_{cc})^\beta$$

où  $V$  et  $V_{cc}$  sont respectivement la fraction volumique et la fraction volumique critique. La fraction volumique critique est, dans ce cas, de  $0,16 <46>$ . En deux dimensions cette expression devient:

$$\sigma = \sigma_0(A - A_{cc})^\beta$$

où  $A$  et  $A_{cc}$  sont des fractions surfaciques.

Ces lois en puissance sont considérées comme universelles, cela veut dire que les exposants critiques dépendent seulement de la dimensionalité du système percolant et non des paramètres géométriques ou des interactions  $<14>$ . Par contre, la concentration critique dépend de la nature du réseau (carré, triangulaire, hexagonal...), de la dimensionalité et du type de percolation (liaison, site).

Récemment, il y a eu un intérêt croissant pour la conductivité  $\sigma(\omega, \phi)$  et la permittivité  $\epsilon(\omega, \phi)$  des matériaux soumis à des champs alternatifs de fréquence  $\omega$  et à concentration  $p$ . En utilisant quelques propriétés générales de la constante diélectrique complexe d'un mélange exprimée comme une fonction de la constante diélectrique de chaque constituant, Bergman et Imry  $<45>$  ont déduit la loi suivante pour le comportement de  $\sigma(\omega, \phi)$  et de  $\epsilon(\omega, \phi)$  :

$$\sigma(\omega, \phi) \sim \omega^x, \quad x > 0$$

$$\epsilon(\omega, \phi) \sim \omega^y, \quad y > 0$$

proche du seuil de la percolation. Ces exposants critiques satisfont l'équation:

$$x + y = 1$$

Pour la conductivité et la permittivité il y a donc deux facteurs à considérer près de la transition de percolation:

i) les exposants qui caractérisent le comportement "loi en puissance" en fonction de la fraction volumique du conducteur.

ii) la dépendance de la fréquence du champ électrique de la permittivité et de la conductivité.

Plusieurs travaux ont été développés pour étudier les systèmes "percolants", et pour dégager les paramètres de ces lois.

Coutts <13> montre que des systèmes formés par un conducteur et un isolant conduisent électriquement quand la concentration du conducteur atteint un volume critique ( si le système est à 3 dimensions) ou une surface critique (si le système est à 2 dimensions). L'auteur donne la loi mathématique qui relie la conductivité et l'écart entre la concentration du conducteur et la concentration critique et fait un recueil des valeurs des exposants de la "loi en puissance" trouvées pour des systèmes réels ou simulés.

Benguigui <17> a étudié la permittivité diélectrique complexe des systèmes noir de carbone -polyéthylène branché dans l'intervalle de fréquence de 10 à  $10^7$  Hz. Il a analysé les résultats sous l'angle de la théorie de la percolation et a conclu que cette théorie donnait une bonne explication pour les hautes valeurs de la permittivité diélectrique trouvées aux environs de la concentration critique du carbone. Pour le système étudié, il a trouvé la valeur de  $(1,7 \pm 0,2)$  pour l'exposant de la loi de percolation de la conductivité électrique et une fraction volumique critique de 2,5% de carbone.

Benguigui <16> a aussi mesuré la constante diélectrique complexe d'un système métal-isolant percolant ( des billes de verre et de fer) à 2 et 3 dimensions. Il a trouvé un accord parfait avec les lois d'échelle à 2 dimensions mais à 3 dimensions l'accord n'était bon qu'aux basses fréquences.

Song et al.<14> ont vérifié la constante diélectrique et la conductivité d'un système carbone amorphe-poudre de Teflon. Ils ont obtenu les exposants pour les lois de percolation de la permittivité et de la conductivité en partant des mesures de la résistance et de la capacitance du système. Leurs résultats ont montré un bon accord avec ceux prévus par la théorie de la percolation.

Clarkson <11> compare les mesures de la conductivité et de la permittivité obtenues pour une microémulsion saumure-huile près de la transition de percolation aux théories les plus représentatives pour les systèmes statiques. Il vérifie que les effets dynamiques du système n'ont pas de fortes influences sur ses résultats et que la théorie EMT ("Effective Medium Theory") de Bruggeman <30>



peut prévoir la plupart des résultats obtenus, en particulier pour la dépendance de la fréquence de la conductivité et de la permittivité.

Peyrelasse et al. <10> ont étudié les résultats obtenus pour la relaxation diélectrique d'une microémulsion eau / AOT / huile. Ces résultats ont été évalués par la théorie de la percolation, en considérant le caractère dynamique du système. Les écarts par rapport à la théorie ont été attribués à l'impossibilité d'obtenir des mesures assez proches du seuil de la percolation. Ils ont aussi trouvé que loin du seuil de percolation les lois de mélange conventionnelles décrivent d'une façon satisfaisante le comportement du système.

McLachlan <21> présente une interpolation entre les théories EMT symétrique et asymétrique de Bruggeman pour obtenir 2 équations qui décrivent la conductivité (et la résistivité) des mélanges macroscopiques en fonction de la conductivité (et de la résistivité) des composants, de leurs concentrations, de la dimension spatiale du système et d'une dimension "fractale". Ces équations peuvent être mises sous la forme prévue par la théorie de la percolation dès que les paramètres "critiques" sont déterminés empiriquement par  $D$ , le diamètre fractal de McLachlan.

La permittivité complexe est définie par:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{III-2-1})$$

Dans cette relation,  $\varepsilon'$  est la permittivité complexe réelle (la dispersion). La partie imaginaire  $\varepsilon''$  peut être exprimée comme la somme de deux fonctions qui dépendent de la fréquence:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{\omega} + \varepsilon_a''(\omega) \quad (\text{III-2-2})$$

où  $\sigma_{dc}$  représente la conductivité de l'échantillon,  $\omega$  la fréquence du champ électrique appliqué.  $\varepsilon_a''(\omega)$  est une fonction (l'absorption) qui a au moins un maximum dans lequel la fréquence est appelée la fréquence de relaxation

Les lois de percolation proposent que, au dessus de la transition de percolation  $\phi_{cc}$ , la conductivité pour les basses fréquences varie comme:

$$\sigma \sim |\phi - \phi_{cc}|^t, \quad t > 0 \quad (\text{III-2-3})$$

La permittivité relative quasistatique  $\epsilon$  diverge quand  $\phi$  s'approche du seuil de la percolation:

$$\epsilon \sim |\phi - \phi_{cc}|^{-t'}, \quad t' > 0 \quad (\text{III-2-4})$$

Au dessous de la transition de percolation,  $\sigma$  et  $\epsilon$  divergent:

$$\sigma \sim |\phi - \phi_{cc}|^{-s'}, \quad s' > 0 \quad (\text{III-2-5})$$

$$\epsilon \sim |\phi_{cc} - \phi|^{-s}, \quad s > 0 \quad (\text{III-2-6})$$

Les relations (III-2-3) à (III-2-6) sont des cas particuliers d'une expression concernant la permittivité complexe  $\langle 10 \rangle$  :

$$\frac{\epsilon_M^*}{\epsilon_{CD}^*} = |\phi - \phi_{cc}|^t F \left( \frac{\epsilon_i^* / \epsilon_{CD}^*}{|\phi - \phi_{cc}|^{t+s}} \right) \quad (\text{III-2-7})$$

où:  $\epsilon_{CD}^*$  est la permittivité diélectrique complexe du conducteur,  $\epsilon_i$  la permittivité diélectrique complexe de l'isolant,  $t$  l'exposant de la conductivité pour  $\phi > \phi_{cc}$  (équation III-2-3) et  $s$  l'exposant de la permittivité pour  $\phi < \phi_{cc}$  (équation III.2.6).

La fonction  $F(z)$ , où  $z$  est une variable complexe, satisfait les formes asymptotiques suivantes  $\langle 17 \rangle$ :

$$\phi > \phi_{cc}, \quad \forall \phi \quad |z| \ll 1, \quad F(z) = C' + A'z + B'z^2 \quad (\text{III-2-8})$$

$$\phi < \phi_{cc}, \quad \forall \phi \quad |z| \ll 1, \quad F(z) = Az + Bz^2 \quad (\text{III-2-9})$$

$$|z| \gg 1, \quad \forall \phi, \quad F(z) = z^{1/(t+s)} \quad (\text{III-2-10})$$

Si on considère le composite comme étant formé d'une matrice isolante, on peut remplacer  $\epsilon_i^*$  par  $\epsilon_i$ , la permittivité statique de la matrice, et  $\epsilon_{CD}^*$  par  $\epsilon_{CD} = \epsilon_{CD} - j\sigma_{CD}/\omega$  pour l'inclusion conductrice. Aux basses fréquences, si on introduit les équations (III-2-8) et (III-2-9) dans l'équation (III-2-7), les expressions suivantes sont trouvées pour les parties réelles et imaginaires de  $\epsilon_M^*$ :

Pour  $\phi < \phi_{cc}$ ,  $|z| \ll 1$

$$\epsilon'_M = A\epsilon_i |\phi - \phi_{cc}|^{-s} + B\epsilon_i \frac{\omega^2 \epsilon_{CD}^2}{\epsilon_{CD}^2 \omega + \sigma_{CD}^2} |\phi - \phi_{cc}|^{-(2s+t)} \quad (\text{III-2-11})$$

$$\epsilon''_M = -\frac{B\epsilon_i \sigma_{CD} \omega}{\epsilon_{CD}^2 \omega + \sigma_{CD}^2} |\phi - \phi_{cc}|^{-(2s+t)} \quad (\text{III-2-12})$$

$\epsilon_i$  représente la permittivité diélectrique statique de l'isolant et  $\epsilon_{CD}$  la permittivité diélectrique statique du conducteur.

Pour  $\phi > \phi_{cc}$ ,  $|z| \ll 1$

$$\epsilon'_M = A'\epsilon_i |\phi - \phi_{cc}|^{-s} + B'\epsilon_i \frac{\omega^2 \epsilon_{CD}^2}{\epsilon_{CD}^2 \omega + \sigma_{CD}^2} |\phi - \phi_{cc}|^{-(2s+t)} + C'\epsilon_{CD} |\phi - \phi_{cc}|^t \quad (\text{III-2-13})$$

$$\epsilon''_M = \frac{C'\sigma_{CD}}{\omega} |\phi - \phi_{cc}|^t - \frac{B'\epsilon_i \omega \sigma_{CD}}{\epsilon_{CD}^2 \omega + \sigma_{CD}^2} |\phi - \phi_{cc}|^{-(2s+t)} \quad (\text{III-2-14})$$

Pour les hautes fréquences, en introduisant l'équation (III-2-10) dans l'équation (III-2-7), on obtient le résultat suivant pour  $\epsilon_M^*$ :

$$\epsilon_M^* = \epsilon_i^{\frac{t}{t+s}} \left( \epsilon_{CD} - j \frac{\sigma_{CD}}{\omega} \right)^{\frac{s}{t+s}} \quad (\text{III-2-15})$$

Pour la fréquence de relaxation l'expression suivante a été proposée <45>:

$$\omega_R \propto |\phi - \phi_{cc}|^{t+s} \quad (\text{III-2-16})$$

Le Tableau I présente les valeurs des exposants de la loi de percolation trouvées par plusieurs auteurs.

La signification des en-têtes de colonne est la suivante:

s = exposant de la loi de percolation pour la permittivité au dessous de la fraction critique

s' = exposant de la loi de percolation pour la conductivité au dessous de la fraction critique

t = exposant de la loi de percolation pour la conductivité au dessus de la fraction critique

t' = exposant de la loi de percolation pour la permittivité au dessus de la fraction critique

s	s'	t	t'	Système	Références
Systèmes à deux dimensions					
1,3		1,3 1,35 1,33		2D papier carbone "Wire mesh"	Benguigui <17> Last & Thouless <13> Watson & Lead <13>
1,35±0,05		1,38 1,33		billes de verre simulé simulé	Benguigui <16> Coutts & Hopewell <13> Kirkpatrick <13>
Systèmes à trois dimensions					
0,75		1,9 1,7±0,2		3D carbone noir-polyéthylène	Benguigui <17>
0,7				simulé	Straley <11>
1,0	1,0	1,0 1,45 1,45 1,38 1,8±0,2 1,2-1,8 1,5 1,9±0,2	1,0	théorique films d'argent films d'argent carbone noir tungstate de sodium cermets film fin cermets film fin cermets film fin	Bruggeman <11> Scarisbrick <13> Van Loan <13> Scarisbrick <13> Lightsey <13> Neugebauer <13> Milgram & Lu <13> Abeles et al. <13>
0,68±0,05		1,85±0,25		carbone-teflon	Song <14>
0,76±0,02				billes de verre et fer	Benguigui <16>
0,85±0,2	1,8±0,7 1,65	1,25±0,2	0,65±0,1	microémulsion microémulsion	Clarkson <11> Peyrelasse & al. <10>
1,2±0,1		1,4-1,6		microémulsion	Lagues <47>

Tableau I: Valeurs des exposants de la loi de percolation

### III.3 - Relaxation Diélectrique <5, 54, 55>

La matière répond différemment à l'application d'un champ électrique suivant sa nature polaire ou apolaire et suivant son état physique, gaz, liquide ou solide. Si la matière est composite, sa réponse traduit son hétérogénéité. Ces résultats sont bien connus et convenablement interprétés dans le domaine diélectrique, c'est à dire, lorsque le champ électrique est de relativement basse fréquence ( de l'ordre de 100 à 10000 Hz ) ou aux fréquences très élevées, du domaine des fréquences de l'optique.

Aux fréquences intermédiaires les phénomènes observés pour les corps polaires purs, pour les mélanges et notamment pour les composites sont différents de ce qu'ils sont à basse fréquence ou à fréquence infinie. Mais pour ces fréquences intermédiaires, les mesures sont plus difficiles (domaine des propagations et des interférences) et donc plus rares, notamment pour les milieux hétérogènes. Pourtant, les réponses étant différentes, elles apportent autant de renseignements supplémentaires caractéristiques de la nature et du façonnement du matériau. Alors qu'une ou deux mesures à des fréquences étalons ne peuvent caractériser un matériau, un ensemble de mesures à des fréquences échelonnées du kHz au GHz lui donne une carte d'identité électrique. C'est l'objet de l'étude par relaxation diélectrique: la réponse n'étant plus en phase, le retard pris par la matière à suivre le champ trahira l'inertie de ses molécules et l'environnement de celles-ci. La relaxation diélectrique, contrairement à une spectroscopie classique, est la manifestation collective du mouvement des molécules sollicitées par un champ électrique et donc sera particulièrement sensible à l'état physique de la matière et notamment aux hétérogénéités.

Si le champ électrique appliqué dépend du temps:

$$E = E(t)$$

(III-3-1)

On constate qu'il n'y a plus une proportionnalité simple entre le déplacement  $D$  et le champ  $E$ . En effet, à cause de la durée mise par la matière à se réorganiser lorsqu'elle est soumise au champ appliqué, le déplacement dépend non seulement de la réponse à l'instant  $t$ , mais aussi des reliquats des réponses aux instants précédents, pondérés par une fonction décroissante avec le passé.

Dans l'hypothèse des champs électriques pas trop intenses on peut considérer ce cumul de réponses comme linéaire et écrire, en séparant la partie réponse instantanée de la partie réponse différée:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_{-\infty}^t f(t-t') E(t') dt' \quad (\text{III-3-2})$$

où  $\epsilon_s$  est la permittivité statique et  $\epsilon_\infty$  la permittivité à fréquence infinie, celle que ne prend plus en compte les effets d'inertie moléculaires mais seulement la réponse électronique instantanée; et où  $f$  est la fonction temporelle de mémoire ou de relaxation du milieu qui caractérise la plus ou moins grande aptitude de celui-ci à conserver l'énergie électrique (absorption) qui lui a été délivrée et à la restituer (dispersion). On pose pour  $f$  la condition de normalisation:

$$\int_0^\infty f(t') dt' = 1 \quad (\text{III-3-3})$$

L'équation s'écrit encore:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty f(t') E(t-t') dt' \quad (\text{III-3-4})$$

La relation entre déplacement et champ devient alors une relation de convolution:

$$D(t) = \epsilon_0 \epsilon(t) * E(t) \quad (\text{III-3-5})$$

avec:

$$\epsilon(t) = \epsilon_\infty \delta(t) + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) f(t) \quad (\text{III-3-6})$$

Lorsque le champ appliqué est périodique il peut toujours être décomposé linéairement en harmoniques simples. Pour une telle harmonique:

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{III-3-7})$$

On a alors une proportionnalité entre le déplacement et le champ:

$$D = \epsilon_0 \epsilon(\omega) E(t) \quad (\text{III-3-8})$$

Le facteur de proportionnalité étant complexe et dépendant de la fréquence, on aura l'expression suivante:

$$\epsilon(\omega) = \int_0^{\infty} \epsilon(t') e^{-j\omega t'} dt' = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} f(t') e^{-j\omega t'} dt' \quad (\text{III-3-9})$$

La forme la plus simple que l'on puisse envisager pour  $f(t)$ , et qui est convenablement confirmée par l'expérience, est la décroissance exponentielle avec le passé (hypothèse de Debye):

$$f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{III-3-10})$$

Cette décroissance est gérée par le temps de relaxation diélectrique  $\tau$  qui dépend du matériau étudié. Avec ce choix particulier de  $f(t)$ , l'équation (III-3-9) devient:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{III-3-11})$$

C'est l'expression de la permittivité diélectrique complexe du modèle de Debye. Si on pose par convention :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (\text{III-3-12})$$



Le partage des parties réelle et imaginaire de cette expression conduit aux relations :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{terme de dispersion} \quad (\text{III-3-13})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad \text{terme d'absorption} \quad (\text{III-3-14})$$

En éliminant  $\omega\tau$  entre les deux équations on a une expression algébrique pour  $\varepsilon'' = \varepsilon''(\varepsilon')$ , paramétrée par  $\omega\tau$ . La courbe représentative des variations de cette fonction est une courbe dans le demi-plan complexe supérieur, dans le cas d'une relaxation dipolaire simple. Cette représentation est appelée le diagramme de Cole et Cole.

### III.3.1 - Corrections apportées à la théorie de Debye

Les hypothèses simplificatrices suivantes ont été adoptées pour le traitement du modèle de Debye :

- (1) - Le champ local est identique au champ appliqué.
- (2) - La conductivité du matériau est négligeable.
- (3) - Tous les dipôles ont le même temps de relaxation  $\tau$ .

#### III.3.1.1 - Influence du champ local

L'hypothèse (1) n'est valide que pour le cas des gaz dilués. Pour la matière condensée la correction du champ de Lorentz donne:

$$E_{\text{loc}} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon + 2\varepsilon_0}{3\varepsilon_0} E \quad (\text{III-3-15})$$

de sorte que le déplacement  $D = \epsilon_0 E + P$ , exprimé en fonction du champ local, s'écrit:

$$D = \epsilon_0 \frac{3\epsilon}{\epsilon + 2\epsilon_0} E_{\text{loc}} \quad (\text{III-3-16})$$

Dans le cadre du modèle de champ local de Lorentz, cette équation est valide que ce soit pour des fréquences pour lesquelles la permittivité est complexe ou pour de très hautes ou très faibles fréquences, correspondant aux valeurs réelles extrêmes  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_s$ , respectivement. L'introduction de la valeur de  $D$  dans l'équation de relaxation, pour tenir compte du champ local, conduit donc à la relation :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau'} \quad (\text{III-3-17})$$

où

$$\tau' = \frac{\epsilon_s + 2\epsilon_0}{\epsilon_\infty + 2\epsilon_0} \quad (\text{III-3-18})$$

### III.3.1.2 Influence de la conductivité du matériau (Effet Maxwell-Wagner)

La contribution de la conductivité  $\sigma$ , due aux charges libres, à la valeur de la permittivité  $\epsilon''$  est  $(-j\sigma/\omega)$ . Comme un matériau conducteur peut être considéré comme un diélectrique non conducteur avec une résistance en parallèle, l'équation suivante décrit la permittivité complexe d'un matériau polaire conducteur :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - j \frac{\sigma}{\omega} \quad (\text{III-3-19})$$

L'influence du dernier terme de cette équation sur le diagramme de Cole et Cole est illustrée dans la Figure 3-3. Bien sur, plus la conductivité est élevée, plus le diagramme s'écarte du demi-cercle de Cole et Cole.

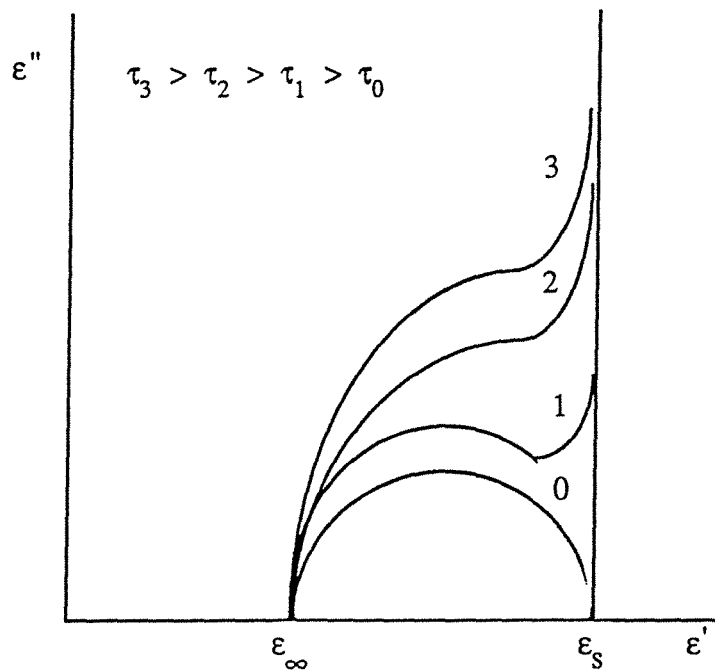


Figure 3-3: Influence du terme  $-i\sigma/\omega$  sur le diagramme de Cole-Cole  
Effet Maxwell-Wagner à basses fréquences

### III.3.1.3 - Influence de la prise en compte de temps de relaxation multiples

Beaucoup de spectres  $\epsilon''(\epsilon')$  s'écartent du demi-cercle de Cole-Cole. La valeur maximale de  $\epsilon''$  est alors inférieure à  $1/2 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  et le diagramme peut avoir ou non un axe de symétrie.

Cet écart au demi-cercle de Cole-Cole s'explique si l'on considère qu'il n'y a pas un temps de relaxation unique mais plutôt une distribution discrète ou éventuellement continue du temps de relaxation. C'est le cas s'il y a différents types de dipôles ayant chacun un temps de relaxation caractéristique, ou encore s'il y a des molécules longues dont le moment dipolaire permanent n'est pas aligné le long de l'axe moléculaire long (cas des polymères polaires).

### III.3.2 - Diagrammes Spéciaux

#### III.3.2.1 - Arc de Cole et Cole

Partant de l'observation que le diagramme de Cole et Cole est souvent un arc circulaire centré au dessous de l'axe  $\epsilon'$ , Cole et Cole ont proposé la modification suivante de la formule de Debye :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-h}} \quad (\text{III-3-20})$$

où  $h$  est le paramètre qui caractérise l'applatissage du diagramme. Si  $h = 0$  cette équation se réduit à la relation de Debye. Pour  $0 \leq h \leq 1$  on vérifie que le diagramme de Cole et Cole est un arc circulaire centré au dessous de l'axe  $\epsilon'$  à une distance  $((\epsilon_s - \epsilon_{\infty})/2) \tan(h\pi/2)$  de cet axe.

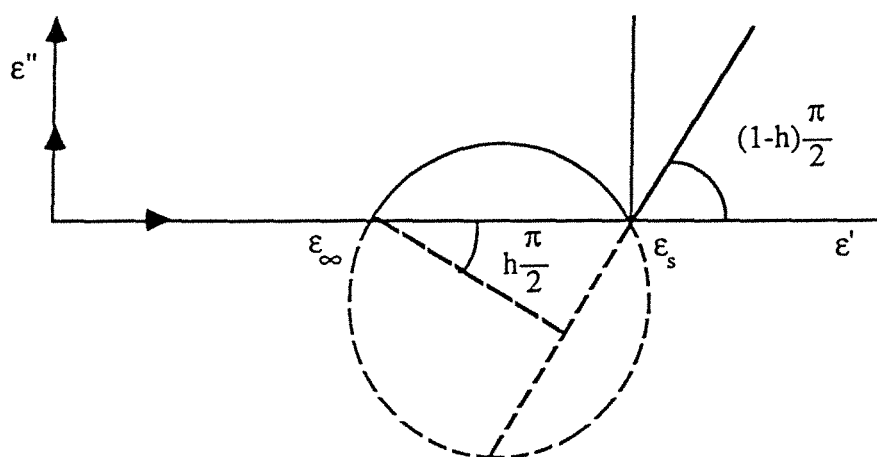


Figure 3-4: Diagramme de Cole-Cole pour  $0 \leq h \leq 1$

#### III.3.2.2 - Diagramme asymétrique de Davidson et Cole

L'asymétrie présentée parfois par le diagramme de Cole et Cole peut être représentée par la relation analytique simple proposée par Cole et Davidson :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\alpha} \quad (\text{III-3-21})$$

Quand  $\alpha = 1$  on retrouve l'équation de Debye, mais si  $\alpha < 1$ , le diagramme se présentera comme sur la Figure 3-5.

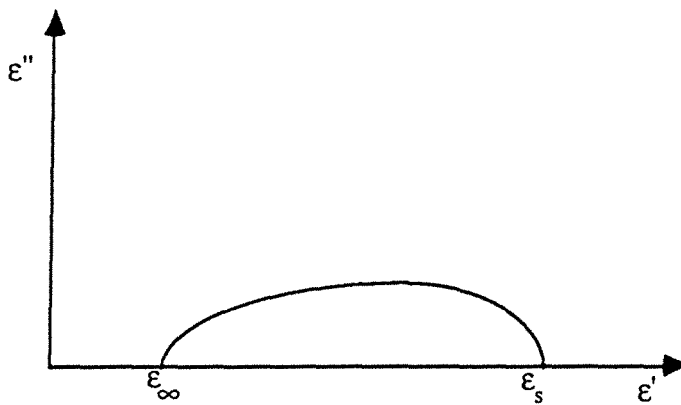


Figure 3-5: Diagramme de Cole-Cole pour  $\alpha < 1$

### III.3.3 - Influence de la température <5>

La théorie de Langevin est une théorie statistique de l'orientation dipolaire sous l'action d'un champ appliqué indépendant du temps.

Elle considère une collection de dipôles moléculaires en équilibre thermique à une température  $T$ . Toutes les molécules considérées sont identiques et peuvent prendre une orientation aléatoire. Les molécules sont soumises à des collisions multiples de molécules voisines dues à l'énergie thermique.

En absence d'un champ appliqué, les collisions ont une tendance à maintenir une orientation statistique parfaitement isotrope des molécules.

Sous l'action d'un champ appliqué  $E$ , les molécules sont soumises à un couple qui tend à les orienter d'une façon parallèle au champ appliqué. Néanmoins, l'énergie thermique contrarie cette tendance, et finalement le système atteint un nouvel équilibre statistique. Dans cette nouvelle configuration, la plupart des dipôles sont statistiquement orientés parallèlement au champ appliqué. Le système devient alors anisotrope, avec une constante de temps  $\tau$  et la composante moyenne des dipôles dans la direction du champ prend une valeur positive.

Comme la configuration présente une symétrie de révolution par rapport à la direction du champ, la quantité requise est simplement:

$$\langle \mu_E \rangle = \mu \langle \cos \theta \rangle_E$$

où  $\theta$  est l'angle entre le champ et le dipôle, et la notation  $\langle \rangle$  signifie la moyenne statistique sur l'ensemble.

Le calcul de Langevin adopte les hypothèses suivantes:

- les molécules considérées sont des dipôles ponctuels ;
- la moyenne de l'ensemble prise à l'instant  $t$  est la même que la moyenne dans le temps, prise pour un élément quelconque dans l'intervalle de temps  $(-\infty, t)$ .
- les nombres quantiques associés au problème sont assez élevés pour que le système obéisse à la statistique classique de Maxwell-Boltzmann.

D'après la théorie de Maxwell-Boltzmann, le nombre relatif de dipôles compris dans un secteur  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  par rapport au champ appliqué est:

$$dN(\theta) = \exp\left(-\frac{U(\theta)}{kT}\right) 2\pi \sin \theta d\theta \quad (\text{III-3-22})$$

où  $U(\theta)$  est l'énergie potentielle d'un dipôle dans la direction  $\theta$ .

La fonction de pondération dans la moyenne de Boltzmann est proportionnelle à :

$$\varphi(\theta) = \exp\left(\frac{\mu E \cos \theta}{k T}\right) \sin \theta \quad (\text{III-3-23})$$

de sorte que:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp\left(\frac{\mu E}{k T} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E}{k T} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta} \quad (\text{III-3-24})$$

Si on considère  $x = \cos \theta$  et  $y = \mu E/kT$ , on aura:

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle x \rangle = \frac{\int_{-1}^{+1} x \exp(y x) dx}{\int_{-1}^{+1} \exp(y x) dx} = 2 \frac{\text{sh } y}{y} \quad (\text{III-3-25})$$

et alors,

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle x \rangle = \coth y - \frac{1}{y} = L(y) \quad (\text{III-3-26})$$

où  $L(y)$  est la fonction de Langevin. La fonction  $\langle \cos \theta \rangle$  augmente de 0 à 1 avec l'augmentation de  $y$  (et par conséquent avec l'augmentation de  $E/T$ ). Cela est normal car pour des valeurs élevées de  $E/T$ , l'action orientatrice du champ prédomine sur l'action "désorientatrice" de la température, de sorte que tous les dipôles ont une tendance à s'aligner sur le champ appliqué.

Dans tous les cas pratiques,  $y \ll 1$ , alors seulement les points proches de l'origine dans la figure ont un sens physique. En extrapolant la fonction de Langevin jusqu'à  $y = 0$ , on obtient :

$$L(y) \cong 1/3$$

La Figure 3-6 représente la fonction de Langevin et son approximation pour  $y \ll 1$

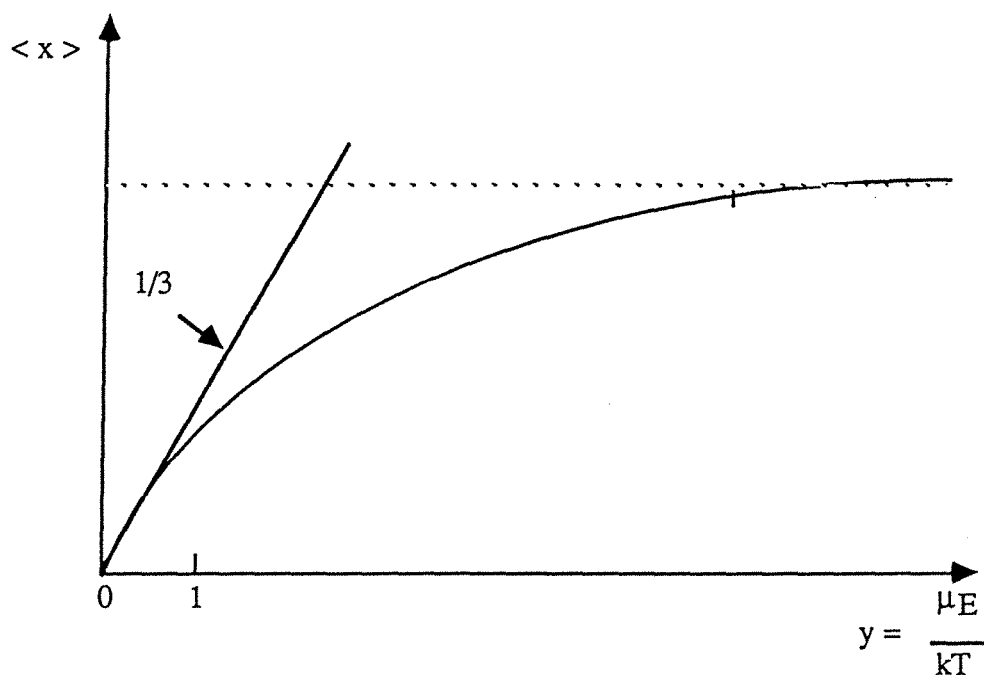


Figure 3-6: Représentation graphique de la fonction de Langevin

Si le champ est coupé brusquement, tous les couples dûs au champ externe disparaissent rapidement, et l'orientation statistique du système dipolaire disparaît lentement à cause des collisions multiples. La valeur de  $\langle \cos \theta \rangle$  diminue de  $L(y)$  à 0 avec une constante de temps caractéristique  $\tau$ . Cette constante de temps est appelée la constante de temps de relaxation. Elle est la même que celle adoptée par le système initialement isotrope pour s'orienter après l'application d'une fonction échelon du champ appliqué.

Debye a étendu la théorie de Langevin de l'orientation dipolaire dans un champ statique au cas du champ variable. En particulier, si un champ constant  $E$  appliqué à  $t < 0$  est brusquement coupé à  $t = 0$ , la théorie décrit le comportement



du système pour  $t > 0$ . Cela montre que le facteur de Boltzmann constant  $\exp (y \cos \theta)$  de la théorie de Langevin devient un facteur de pondération dépendant du temps:

$$f(t) = \exp (y \cos \theta \varphi(t))$$

D'une façon rigoureuse,  $\varphi(t)$  est une fonction décroissante qui fait intervenir  $E$ , mais pour le cas usuel  $y \ll 1$ , elle se réduit à une simple exponentielle:

$$\varphi(t) = \exp (-t/\tau)$$

où le temps de relaxation  $\tau$ , est relié au coefficient interne de friction  $\xi$  par l'équation:

$$\tau = \frac{\xi}{2kT}$$

Dans le cas de molécules sphériques, ou à peu près sphériques, la loi de Stokes peut être utilisée pour relier le coefficient de friction interne  $\xi$  au rayon moléculaire  $a$  et à la viscosité  $\eta$  :

$$\xi = 8 \pi \eta a^3$$

et :

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{kT} \quad (\text{III-3-27})$$

On observe que  $\tau$  diminue quand  $T$  augmente et qu'il augmente quand le rayon de la molécule croît. Graphiquement, on arrive aux allures suivantes représentées dans la Figure 3-7 ci-dessous:

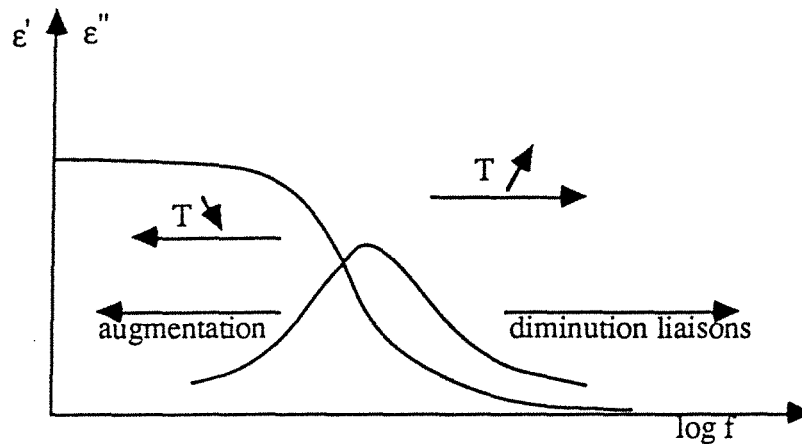


Figure 3-7: Déplacement des courbes de dispersion et d'absorption

Si l'on porte dans un graphique le logarithme décimal de la fréquence  $\nu_R$  (correspondante au maximum de  $\epsilon''$  et définie comme  $\nu_R = 1/2\pi\tau_R$ ) en fonction de l'inverse de la température  $T$  correspondante, on constate que les points définissent une droite, quelque soit la fraction volumique  $\phi$  (Figure 3-8). Alors on peut dire que  $\nu_R$  (ou  $\tau_R$ ) est une fonction de la température suivant une loi d'Arrhenius:

$$\nu_R = A e^{-\frac{u}{kT}} \quad (\text{III-3-28})$$

où  $u$  est défini comme l'énergie d'activation de la relaxation. Les valeurs de  $u$  que l'on peut calculer à partir de l'étude des droites  $\log \nu_{CC}$  en fonction de  $1/T$ , sont pratiquement indépendantes de  $\phi$  et égales à  $u_1$ , l'énergie d'activation de la conductivité de la phase dispersée.

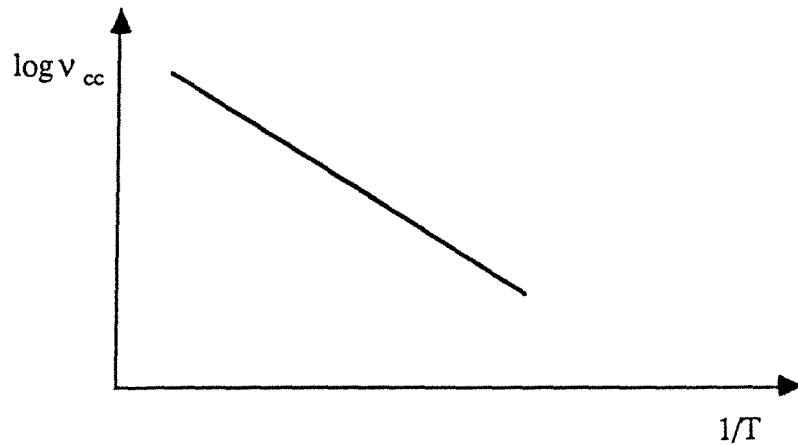


Figure 3-8: Logarithme décimal de la fréquence  $v_{cc}$  en fonction de  $1/T$

### III.3.4 - Effet Maxwell-Wagner-Sillars <5,56>

Cet effet n'est autre que la manifestation d'une relaxation diélectrique d'un milieu hétérogène dont les phases à l'état pur ont des permittivités et des conductivités indépendantes de la fréquence aux alentours de la fréquence de relaxation du système.

Ainsi Maxwell part de considérations théoriques basées sur le modèle stratifié de Wiener. Ensuite, Wagner fait une analyse en se basant sur son modèle décrit au Chapitre II, et valable pour des micelles sphériques en faible concentration. Ensuite Sillars a étendu le modèle de Wagner au cas de micelles ellipsoïdales, montrant que la forme des micelles avait un effet important sur le phénomène de relaxation du système.

#### III.3.4.1 - Conditions pour l'existence de l'effet Maxwell-Wagner <56>

Dans le cas d'un mélange binaire de substances non-conductrices soumises à un champ électrostatique, une particule de la phase dispersée (par exemple, une gouttelette dans une émulsion) est électriquement équivalente à un moment dipolaire  $p_D$  qui contribue à la polarisation totale du système. Ce moment dipolaire est dû à l'orientation statistique le long des lignes du champ électrique des dipôles induits ou permanents, et alors les différents mécanismes de polarisation peuvent être à l'origine des différents phénomènes de dispersion ou absorption.

Si au moins un composant du mélange est un conducteur imparfait, une particule de la phase dispersée est électriquement équivalente, sous l'action d'un champ statique, à un moment dipolaire  $p = p_D + p_{CD}$ .  $p_{CD}$  est un moment dipolaire qui résulte de la séparation, dans la phase conductrice, de porteurs de charge positive et négative et de leur accumulation aux frontières de la particule ce que conduit à des différences dans les valeurs de la conductivité et de la permittivité statiques, mais aussi de la constante de temps, sur les deux cotés de la frontière. Le moment dipolaire  $p_{CD}$  est alors rapporté à la densité superficielle de charge  $\rho_s$  de porteurs de charge localisés à l'interface de la particule et du milieu qui l'entoure.

Quand un champ électromagnétique alternatif de fréquence angulaire  $\omega$  est appliqué au système,  $\rho_s$  et  $p_{CD}$  sont des fonctions alternatives de la fréquence angulaire  $\omega$ , dues aux déplacements oscillatoires des porteurs de charge à l'intérieur du système, ces phénomènes étant la cause d'une relaxation diélectrique supplémentaire, connue comme " l'effet Maxwell-Wagner".

Comme l'effet Maxwell-Wagner est lié à la densité superficielle de porteurs de charge  $\rho_s$ , les conditions pour son existence peuvent être obtenues à partir des conditions frontières imposées aux composantes normales du champ électrique:

$$\epsilon_A E_{\perp A} + \epsilon_B E_{\perp B} = -\rho_s \quad (\text{III-3-29})$$

où  $\epsilon_A$  est la permittivité statique de la phase interne, et  $\epsilon_B$ , celle de la phase externe.  $E_{\perp A}$  et  $E_{\perp B}$  sont reliés par la formule:

$$\frac{E_{\perp A}}{E_{\perp B}} = -\frac{\epsilon_B}{\epsilon_A} \left( \frac{1 + \frac{1}{j\omega\tau_B}}{1 + \frac{1}{j\omega\tau_A}} \right) \quad (\text{III-3-30})$$

A partir des équations (III-3-29) et (III-3-30) on obtiendra l'expression suivante pour  $\rho_s$ :

$$\rho_s = -\epsilon_B \left( 1 - \frac{1 + \frac{1}{j\omega\tau_B}}{1 + \frac{1}{j\omega\tau_A}} \right) E_{\perp B} \quad (\text{III-3-31})$$

Si  $\tau_A$  et  $\tau_B$  ont la même valeur,  $\rho_s$  sera égal à zéro, quelque soit la fréquence du champ appliqué, et le mélange ne présentera pas d'effet Maxwell-Wagner.

D'autre part, si une des phases est un conducteur parfait, sa constante de temps sera égale à zéro, sa conductivité infinie et le champ électrique normal correspondant identiquement nul, comme le montre l'équation (III-3-30). Alors, les phénomènes électriques sont localisés seulement dans l'autre phase et le mélange ne présentera pas une relaxation de type Maxwell-Wagner.

Pour l'existence du phénomène Maxwell-Wagner, il faut donc que les deux conditions suivantes soient remplies simultanément:

- les deux constantes de temps doivent être différentes entre elles ( $\tau_A \neq \tau_B$  et différentes de zéro ( $\tau_A \neq 0$  et  $\tau_B \neq 0$ )).

#### III.3.4.2 - Cas d'une structure double-couche

Le cas le plus simple de la relaxation Maxwell-Wagner est celui de la structure double-couche, qui est représenté dans la figure ci-dessous (Figure 3-9).

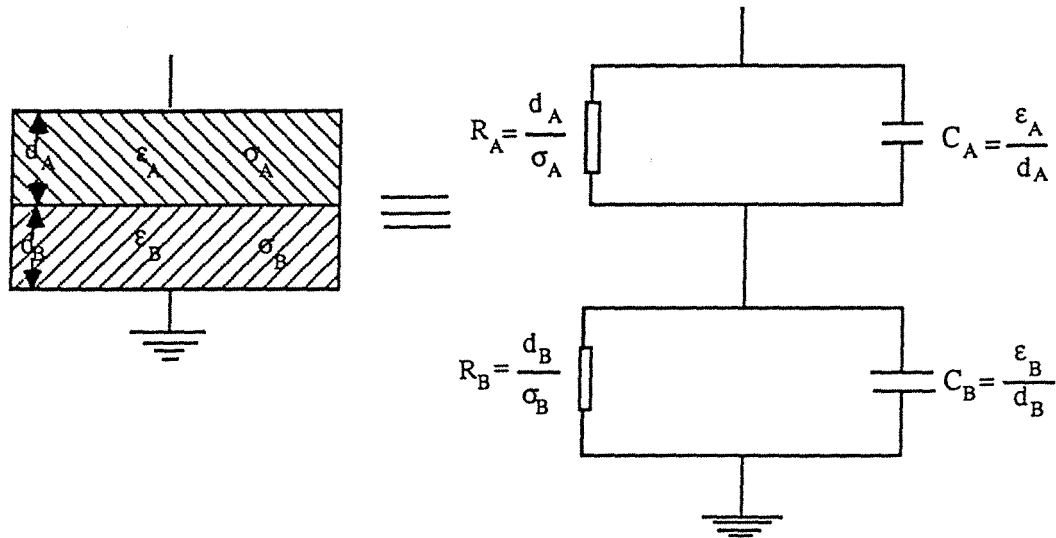


Figure 3-9: Structure double-couche

Si on appelle  $C^*$  la capacité complexe par unité de surface, on peut écrire:

$$C^* = \frac{\epsilon^*}{d} \quad (\text{III-3-32})$$

où  $\epsilon^*$  est la permittivité équivalente, effective et  $d = d_A + d_B$ .

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_A^*} + \frac{1}{C_B^*} \quad (\text{III-3-33})$$

où:

$$\frac{d}{\epsilon^*} = \frac{d_A}{\epsilon_A^*} + \frac{d_B}{\epsilon_B^*} \quad (\text{III-3-34})$$

et:

$$\epsilon^* = d \left( \frac{d_A}{\epsilon_A - j \frac{\sigma_A}{\omega}} + \frac{d_B}{\epsilon_B - j \frac{\sigma_B}{\omega}} \right)^{-1} \quad (\text{III-3-35})$$

$$\epsilon^* = \frac{d}{\frac{d_A}{\epsilon_A} + \frac{d_B}{\epsilon_B}} \left( 1 + \left( \frac{\tau_A - \tau_B}{\tau_0} \right)^2 \frac{\epsilon_0^2 d_A d_B}{\epsilon_A \epsilon_B d_B^2 (1 + j\omega\tau)} \right) + \frac{\epsilon_0}{j\omega\epsilon_0} \quad (\text{III-3-36})$$

où:

$$\tau_A = \frac{\epsilon_A}{\sigma_A}$$

$$\tau_B = \frac{\epsilon_B}{\sigma_B}$$

$$\tau_0 = \frac{\epsilon_0}{d} \frac{d_A \sigma_B + d_B \sigma_A}{\sigma_A \sigma_B}$$

$$\tau = \frac{d_A \epsilon_B + d_B \epsilon_A}{d_A \sigma_B + d_B \sigma_A}$$

Cela peut s'écrire:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\epsilon_0}{\omega\tau_0} \quad (\text{III-3-37})$$

où:

$$\epsilon_s = \frac{\sigma_A \sigma_B (\epsilon_A d_B + \epsilon_B d_A)}{(\sigma_A d_B + \sigma_B d_A)} d$$

et:

$$\epsilon_\infty = \frac{\epsilon_A \epsilon_B}{\epsilon_A d_B + \epsilon_B d_A} d$$

L'équation (III-3-37) est la relation de Debye qui prend en compte la conductivité, par son dernier terme qui est imaginaire pur et tend vers l'infini quand  $\omega$  tend vers zéro.

Si un des constituants est parfaitement isolant ( $\sigma_A = 0$ ), cela implique que  $\tau_A = \tau_0 = \tau$ , et l'équation (III-3-37) se réduit à une simple relation de Debye.

Si  $\tau_A = \tau_B$ , ou  $\epsilon_A \tau_A = \epsilon_B \tau_B$ , le terme de relaxation disparaît et la permittivité complexe sera donné par:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{d}{\frac{d_A}{\epsilon_A} + \frac{d_B}{\epsilon_B}} - j \frac{\epsilon_0}{\omega \tau_0} \quad (\text{III-3-38})$$

#### III.3.4.3 - Cas d'un matériau hétérogène

Le même traitement peut être étendu à une dispersion de particules sphériques légèrement conductrices de rayon  $a$ , de permittivité  $\epsilon_i$  et de conductivité  $\sigma_i$  dans une matrice de permittivité  $\epsilon_C$

Pour calculer la permittivité effective de la dispersion, considérons une sphère de rayon  $R \gg a$ , contenant  $n$  petites sphères de permittivité  $\epsilon_i$  distribuées uniformément, plongées dans un milieu continu de permittivité  $\epsilon_C$ , sous l'action du champ  $E$ .

De l'électrostatique classique, le potentiel sur le point  $M(r, \theta)$ , extérieur à la sphère de rayon  $R$  et de permittivité  $\epsilon$  dans un champ  $E_0$  est:

$$V_c = - \left( 1 - \frac{R^3}{r^3} \frac{\epsilon - \epsilon_c}{\epsilon + 2\epsilon_c} \right) E_0 r \cos \theta \quad (\text{III-3-39})$$

Si les petites sphères s'agglomèrent dans le centre de la sphère de rayon  $R$  pour former une sphère concentrique de rayon  $(na)^{1/3}$ , la valeur du potentiel extérieur à la grande sphère n'est pas affecté, mais elle est maintenant donnée par:



$$V_c = - \left( 1 - \frac{n a^3}{r^3} \frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + 2 \epsilon_c} \right) E_0 r \cos \theta \quad (\text{III-3-40})$$

En comparant les équations (III-3-39) et (III-3-40), on aura:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_c}{\epsilon + 2 \epsilon_c} = \frac{n a^3}{R^3} \frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + 2 \epsilon_c}$$

Comme  $na^3/R^3 \ll 1$  pour une dispersion diluée, la valeur de  $\epsilon$  devient :

$$\epsilon \equiv \epsilon_c \left( 1 + \frac{3na^3}{R^3} \frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + 2 \epsilon_c} \right) \quad (\text{III-3-41})$$

Pour les fréquences élevées  $\epsilon^* = \epsilon_\infty$  est donné par l'équation ( III-3-41).

A des fréquences très basses, la conductivité  $\sigma_i$  des particules joue un rôle important. Les particules sont équipotentielles, ce que implique que  $\epsilon_i \Rightarrow \infty$ , et l'équation ( III-3-41) devient :

$$\epsilon_s = \epsilon_c \left( 1 + \frac{3 n a^3}{R^3} \right) \quad (\text{III-3-42})$$

Sous l'action d'un champ alternatif, le système relaxe avec une constante de temps  $\tau = (\epsilon_i + 2\epsilon_c)/\sigma_i$  et sa permittivité complexe est donnée par la relation de Debye :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{III-3-43})$$

Ce traitement pour les particules sphériques a été étendu par Sillars aux ellipsoïdes de revolution d'axes a et b. Les résultats sont similaires à ceux obtenus

ci-dessus, mais le dénominateur  $\epsilon_i + 2\epsilon_C$  est remplacé par  $\epsilon_i + (m+1)\epsilon_C$  où  $m$  est lié à l'excentricité  $e = (a-b)/a$  de l'ellipsoïde par:

$$m = e^2 \left( 1 - \sqrt{1 - e^2} \frac{\sin^{-1} e}{e} \right)^{-1} \quad (\text{III-3-44})$$

Pour  $e = 0$  (cas d'une sphère), l'équation ( III-3-44 ) donne  $m = 3$ . Si la dispersion est composée de particules allongées, en faisant un lissage des données expérimentales avec les résultats de Sillars, on peut déterminer la forme des particules dispersées.

### III.3.5- Etude de la variation en fréquence d'une loi de mélange

L'hétérogénéité du milieu joue un rôle important sur la relaxation d'un système. Pour vérifier comment les permittivités et conductivités des phases à l'état pur interviennent sur la permittivité d'un mélange lorsqu'il y a une variation de la fréquence du champ appliqué, nous avons choisi le modèle de Looyenga, qui présente de bons résultats pour la modélisation de systèmes poudre-air sur un large intervalle de fréquences (voir Chapitre V.2), et le modèle de Bruggeman-Hanai, recommandé pour les émulsions eau-huile.

Pour mieux comprendre la performance du modèle de Looyenga, nous avons effectué une exploitation analytique de l'équation qui décrit ce modèle. D'abord, nous avons séparé les parties réelle et imaginaire de cette loi et nous avons vérifié le comportement des expressions résultantes dans les conditions limites des hautes et des basses fréquences, en les appliquant particulièrement aux systèmes poudre-air.

En partant de l'équation de Looyenga dans sa forme classique:

$$\epsilon_M^{*1/3} = (1 - \phi_D) \epsilon_C^{*1/3} + \phi_D \epsilon_d^{*1/3}$$

puis en comparant les arguments des deux membres de cette équation, nous avons:

$$\arg \varepsilon_M^{*1/3} = \arg [ (1 - \phi_D) \varepsilon_C^{*1/3} + \phi_D \varepsilon_D^{*1/3} ]$$

En considérant que:

$$\varepsilon_C^{*1/3} = \alpha_C^* = \alpha_C' - j \alpha_C''$$

et,

$$\varepsilon_D^{*1/3} = \alpha_D^* = \alpha_D' - j \alpha_D''$$

l'équation pour les arguments est écrite suivant:

$$\arg \varepsilon_M^{*1/3} = \arg [ (1 - \phi_D) (\alpha_C' + \alpha_C'') + \phi_D (\alpha_D' - j \alpha_D'') ]$$

ou,

$$\arg \varepsilon_M^{*1/3} = \arg \{ \alpha_C'(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D' - j [\alpha_C''(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D''] \}$$

En sachant que:

$$\arg \varepsilon_M^{*1/3} = \arctg \frac{\varepsilon_M''}{\varepsilon_M'} = \arctg \frac{\alpha_C''(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D''}{\alpha_C'(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D'}$$

et que d'après la définition des arguments :

$$\arg \{ \alpha_C'(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D' - j [\alpha_C''(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D''] \} = \arctg \frac{\alpha_C''(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D''}{\alpha_C'(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D'}$$

En rappelant la définition de  $\alpha_C^*$  et de  $\alpha_D^*$ :

$$\alpha_C^* = \rho_C^{1/3} \left( \cos \frac{\theta}{3} - j \sin \frac{\theta}{3} \right)$$

$$\alpha_D^* = \rho_D^{1/3} \left( \cos \frac{\theta_d}{3} - j \sin \frac{\theta_d}{3} \right)$$

où

$$\alpha_C' = \rho_C^{1/3} \cos \frac{\theta_C}{3}$$

$$\alpha_C'' = \rho_C^{1/3} \sin \frac{\theta_C}{3}$$

$$\alpha_D' = \rho_D^{1/3} \cos \frac{\theta_D}{3}$$

$$\alpha_D'' = \rho_D^{1/3} \sin \frac{\theta_D}{3}$$

On obtient la relation suivante pour le rapport entre  $\epsilon_M'$  et  $\epsilon_M''$  :

$$\frac{\epsilon_M''}{\epsilon_M'} = \operatorname{tg} \left\{ 3 * \left[ \frac{(1 - \phi_D) \rho_C^{1/3} \sin \frac{\theta_C}{3} + \phi_D \rho_D^{1/3} \sin \frac{\theta_D}{3}}{(1 - \phi_D) \rho_C^{1/3} \cos \frac{\theta_C}{3} + \phi_D \rho_D^{1/3} \cos \frac{\theta_D}{3}} \right] \right\} \quad (\text{III-3-45})$$

$$\rho_C = \sqrt{\epsilon_C'^2 + \epsilon_C''^2}$$

$$\rho_D = \sqrt{\epsilon_D'^2 + \epsilon_D''^2}$$

En considérant les modules de l'équation de Looyenga, on a :

$$\rho_M^{1/3} = \left( \sqrt{\epsilon_M'^2 + \epsilon_M''^2} \right)^{1/3}$$

et,

$$\rho_{\text{M2ème membre}} = \sqrt{\{\alpha_C'(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D'\}^2 + \{\alpha_C''(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D''\}^2}$$

En comparant les deux membres, et après des manipulations algébriques, on a :

$$\varepsilon_M'^2 + \varepsilon_M''^2 = \left( \rho_D (1 - \phi_D)^2 + \rho_C \phi_D^2 + 2\rho_C \rho_D \phi_D (1 - \phi_D) \cos\left(\frac{\theta_D - \theta_C}{3}\right) \right)^3 \quad (\text{III-3-46})$$

Pour étudier le comportement du modèle de Looyenga dans le cas des systèmes poudre-air, on a introduit dans l'équation (III-3-46) la valeur de la permittivité de l'air ( $1,0 + 0,0j$ ). L'équation devient alors :

$$\varepsilon_M'^2 + \varepsilon_M''^2 = \left\{ (1 - \phi_D)^2 + \rho_d \phi_D^2 + 2\rho_d \phi_D (1 - \phi_D) \cos\frac{\theta_d}{3} \right\}^3 \quad (\text{III-3-47})$$

Prenons ensuite la phase poudre et supposons d'abord que cette phase est seulement conductrice. Dans ce cas, on peut décrire sa permittivité comme:

$$\varepsilon_D^* = \varepsilon_D' - j \frac{\sigma_D}{\varepsilon_0 \omega}$$

Alors, les valeurs de  $\rho_d$  et  $\theta_d$  sont :

$$\rho_D = \sqrt{\varepsilon_D'^2 + \left( \frac{\sigma_D}{\omega \varepsilon_0} \right)^2}$$

et,

$$\theta_D = \arcsin \frac{\frac{\sigma_D}{\omega \varepsilon_0}}{\sqrt{\varepsilon_D'^2 + \left( \frac{\sigma_D}{\omega \varepsilon_0} \right)^2}}$$

Pour étudier le comportement du modèle aux fréquences élevées, on fait  $\omega \Rightarrow \infty$ . Dans ce cas, on obtient les résultats suivants pour  $\rho_d$  et  $\theta_d$  :

$$\theta_D = 0 \quad \text{et} \quad \rho_D = \varepsilon_D'.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation (III-3-47), et en considérant que  $\epsilon_M'' \ll \epsilon_M'$ , pour  $\omega \Rightarrow \infty$ , on a :

$$\epsilon_{M\infty}'^2 = \left[ (1 - \phi_D)^2 + \epsilon_{D\infty}'^2 \phi_D^2 + 2\epsilon_{D\infty}'^{\frac{1}{3}} \phi_D (1 - \phi_D) \right]^3$$

d'où:

$$\epsilon_{M\infty}' = \left[ (1 - \phi_D) + \epsilon_{D\infty}'^{\frac{1}{3}} \phi_D \right]^3 \quad (\text{III-3-48})$$

En combinant les équations (III-3-47) et (III-3-48), on obtient l'expression suivante pour la partie imaginaire de la permittivité calculée par le modèle de Looyenga :

$$\epsilon_M'' = \frac{\left[ A^2 + \phi_D^2 \alpha_D'^2 \right]^{\frac{3}{2}}}{\left[ 1 + \frac{A^2}{9\phi_D^2 \alpha_D'^2} \right]^{\frac{1}{2}}}$$

où:

$$A = [(1 - \phi_D) + \phi_D \alpha_D']$$

D'une façon analogue, pour les basses fréquences, où  $\epsilon_M' \ll \epsilon_M''$  on a l'expression suivante pour la conductivité d'un mélange poudre-air :

$$\sigma_{Ms} = \left[ (1 - \phi_D) + \sigma_{Ds}^{\frac{1}{3}} \phi_D \right]^3 \quad (\text{III-3-49})$$

La même démarche a été adoptée pour l'équation de Bruggeman-Hanai, en considérant sa généralisation aux sphéroïdes. Pour résoudre numériquement cette équation par la méthode décrite au Chapitre IV.2.1, et pour vérifier ses comportements limites aux hautes et basses fréquences, la partie réelle et la partie

imaginaire de l'équation (II-1-7-5) ont été séparées. Les détails des calculs se trouvent dans l'Annexe VI. Les relations obtenues sont :

$$\left[ \frac{(\epsilon_M' - \epsilon_D')^2 + (\epsilon_M'' - \epsilon_D'')^2}{(\epsilon_C' - \epsilon_D')^2 + (\epsilon_C'' - \epsilon_D'')^2} \right] \left[ \frac{(\epsilon_C'^2 - \epsilon_D''^2)}{(\epsilon_M'^2 - \epsilon_M''^2)} \right]^{A_a} = (1 - \phi)^2 \quad (\text{III-3-50})$$

et,

$$\text{Arctg} \left[ \frac{\epsilon_M' \epsilon_C'' - \epsilon_M'' \epsilon_C'}{\epsilon_M'' \epsilon_C' + \epsilon_M' \epsilon_C''} \right] = \frac{1}{3} \left[ \frac{(\epsilon_M' - \epsilon_D'')(\epsilon_C'' - \epsilon_D'') - (\epsilon_C' - \epsilon_D')(\epsilon_M'' - \epsilon_D'')}{(\epsilon_M' - \epsilon_D'')(\epsilon_C' - \epsilon_D') - (\epsilon_C'' - \epsilon_D'')(\epsilon_M'' - \epsilon_D'')} \right] \quad (\text{III-3-51})$$

En vue de vérifier les comportements aux hautes et basses fréquences, on admet que :

$$\epsilon_M'' = j \frac{\sigma_M}{\omega \epsilon_0}$$

$$\epsilon_D'' = j \frac{\sigma_D}{\omega \epsilon_0}$$

$$\epsilon_C'' = j \frac{\sigma_C}{\omega \epsilon_0}$$

et que  $\text{arctg } \Psi = \Psi$ , pour  $\Psi$  mesuré en radians.

Pour les cas limites aux hautes fréquences, quand  $\epsilon_M' \gg \epsilon_M''$ ,  $\epsilon_C' \gg \epsilon_C''$  et  $\epsilon_D' \gg \epsilon_D''$  ( $\epsilon_M = \epsilon_{MS}$  et  $\sigma_M = \sigma_{MS}$ ), les relations obtenues sont :

$$\epsilon_{MS} \left[ \frac{1}{A_a (\sigma_{MS} - \sigma_D)} - \frac{1}{\sigma_{MS}} \right] = \frac{1}{A_a} \left[ \frac{\epsilon_C' - \epsilon_D'}{\sigma_C - \sigma_D} + \frac{\epsilon_D'}{\sigma_{MS} - \sigma_D} \right] - \frac{\epsilon_C'}{\sigma_C}$$

et,

$$\frac{\sigma_{MS} - \sigma_D}{\sigma_C - \sigma_D} \left( \frac{\sigma_C}{\sigma_{MS}} \right)^{A_a} = 1 - \phi$$

Ce qui est l'extension de la formule de Bruggeman-Hanaï aux conductivités.

Si les deux composants d'un mélange ont des conductivités très différentes, comme c'est le cas des mélanges eau-huile, ces expressions limites peuvent être simplifiées, et, pour le cas huile dans eau où  $\sigma_D \ll \sigma_C$  et  $\sigma_D \ll \sigma_{MS}$ , elles se réduisent à :

$$\epsilon_{MS} = \frac{1}{1 - A_a} \left[ \{ \epsilon_C' (1 - A_a) - \epsilon_D' \} (1 - \phi_D)^{\frac{1}{1 + A_a}} + \epsilon_D' \right]$$

et,

$$\sigma_{MS} = \sigma_C (1 - \phi_D)^{\frac{1}{1 - A_a}}$$

Les expressions limites deviennent les relations suivantes, pour les émulsions eau dans huile, où  $\sigma_C \ll \sigma_D$  et  $\sigma_C \ll \sigma_{MS}$ :

$$\epsilon_{MS} = \frac{\epsilon_C}{(1 - \phi_D)^{\frac{1}{A_a}}} \quad (\text{III-3-52})$$

et,

$$\sigma_{MS} = \frac{\sigma_C}{(1 - \phi_D)^{\frac{1}{A_a}}} \quad (\text{III-3-53})$$



## Equations générales des champs électromagnétiques

$$\text{rot } \mathbf{E} = - \frac{\delta \mathbf{B}}{\delta t} \quad (\text{loi de l'induction de Faraday})$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{J} - \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} \quad (\text{loi d'Ampère})$$

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho \quad (\text{loi de Gauss})$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0$$

## Equations de liaison entre le vecteur déplacement $\mathbf{D}$ , le vecteur densité de courant $\mathbf{J}$ et le champ électrique $\mathbf{E}$

$$\mathbf{D} = [\epsilon] \mathbf{E} \quad [\epsilon] \Rightarrow \text{tenseur de permittivités}$$

$$\mathbf{J} = [\sigma] \mathbf{E} \quad [\sigma] \Rightarrow \text{tenseur de conductivités}$$

$$\mathbf{B} = [\mu] \mathbf{H} \quad [\mu] \Rightarrow \text{tenseur de permeabilités}$$

Si le milieu est isotrope, homogène et linéaire :

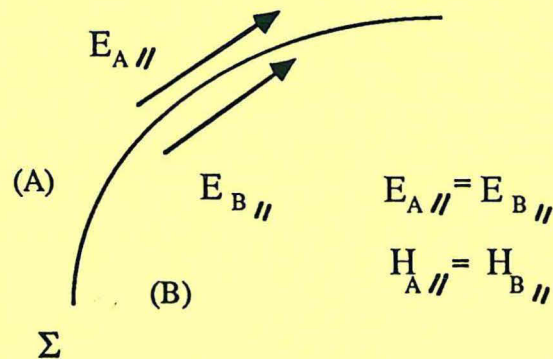
$$\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

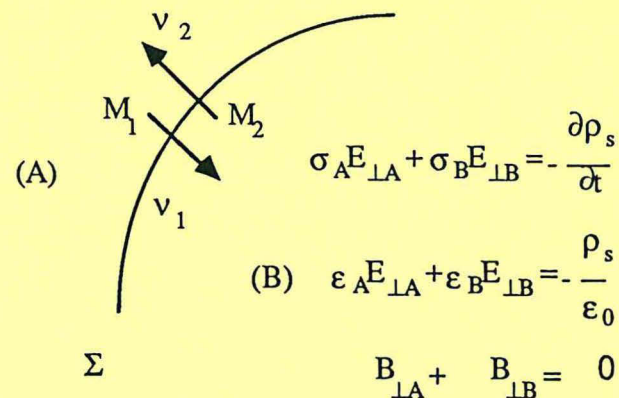
$$\mathbf{B} = \mu \mu_0 \mathbf{H}$$

Pour établir les lois de mélange :

- il faut considérer le comportement du champ électrique au passage des surfaces de continuité



Composantes tangentielles au passage d'une surface de discontinuité



Représentation graphique des équations sur les surfaces de discontinuité

Pour les champs statiques ( $\rho_s = 0$ ):

$$\epsilon_A E_{\perp A} + \epsilon_B E_{\perp B} = 0$$

Pour les champs stationnaires :

$$\sigma_A E_{\perp A} + \sigma_B E_{\perp B} = 0$$

Pour les champs harmoniques :

$$\rho_s(t) = \rho_{os} e^{-j(\omega t + \varphi)} \quad \text{à l'interface}$$

et,

$$\left( \epsilon_A - j \frac{\sigma_A}{\omega \epsilon_0} \right) E_{\perp A} + \left( \epsilon_B - j \frac{\sigma_B}{\omega \epsilon_0} \right) E_{\perp B} = 0$$

## Percolation

**Types : mailles, sites**

**Exposants critiques**  $\Rightarrow$  dépendent de la dimensionalité du système  
 $t, s, t', s'$   $x, y$

**Fraction volumique critique**  $\Rightarrow$  dépend de la nature du réseau  
 de la dimensionalité  
 type de percolation

Pour les permittivités statiques :

$$\phi < \phi_{cc} \Rightarrow \sigma \sim |\phi - \phi_{cc}|^t \quad t > 0$$

$$\epsilon \sim |\phi - \phi_{cc}|^{-t'} \quad t' > 0$$

$$\phi > \phi_{cc} \Rightarrow \sigma \sim |\phi - \phi_{cc}|^{-s'} \quad s' > 0$$

$$\epsilon \sim |\phi - \phi_{cc}|^{-s} \quad s > 0$$

Pour les permittivités complexes :

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_{CD}^*} = |\phi - \phi_{cc}|^t F \left( \frac{\epsilon_1^* / \epsilon_{CD}^*}{|\phi - \phi_{cc}|^{t+s}} \right)$$

où

$$z = \frac{\epsilon_1^* / \epsilon_{CD}^*}{|\phi - \phi_{cc}|}$$

$$\phi > \phi_{CC} \quad \forall \phi \quad |z| \gg 1$$

$$F(z) = C' + A'z + B'z^2$$

$$\phi < \phi_{CC} \quad \forall \phi \quad |z| \ll 1$$

$$F(z) = Az + Bz^2$$

$$\forall \phi \quad |z| \gg 1$$

$$F(z) = z^{\frac{t}{t+s}}$$

Pour les basses fréquences, si la matrice est isolante et la matrice est conductrice :

$$\epsilon' = A' \epsilon_1 |\phi - \phi_{cc}|^{-s} + B' \epsilon_1^2 \frac{\omega \epsilon_{CD}}{\epsilon_{CD}^2 \omega + \sigma_{CD}^2} |\phi - \phi_{cc}|^{-(2s+t)} + C' \epsilon_{CD} |\phi - \phi_{cc}|^t$$

$$\epsilon'' = \frac{C' \sigma_C}{\omega} |\phi - \phi_{cc}|^t - \frac{B' \epsilon_1^2 \omega \sigma_C}{\epsilon_C^2 \omega + \sigma_C^2} |\phi - \phi_{cc}|^{-(2s+t)}$$

Pour les hautes fréquences :

$$\epsilon^* = \epsilon_i^* \left( \epsilon_{CD}^* - j \frac{\sigma_{CD}}{\omega} \right)^{\frac{s}{t+s}}$$

Pour la fréquence de relaxation :

$$\omega_R \propto |\phi - \phi_{CC}|^{t+s}$$

**Dépendance de la fréquence de la permittivité et  
de la conductivité près de  $\phi_{cc}$  :**

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(\omega, \phi) \sim \omega^x \\ \epsilon(\omega, \phi) \sim \omega^y \end{array} \right\} \begin{array}{l} x > 0 \\ y > 0 \end{array} \Rightarrow x + y = 1$$



# Relaxation diélectrique

## Modèle de Debye :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$$

où

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

terme de dispersion

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau$$

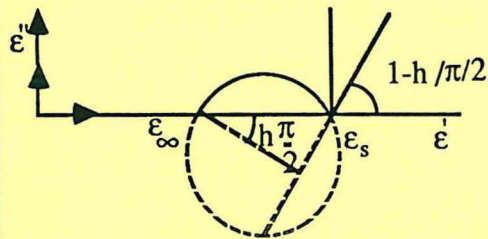
terme d'absorption

Influence du champ local :  $\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau'}$  où  $\tau' = \frac{\epsilon_s + 2\epsilon_0}{\epsilon_\infty + 2\epsilon_0}$

Influence de la conductivité :  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j\frac{\sigma}{\omega}$

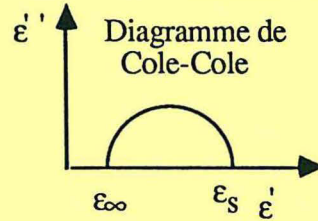
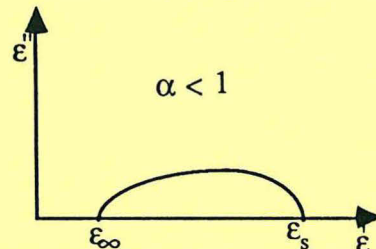
## Arc de Cole - Cole

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-h}}$$



## Arc de Cole-Davidson

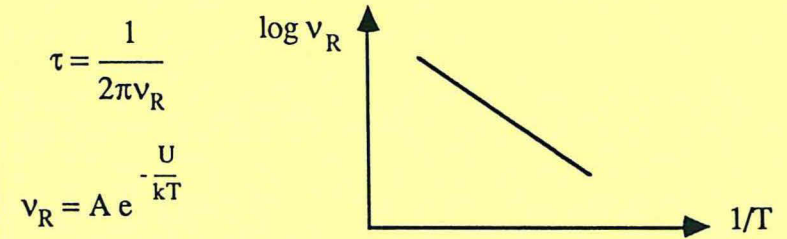
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\alpha}$$



## Hypothèses simplificatrices :

- le champ local est identique au champ appliqué
- la conductivité du matériau est négligeable
- tous les dipôles ont le même temps de relaxation  $\tau$

## Influence de la température sur le temps caractéristique de relaxation $\tau$



## Effet Maxwell-Wagner

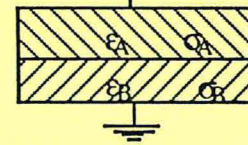
Conditions pour l'existence :  $\sigma_A \neq \sigma_B$  et  $\sigma_B \neq 0$ ,  $\sigma_B \neq 0$   
(A, B => les 2 phases du système)

- Cas d'une structure double-couche

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j\frac{\epsilon_0}{\omega\tau_0} \left[ \begin{aligned} \epsilon_s &= \frac{d\sigma_A \sigma_B (\epsilon_A d_B + \epsilon_B d_A)}{(\sigma_A d_B + \sigma_B d_A)} \\ \epsilon_\infty &= \frac{d\epsilon_A \epsilon_B}{\epsilon_A d_B + \epsilon_B d_A} \end{aligned} \right]$$

- Cas d'un matériau hétérogène

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \text{ où } \tau = \frac{\epsilon_D + (m+1)\epsilon_C}{\sigma_D} \left[ \begin{aligned} m &= e^2 \left( 1 - \sqrt{1 - e^2} \frac{\sin^{-1} e}{e} \right)^{-1} \\ &\text{pour les ellipsoïdes} \\ m &= 1 \text{ pour les sphères} \end{aligned} \right]$$





## IV - description du programme

---

Le code de calcul est composé de deux types de modules qui sont interdépendants entre eux. On appelle "modules directeurs" les programmes principaux seuls ou accompagnés de sous-programmes et "modules fonctionnels" les groupes de sous-programmes qui accomplissent ensemble une tâche déterminée. Les modules fonctionnels sont appelés par les modules directeurs. Par exemple, l'ensemble de sous-programmes qui contient l'algorithme qui résout un système d'équations algébriques non-linéaires forme le module fonctionnel CONLE, qui est appelé par le module directeur EMULC20. Chaque module correspond à un fichier-source.

Le code de calcul est composé des modules suivants:

Modules directeurs:

- EMULC20
- GENREL
- GENER1

Modules fonctionnels:

- CONCAT4
- INVER
- REGLIN1
- OPTIM6
- CONLE

Les modules directeurs ne sont pas connectés entre eux et le choix du type de module directeur qui sera adopté par le programme est déterminé par le type de résultats requis par l'utilisateur et par le type des données disponibles. Ces modules saisissent les données d'entrée et font appel aux sous-programmes contenus dans les modules fonctionnels, qui ont les tâches suivantes :

- introduction des modèles
- attribution des valeurs initiales

- option
- traitement des résultats
- écriture des résultats
- introduction des méthodes numériques

Le Tableau IV-1 montre la liste des sous-programmes du code du calcul classifiés d'après leur tâches respectives.

Un sous-programme d'un module fonctionnel peut être appelé par plusieurs modules directeurs ou par les sous-programmes d'autres modules. L'organigramme de la Figure IV-1 montre l'interconnexion entre les modules.

Les modèles de lois de mélange programmées sont les suivants :

Wagner  
 Higuchi  
 Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations  
 Clausius-Mossotti  
 Onsager  
 Lichtnecker-Rother I  
 Lichtnecker-Rother II  
 Landau-Lifshitz (type général)

Wiener ("couches parallèles")  
 Wiener ("couches perpendiculaires")  
 Looyenga  
 Kraszewsky  
 Greffe Multicouches  
 McLachlan  
 Bruggeman-Hanai  
 Böttcher

Les modèles de relaxation introduits dans le code de calcul sont :

Debye  
 Debye avec correction pour l'effet de la conductivité  
 "Arc Cole et Cole"  
 Cole et Davidson

La forme des équations décrivant les modèles introduits dans le programme prennent en compte le type de données disponibles, le type des résultats souhaités et la procédure choisie par l'utilisateur pour arriver à ces résultats. Par exemple, l'équation de Higuchi est prise directement comme une équation explicite en  $\epsilon_E$  (équation II-1-8) dans le sous-programme HIGUCHI du module EMULC20, pour calculer la permittivité complexe de l'émulsion, en connaissant les permittivités complexes de deux phases à l'état pur et la permittivité du mélange mesurée à une fraction volumique donnée. Elle est

encore prise sous cette même forme dans le sous-programme FONCTION du module OPTIM6, pour la détermination par optimisation de la permittivité complexe de la phase dispersée, dans le cas où ce paramètre n'est pas connu. Néanmoins, dans le sous-programme MODINV du module INVER, l'équation de Higuchi est écrite comme une équation du second degré explicite en  $eD$ , pour la détermination de la permittivité complexe de la phase dispersée par inversion directe des lois de mélange.

Les modules contenant les modèles seront décrits en détail dans la section IV.2.

#### IV.1 - Modules Directeurs

Les modules directeurs permettent la communication entre l'utilisateur et le code de calcul. Ils lisent les données introduites par l'utilisateur et proposent à celui-ci le choix entre les possibilités offertes par le programme pour le traitement de ces données. D'après le choix introduit par l'utilisateur, ils orientent l'exécution du programme vers les modules fonctionnels nécessaires pour les calculs en vue d'obtenir les résultats souhaités.

Les données d'entrée requises ainsi que les résultats fournis pour chaque module directeur sont décrits ci-dessous.

##### IV.1.1 - Module EMULC20

En connaissant:

- la permittivité et le facteur de pertes de la phase continue
- la permittivité et le facteur de pertes de la phase dispersée
- la permittivité et le facteur de pertes de mélange mesurés à plusieurs fractions volumiques

pour les 16 lois de mélange, il calcule:

- la permittivité et le facteur de pertes du mélange pour chaque fraction volumique introduite
- les écarts en pourcentage entre les permittivités complexes calculées et mesurées pour chaque fraction volumique introduite

- l'écart moyen, la variance et l'écart-type de chaque modèle, calculés sur l'ensemble de points analysés d'un même échantillon
- la classification des modèles par ordre croissant des écarts moyens pour chaque échantillon analysé
- pour le mélange, les graphiques pour la comparaison entre les valeurs mesurées et calculées de la permittivité (et du facteur de pertes) en fonction de la fraction volumique

Le module EMULC20 fait appel au module CONLE, pour la résolution du système d'équations algébriques composé de la partie réelle et de la partie imaginaire du modèle de Bruggeman-Hanai.

#### IV.1.2 - Module GENER1

Le programme GENER1 a comme but :

- 1 - Calculer la permittivité complexe de l'inclusion,
- 2 - Obtenir la permittivité complexe d'un matériau solide à partir de la connaissance des permittivités de ce matériau sous la forme poudre,

Pour accomplir ces tâches le programme contient les procédures suivantes:

- inversion directe des lois de mélange pour chaque fraction volumique, sauf pour les modèles Greffe Multicouches et McLachlan ( tâche 1 )
- détermination des paramètres inconnus par optimisation ( tâches 1 et 2 )
- régression polynomiale ( tâche 2 )

##### IV.1.2.1 - Calcul de la permittivité complexe de l'inclusion

En connaissant:

- la permittivité complexe de la phase continue,



- des données expérimentales de la permittivité complexe du mélange en fonction de la fraction volumique,

pour les 16 modèles, on obtient :

- les permittivités complexes de l'inclusion
- les permittivités complexes calculées pour chaque fraction volumique avec les écarts associés,
- les paramètres inconnus des modèles de Greffe Multicouches et de McLachlan
- les graphiques permittivité mesurée et calculée en fonction de la fraction volumique ( aussi pour le facteur de pertes )

GENER1 fait appel, pour les calculs, aux modules suivantes :

CONCAT4

INVER

OPTIM6

#### IV.1.2.2 - Obtention de la permittivité complexe d'un matériau solide à partir de la connaissance des permittivités de ce matériau sous la forme poudre

En connaissant :

- les densités des poudres et les permittivités complexes associées
- la densité du solide,

par extrapolation, on peut connaître :

- la permittivité complexe du solide

ou, en ayant :

- des données expérimentales de la permittivité complexe du mélange en fonction de la fraction volumique,
- la densité du solide,

par inversion directe des lois de mélange ou par optimisation, on peut connaître :

- la permittivité complexe du solide,
- les permittivités complexes calculées pour chaque fraction volumique avec les écarts associés,
- les paramètres inconnus des modèles de Greffe Multicouches et de McLachlan,
- les graphiques permittivité mesurée x fraction volumique et permittivité calculée x fraction volumique superposés ( aussi pour le facteur de pertes )

Les modules qui interviennent dans ces calculs sont :

CONCAT4

INVER

OPTIM6

REGLIN1

#### IV.1.3 - Module GENREL

Le module GENREL a pour but de déterminer le modèle le plus adapté pour décrire le type de relaxation du système

Pour accomplir cette tâche le programme contient les procédures suivantes:

- inversion directe des lois de mélange pour chaque fraction volumique, sauf pour les modèles Greffe Multicouches et McLachlan
- détermination des paramètres inconnus par optimisation

##### IV.1.3.1 - Détermination du modèle le plus adapté pour décrire le type de relaxation du système

Connaissant les permittivités complexes en fonction des fréquences, on obtient pour les 4 modèles programmés pour la relaxation :

- les permittivités complexes en fonction de la fréquence calculées pour chaque modèle et leurs écarts par rapport aux permittivités mesurées
- les graphiques permittivité mesurée et calculée en fonction de la fraction volumique ( aussi pour le facteur de pertes )
- les graphiques facteurs de pertes en fonction de la permittivité (mesurés)

Les modules qui interviennent sont :

GENREL

RELAXS1

OPTIM6

INVER

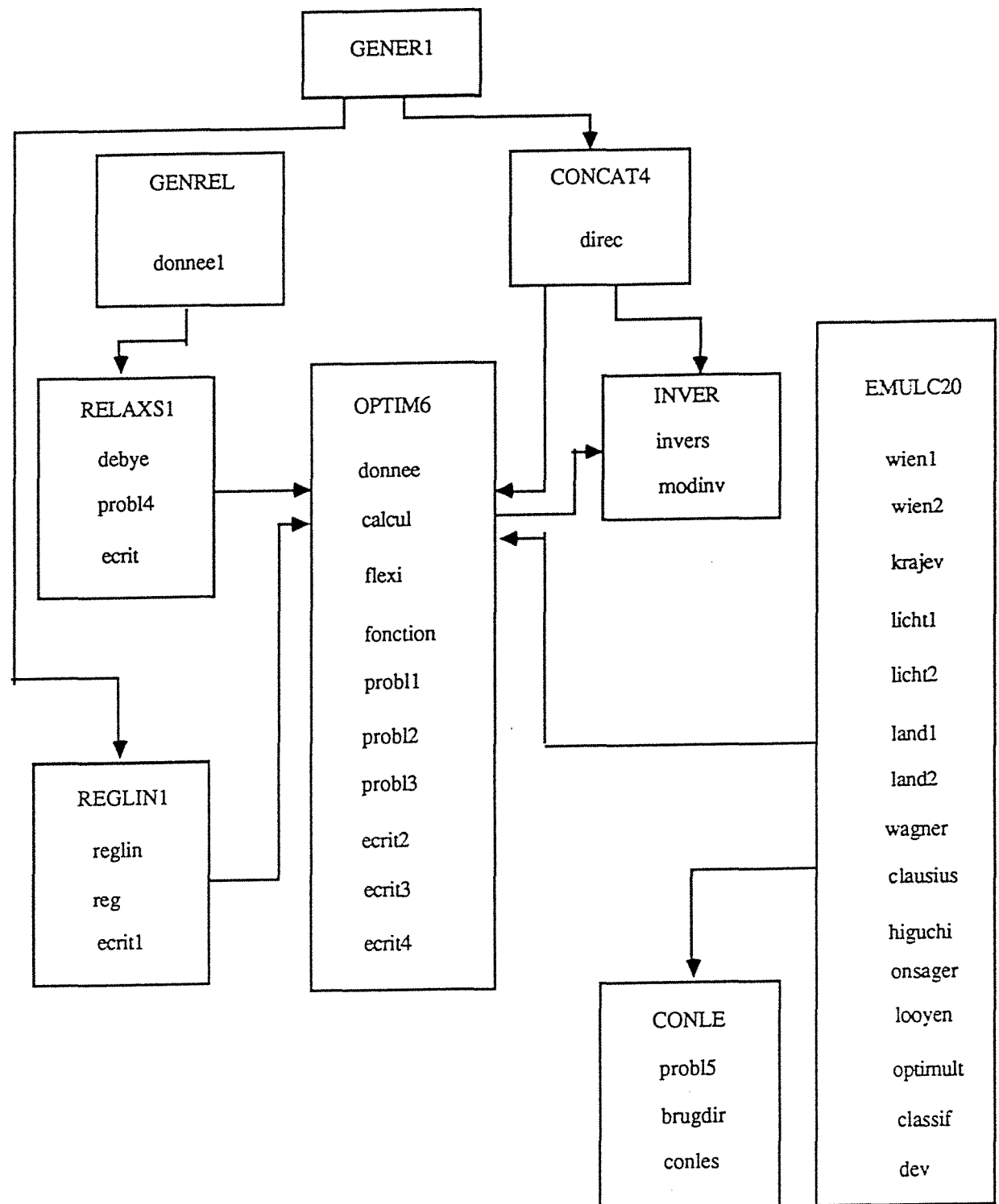


Figure IV-1 - Organigramme montrant les liaisons entre les modules

## TABLEAU IV-1 - Sous-programmes du code du calcul

Modules contenant les modèles:

FONCTION	=> tous les modèles dont le seul paramètre inconnu est la permittivité complexe de l'inclusion
PROBL4	=> modèles pour la relaxation
PROBL1	=> Greffe Multicouches
PROBL2	=> McLachlan
PROBL3	=> "facteur des pertes x densité"
WIEN1	=> Wiener ("couches parallèles")
WIEN2	=> Wiener ("couches perpendiculaires")
WAGNER	=> Wagner
HIGUCHI	=> Higuchi
LAND1	=> Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations
LAND2	=> Landau-Lifshitz du type général
LOOYEN	=> Looyenga
KRAJEV	=> Kraszewski
ONSAGER	=> Onsager
MODINV	=> inversion des modèles (sauf MTC et GEM)
FUN	=> Bruggeman-Hanai
REG	=> extrapolation de la permittivité complexe des poudres pour la permittivité complexe du solide

Modules d'attribution des valeurs initiales:

DONNEE  
BRUGDIR  
PROBL5

Modules d'option:

CALCUL  
OPTIMULT  
DIREC

Modules de traitement de résultats:

CLASSIF  
DEV  
DEBYE  
INVERS

Modules d'écriture des résultats:

ECRIT  
ECRIT1  
ECRIT2  
ECRIT3  
ECRIT4

Modules qui contiennent les méthodes numériques:

REGLIN  
FLEXI

## IV.2 - Modules Fonctionnels

Les modules fonctionnels sont des groupes de sous-programmes qui accomplissent ensemble une tâche déterminée. Le module complet ou chacun de ses sous-programmes individuellement peuvent être appelés par les modules directeurs ou par les sous-programmes des autres modules fonctionnels. Les modules fonctionnels avec leurs tâches respectives sont les suivants:

- CONCAT4 => orientation vers les modules d'optimisation ou d'inversion des lois de mélange
- INVER => inversion des lois de mélange
- REGLIN1 => regression polynomiale
- OPTIM6 => optimisation
- CONLE => résolution d'un système d'équations algébriques non-linéaires

Pour accomplir ses fonctions les sous-programmes qui composent les modules fonctionnels ont pour but de :

- introduire les modèles
- attribuer des valeurs initiales
- diriger l'exécution du programme
- traiter les résultats
- imprimer les résultats

Les détails de sous-programmes qui exécutent ces fonctions sont décrits dans les sections ci-dessous.

### IV.2.1 - Sous-programmes contenant les modèles

#### Sous-programme FONCTION

Ce sous-programme, appelé dans le code Flexiplex, introduit les expressions explicites de la permittivité complexe du mélange, en vue de la détermination par optimisation de la permittivité complexe de l'inclusion.

Les équations qui sont introduites dans cette procédure correspondent aux modèles dont les seuls paramètres à estimer sont la permittivité et le facteur de pertes de la phase dispersée :

Wagner  
Higuchi

Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations  
 Clausius-Mossotti  
 Onsager  
 Lichtnecker-Rother I  
 Lichtnecker-Rother II  
 Landau-Lifshitz (type général)  
 Wiener ("couches parallèles")  
 Wiener ("couches perpendiculaires")  
 Looyenga  
 Kraszewsky  
 Böttcher

Les équations sont celles décrites au Chapitre II, sauf pour le cas de Clausius-Mossotti, où la théorie adaptée aux émulsions a été adoptée.

L'équation du modèle de Böttcher a été transformée et introduite sous la forme d'une équation du second degré :

$$2\varepsilon_E^2 + \varepsilon_E [\varepsilon_D (1 - 3\phi_D) + \varepsilon_C (3\phi_D - 2)] - \varepsilon_C \varepsilon_D = 0$$

Seuls les résultats pour lesquels le delta de l'équation du second degré est positif ont un sens physique.

Pour les autres modèles, les équations sont inchangées et traitées suivant leur formulation algébrique initiale.

La valeur de K pour le modèle de Higuchi a été prise égale à 1, car c'est pour cette valeur (plutôt que 0,78 proposée par l'auteur) que les résultats sont les meilleurs pour les systèmes analysés.

#### Sous-programme PROBL4

La fonction de ce sous-programme est d'introduire les modèles qui interprètent la relaxation du système. Les équations introduites sont celles du Chapitre III, pour les modèles de Debye, Debye avec correction pour tenir compte des effets de la conductivité, "arc Cole et Cole" et Cole-Davidson.

Tous les modèles font intervenir deux équations, l'une représentant la partie réelle et l'autre la partie imaginaire. Les variables optimisées pour chaque modèle sont :

Debye :  $\varepsilon_\infty, \varepsilon_S - \varepsilon_\infty, \tau$

"Arc Cole et Cole" :  $\varepsilon_\infty, \varepsilon_S - \varepsilon_\infty, \tau, h$

Cole et Davidson :  $\epsilon_\infty, \epsilon_s - \epsilon_\infty, \tau, \alpha$

Debye avec correction due à la conductivité :  $\epsilon_\infty, \epsilon_s - \epsilon_\infty, \tau, \text{cond} (\sigma)$

### Sous-programme PROBL1

Ce sous-programme contient l'équation du modèle Greffe Multicouches. Les variables suivantes sont obtenues par optimisation :

- $R/a$  pour chaque fraction volumique introduite
- $\Delta a/a$
- permittivité et facteur de pertes de l'inclusion
- permittivité et facteur de pertes de la surface sphérique de garde

Les contraintes d'inégalité suivantes ont été adoptées:

- toutes les variables optimisées sont positives
- $R/a$  diminue quand la fraction volumique augmente
- $\Delta a/a < 1$
- $\epsilon_D' > \epsilon_C'$
- $\epsilon_2' > \epsilon_C'$
- $\epsilon_D'' > \epsilon_2''$

où  $(\epsilon_2', \epsilon_2'')$  est la permittivité complexe de la surface sphérique de garde.

### Sous-programme PROBL2

C'est un sous-programme appelé par le module d'optimisation qui contient l'équation du modèle de McLachlan. Pour résoudre cette expression ( II.2.1.5 ) non explicite en  $\epsilon_E$ , l'équation a été réécrite comme une équation du second degré en  $\epsilon_E$  :

$$A \epsilon_E^2 + B \epsilon_E + C = 0$$



où :

$$A = - \left( \frac{1 - \phi_{CC}}{\phi_{CC}} \right)$$

$$B = \left\{ \left( \frac{1 - \phi_{CC}}{\phi_{CC}} \right) \left[ (1 - \phi_D) \varepsilon_C^{\frac{1}{t}} + \phi_D \varepsilon_D^{\frac{1}{t}} \right] - \varepsilon_D^{\frac{1}{t}} (1 - \phi_D) - \varepsilon_C^{\frac{1}{t}} \phi_D \right\}$$

et,

$$C = (\varepsilon_D \varepsilon_C)^{\frac{1}{t}}$$

On a obtenu des résultats physiquement cohérents pour les systèmes étudiés, seulement en adoptant la racine négative du delta de l'équation de second degré. Les variables optimisées sont  $t_{ML}$ ,  $\phi_{CC}$ ,  $\varepsilon_D'$ ,  $\varepsilon_D''$ . Les contraintes adoptées pour l'optimisation sont les suivantes:

- toutes les variables optimisées sont positives
- $\phi_{CC} < 1$

### Sous-programme PROBL3

Ce sous-programme calcule par optimisation les paramètres d'un polynôme du second degré, en vue de la détermination du facteur de pertes en fonction de la densité (dens). Cette procédure est adoptée pour obtenir la permittivité d'un solide en connaissant les densités et les permittivités complexes correspondants du même matériau sous la forme de poudre. L'équation s'écrit:

$$\varepsilon_E'' = A * \text{dens} + B * \text{dens}^2$$

Les variables optimisées sont A et B et il n'y a pas de contraintes pour l'optimisation.

### Sous-programmes

WIEN1 (Modèle de Wiener "couches parallèles" )

WIEN2 (Modèle de Wiener "couches perpendiculaires" )

WAGNER (Modèles de Wagner, Clausius-Mossotti et Onsager )

HIGUCHI ( Modèle de Higuchi )

LAND1( Modèle de Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations )

LAND2 ( Modèle de Landau-Lifshitz du type général )

LOOYEN ( Modèle de Looyenga )

KRAJEV ( Modèle de Kraszewsky )

ONSAGER ( Modèle de Onsager )

Ces sous-programmes calculent directement la permittivité du mélange, en connaissant  $\epsilon_D$ ,  $\epsilon_C$  et  $\phi$ . La différence avec le module FONCTION, est la connaissance de  $\epsilon_D$ . Les équations introduites sont celles décrites au Chapitre II, sauf pour le modèle de Clausius-Mossotti où l'expression est celle adaptée aux émulsions. Pour les modèles de Higuchi et Lichtnecker-Rother I, la valeur d'exposant K a été prise comme égale à 1.

#### Sous-programme MODINV

Ce sous-programme présente les équations d'inversion des lois de mélange, c'est à dire, les expressions obtenues en isolant la permittivité de l'inclusion. Dans ce module, les équations introduites sont celles dont les seuls paramètres inconnus sont la partie réelle et imaginaire de  $\epsilon_D$ \*,. Les cas des modèles de McLachlan et Greffe Multicouches sont traités par optimisation. Les équations "inversées" sont les suivantes:

Wagner, Clausius-Mossotti, Onsager

$$\epsilon_D = \frac{2\epsilon_C^2 - 2\phi_D\epsilon_C^2 - 2\epsilon_C\epsilon_E - \phi_D\epsilon_C\epsilon_E}{\epsilon_E - \phi_D\epsilon_E - \epsilon_C - 2\phi_D\epsilon_C}$$

Higuchi

On obtient une équation du second degré en  $\epsilon_D$  :

$$A \epsilon_D^2 + B \epsilon_D + C = 0$$

où :

$$A = -3 \phi_D$$

$$B = \varepsilon_E (6 - 3 \phi_D) - 6 \varepsilon_C$$

$$C = 3 \varepsilon_E \varepsilon_C (1 + \phi_D) - 3 \varepsilon_C^2 (1 + \phi_D)$$

Seuls les résultats obtenus quand on prend la racine carrée négative du delta de l'équation du second degré ont un sens physique.

**Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations**

$$\varepsilon_D = \frac{2\varepsilon_C^2 - 3\varepsilon_C^2 \phi_D - 2\varepsilon_C \varepsilon_E}{\varepsilon_E - \varepsilon_C - 3\varepsilon_C \phi_D}$$

**Lichtnecker-Rother I**

$$\varepsilon_D = \exp \left( \frac{\ln \varepsilon_E - (1 - \phi_D) \ln \varepsilon_C}{\phi_D} \right)$$

**Lichtnecker-Rother II**

$$\varepsilon_D = \frac{\varepsilon_E - (1 - \phi_D) \varepsilon_C}{\phi_D}$$

**Landau-Lifshitz ( théorie du type général )**

$$A \varepsilon_D^2 + B \varepsilon_D + C = 0$$

où :

$$A = 3 \phi_D^2 - \phi_D (1 - \phi_D)$$

$$B = 6 \phi_D \varepsilon_C - 3 \phi_D \varepsilon_E$$

$$C = 3 \varepsilon_C^2 - 3 \varepsilon_E \varepsilon_C$$

Seuls les solutions correspondant à la racine positive de delta de l'équation de second degré ont un sens physique.

Wiener ( "couches parallèles" )

$$\epsilon_D = \frac{\phi_D}{\left[ \frac{1}{\epsilon_E} - \frac{(1 - \phi_D)}{\epsilon_C} \right]}$$

Wiener ( "couches perpendiculaires" )

$$\epsilon_D = \left[ \frac{\frac{1}{3} \epsilon_E - (1 - \phi_D) \frac{1}{3} \epsilon_C}{\phi_D} \right]^3$$

Looyenga

$$\epsilon_D = \left[ \frac{\frac{1}{3} \epsilon_E - (1 - \phi_D) \frac{1}{3} \epsilon_C}{\phi_D} \right]^3$$

Kraszewsky

$$\epsilon_D = \left[ \frac{\frac{1}{2} \epsilon_E - (1 - \phi_D) \frac{1}{2} \epsilon_C}{\phi_D} \right]^2$$

Bruggeman-Hanai

$$k = \frac{(1 - \phi_D)}{\left( \frac{\epsilon_C}{\epsilon_E} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

$$\varepsilon_D = \frac{(\varepsilon_E - k \varepsilon_C)}{1 - k}$$

Böttcher

$$\varepsilon_D = \frac{-3 \varepsilon_E \phi_D \varepsilon_C - 2 \varepsilon_E^2 + 2 \varepsilon_E \varepsilon_C}{\varepsilon_E - \varepsilon_C - 3 \varepsilon_E \phi_D}$$

Sous-programme FUN

C'est un sous-programme de l'algorithme CONLES pour résoudre un système de 2 équations algébriques non linéaires. Il a été employé pour déterminer la permittivité complexe du mélange par la loi de Bruggeman-Hanai, car pour cette loi aussi les expressions qui décrivent séparément les parties réelle et imaginaire de cette permittivité complexe ne sont pas explicites en  $\varepsilon_E$ . Cet algorithme est couplé à l'algorithme FLEXIPLEX, pour déterminer en même temps la permittivité complexe de l'inclusion.

Le système d'équations est composé des expressions des parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon_E$ .

Pour la partie réelle, on aura :

$$\left[ \frac{(\varepsilon_E' - \varepsilon_D')^2 + (\varepsilon_E'' - \varepsilon_D'')^2}{(\varepsilon_C' - \varepsilon_D')^2 + (\varepsilon_C'' - \varepsilon_D'')^2} \right] \left( \frac{\varepsilon_C'^2 + \varepsilon_C''^2}{\varepsilon_E'^2 + \varepsilon_E''^2} \right)^{\frac{1}{3}} = (1 - \phi_D)^2$$

Et pour la partie imaginaire, l'expression suivante est obtenue :

$$\text{Arctg} \left[ \frac{\varepsilon_E' \varepsilon_C'' - \varepsilon_C' \varepsilon_E''}{\varepsilon_E'' \varepsilon_C' + \varepsilon_E' \varepsilon_C''} \right] = \frac{1}{3} \text{Arctg} \left[ \frac{(\varepsilon_E' - \varepsilon_D'')(\varepsilon_C'' - \varepsilon_D'') - (\varepsilon_C' - \varepsilon_D')(\varepsilon_E'' - \varepsilon_D'')}{(\varepsilon_E' - \varepsilon_D'')(\varepsilon_C' - \varepsilon_D') + (\varepsilon_E'' - \varepsilon_D'')(\varepsilon_C'' - \varepsilon_D'')} \right]$$

La résolution de ce système d'équations fournit les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe du mélange. En annexe, l'algorithme CONLES est décrit en détail.

#### IV.2.2 - Sous-programmes d'attribution des valeurs initiales

##### Sous-programme DONNEE

Ce sous-programme introduit les valeurs initiales demandées par le programme d'optimisation. Ces valeurs sont très importantes pour que l'algorithme d'optimisation converge sur la solution physiquement correcte. Les critères adoptés pour le choix de ces valeurs sont décrits ci-dessous, pour chaque paramètre optimisé.

##### - Permittivité de l'inclusion

Pour attribuer une estimation initiale pour la permittivité de l'inclusion, on a utilisé la loi de Looyenga inversée pour chaque fraction volumique, et on a pris la moyenne arithmétique des résultats obtenus. Cette loi a été injectée par ISSAC <51> dans les autres modèles en vue de la détermination de la permittivité du mélange, après vérification des comportements des lois de Looyenga, Kraszewsky, Böttcher, Maxwell-Garnett<57>, potentiel cohérent<58> et Bruggeman-Hanai, pour des systèmes à inclusions diélectriques et conductrices.

##### - Paramètres du modèle Greffe Multicouches

Les valeurs initiales du paramètre  $R/a$  qui varie avec la fraction volumique, sont obtenues de la relation :

$$\frac{R}{a} = \frac{1}{\phi^{1/3}}$$

- la valeur de  $\Delta a/a$  a été fixée à 0,1

-  $\epsilon_D'$  et  $\epsilon_D''$  ont été calculées par la loi de Looyenga inversée

-  $\epsilon_2'$  et  $\epsilon_2''$  ont été pris comme les parties réelle et imaginaire respectivement de la permittivité complexe calculée comme la moyenne arithmétique entre la permittivité de l'inclusion et celle de l'hôte.

##### - Paramètres du Modèle de McLachlan

Pour ce modèle les estimations initiales pour  $\epsilon_D^*$  ont été obtenues aussi par inversion de la loi de Looyenga. L'exposant  $t$  prend la valeur de 2 et la fraction

critique  $\phi_{CC}$  de 0,1 (valeurs approximatives de l'exposant universel et du seuil de percolation théoriques).

Ces données initiales ont permis une convergence sur des résultats cohérents pour les systèmes analysés.

#### - Regression Quadratique

Pour la regression quadratique qui permet la détermination du facteur de pertes d'un solide à partir des facteur de pertes du même matériau sous la forme de poudre, on a admis la valeur initiale de 1 pour les deux variables optimisées.

La conductivité initiale a été prise comme 0,5, pour les cas de correction du modèle de Debye due aux effets de la conductivité. L'exposant  $h$  du modèle "Arc Cole et Cole" est initialement égal à 0 et  $\alpha$ , l'exposant de Cole et Davidson à 0,95.

#### - Relaxation

La relaxation diélectrique a pris comme valeurs initiales pour  $\epsilon_{\infty}$  la valeur de la fréquence plus élevée des données mesurées et pour  $\epsilon_s$  la valeur la plus basse. Le temps de relaxation initial est égal à 0,05.

#### Sous-programme BRUGDIR

Ce sous-programme contient les données nécessaires à l'algorithme CONLES pour résoudre le système de 2 équations algébriques non-linéaires.

Le nombre maximal d'itérations est fixé à 500 et le critère de tolérance adopté à 0,0001. Les valeurs initiales sont prises comme étant égales à 1 pour les variables calculées.

#### Sous-programme PROBL5

La fonction de ce sous-programme est d'introduire les paramètres nécessaires à l'algorithme CONLES pour résoudre le système d'équations.

#### IV.2.3 - Sous-programmes d'option

##### Sous-programme CALCUL

Ce module qui appelle le sous-programme DONNEE (qui fournit les paramètres des programmes d'optimisation et les estimations initiales des variables à optimiser) et FLEXI (sous-programme conducteur de FLEXIPLEX).

Ce sous-programme fait aussi l'impression des permittivités complexes mesurées et calculées par optimisation et des écarts entre les deux.

##### Sous-programme OPTIMULT

Ce sous-programme du module EMULC20.F appelle le module d'optimisation pour les modèles Greffe Multicouches, McLachlan et Böttcher.

##### Sous-programme DIREC

La fonction de DIREC est d'écrire sur l'écran la liste de modèles disponibles, saisir le choix de l'utilisateur et faire imprimer le nom du modèle choisi sur le fichier de sortie de résultats.

Selon le choix de l'utilisateur, il oriente l'exécution du programme vers le module d'inversion directe des lois de mélange ou vers le module d'optimisation.

#### IV.2.4 - Sous-programmes de traitement des résultats

##### Sous-programme CLASSIF

Ce sous-programme classe les modèles en ordre croissant des écarts moyens calculés sur l'ensemble de valeurs expérimentales de la permittivité complexe en fonction de la fraction volumique.

##### Sous-programme DEV

Le sous-programme DEV calcule les écarts entre les permittivités complexes calculées et mesurées. Il garde aussi les données pour le calcul de l'écart-type et de la variance, pour chaque modèle.



### Sous-programme DEBYE

Dans ce sous-programme, les paramètres obtenues par optimisation comme  $\varepsilon_\infty$ ,  $\varepsilon_s$  et  $\tau$  sont injectés dans les modèles de relaxation pour obtenir des points  $(\varepsilon'_E, \varepsilon''_E)$ , en vue d'une sortie graphique.

### Sous-programme INVERS

INVERS a comme fonction de calculer la moyenne entre les permittivités complexes calculées par inversion directe des lois de mélange, obtenues pour des fractions volumiques différentes.

## IV.2.5 - Sous-programmes d'écriture des résultats

Les modules suivants servent à identifier sur les fichiers de sortie les variables optimisées:

ECRIT => modèles de relaxation

ECRIT2 => modèle Greffe Multicouches

ECRIT3 => modèle de McLachlan

ECRIT4 => modèles à deux variables optimisées

## IV.2.6 - Sous-programmes contenant les méthodes numériques

Le sous-programme FLEXI introduit le code FLEXIPLEX d'optimisation des paramètres avec contraintes, qui est détaillé dans ANNEXE V.



## MODULES DIRECTEURS

### Module EMULC20

Données d' Entrée	Paramètres Calculés	Méthode	Sortie
$\epsilon_D^*$ , $\epsilon_C^*$ $\epsilon_{M\text{mesurée}}^* \times \phi_D$	$\epsilon_M^* \times \phi_D$ $\Delta (\%) \times \phi_D$ $\Delta_M (\%)$ classification	16 modèles	liste    ♦    ♦♦ graphique ♦    ♦♦

### Module GENER1

Données d' Entrée	Paramètres Calculés	Méthode	Sortie
$\epsilon_C^*$ $\epsilon_M^* \times \phi_D$	$\epsilon_D^*$	inversion directe 14 modèles	liste ♦    ♦♦
	$\Delta \epsilon_D^* \times \phi_D$	optimisation 16 modèles	liste ♦    ♦♦ graphique ♦    ♦♦
	$t_{ML}$ , $v_{CC}$	GEM optimisation	liste ♦    ♦♦
	R/a , $\Delta a/a$	MTC optimisation	liste ♦    ♦♦
$\rho_{\text{poudre}}$ , $\rho_{\text{solide}}$ $\epsilon_{M\text{mesurée}}^* \times \phi_D$	$\epsilon_{\text{solide}}^*$	extrapolation de densités	liste ♦    ♦♦
$\epsilon_{M\text{mesurée}}^* \times \phi_D$	$\epsilon_{\text{solide}}^*$	inversion directe 16 modèles	liste ♦    ♦♦
	$\epsilon_M^* \times \phi_D$	optimisation 16 modèles	liste ♦    ♦♦ graphique ♦    ♦♦

### Module GENREL

Données d' Entrée	Paramètres Calculés	Méthode	Sortie
$\epsilon_{M\text{mesurée}}^* \times \phi_D$	$\epsilon_M^* \times \phi_D$	Debye Debye corrigé par la conductivité Cole-Cole Cole-Davidson	liste ♦    ♦♦ graphique ♦    ♦♦

♦ => sortie écran

♦♦ => sortie imprimante

SOUS-PROGRAMMES		
Module	Fonction	Observations
Modules contenant les modèles		
FONCTION	introduire les équations des modèles dont les seuls paramètres à déterminer sont $\epsilon'_D$ et $\epsilon''_D$ .	appelé par Flexiplex pour les calculs par optimisation
PROBL4	introduire les modèles de la relaxation : Cole-Cole, Cole-Davidson, Debye et Debye corrigé par la conductivité	appelé par Flexiplex pour les calculs par optimisation
PROBL1	introduire le modèle MTC	appelé par Flexiplex pour les calculs par optimisation Contraintes : - variables optimisées $> 0$ - $R/a \vee \Rightarrow \phi_D \wedge$ - $\Delta a/a < 1$ - $\epsilon'_D > \epsilon'_C$ ; $\epsilon'_2 > \epsilon'_C$ - $\epsilon''_D > \epsilon''_2$
PROBL2	introduire le modèle GEM	appelé par Flexiplex pour les calculs par optimisation - $\Delta > 0$ (équation second degré) - variables optimisées $> 0$ - $v_C < 1$
PROBL3	extrapolation de densités	appelé par Flexiplex pour les calculs par optimisation
WIEN1 WIEN2 WAGNER HIGUCHI LAND1 LAND2 LOOYEN KRAJEV ONSAGER	équations pour calculer $\epsilon_M^*$ en connaissant $\epsilon_D^*$ , $\epsilon_C^*$ et $\phi_D$	pour les modèles de Higuchi et Lichtnecker- Röther $K = 1$
MODINV	inversion des 14 modèles de lois de mélange pour obtenir $\epsilon_D^*$	MTC et GEM ne sont pas inclus dans ce module
FUN	sous-programme de l'algorithme CONLES pour résoudre un système de 2 équations algébriques non-linéaires	utilisé pour le modèle de Bruggeman-Hanaï





# SOUS-PROGRAMMES

## Modules d'attribution des valeurs initiales pour l'optimisation

Module	Variable	Valeurs initiales attribuées
DONNEE	Permittivité de l'inclusion $\epsilon_D^*$	$\epsilon_D^*$ initiale calculée par le modèle de Looyenga $R/a = 1/\phi^3$ $\Delta a/a = 0,1$
	Paramètres du modèle MTC	$\epsilon_2', \epsilon_2'' \Rightarrow$ moyennes entre les permittivités de l'inclusion et celle de la hôte
	Paramètres du modèle GEM	$t_{ML} = 2$ ; $v_C = 0,1$
	$\epsilon_D''$ par extrapolation de densités	$A = B = 1$
	Relaxation : $\epsilon_s$ , $\epsilon_\infty$ , $\tau$ , $\sigma$ , $h$ , $\alpha$	$\epsilon_s \Rightarrow \epsilon$ correspondante à la fréquence plus basse $\epsilon_\infty \Rightarrow \epsilon$ correspondante à la fréquence plus élevée $\tau = 0,05$ $h = 0$ $\sigma = 0,5$ $\alpha = 0,95$
BRUGDIR PROBL5	paramètres de CONLES	nombre maximal d'iterations = 500 tolérance = 0,0001

# V- confrontation théorie - expérience

---

## V- 1 - Emulsions

Le comportement diélectrique des émulsions est intermédiaire entre celui des systèmes continu-continu (par exemple, un matériau poreux imbibé d'un liquide) et des systèmes dispersé-dispersé (par exemple, un mélange de deux liquides apolaires miscibles).

La définition employée pour les émulsions englobe des systèmes très différents qui peuvent être distingués par le diamètre moyen des micelles.

On a ainsi, par grosseur décroissante:

- des suspensions ( $10^{-1}$  mm)
- des émulsions proprement dites ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  mm)
- des microémulsions ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  mm)
- des phases colloïdales ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  mm),

ces deux dernières étant naturellement stables.

La théorie de la permittivité de tous ces systèmes est cependant unique car les résultats théoriques obtenus ne dépendent jamais de la taille des micelles, si cette taille reste grande par rapport aux dimensions moléculaires.

### V.1.1 - Permittivité statique des émulsions

Les mesures quasistatiques sur des émulsions, c'est à dire, effectuées à des fréquences comprises entre quelques KHz et quelques MHz, portent sur des grandeurs étroitement liées entre elles: la permittivité diélectrique et la conductivité électrique. Ces mesures sont complémentaires car elles reflètent deux mécanismes obéissant formellement aux mêmes lois.

Pour la vérification de la permittivité statique des émulsions, les données du Tableau V-1-1 dont les permittivités mesurées en fonction de la fraction volumique se trouvent en Annexe II, ont été analysées par les lois de mélange suivantes:

- Modèle de Wagner
- Modèle de Higuchi
- Modèle de Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations (théorie rigoureuse)
- Modèle de Clausius-Mossotti
- Modèle de Onsager
- Modèle de Lichtnecker-Rother I
- Modèle de Lichtnecker-Rother II
- Modèle de Landau-Lifshitz (théorie du type général)
- Modèles de Wiener
- Modèle de Kraszewski
- Modèle de Looyenga
- Modèle de Greffe Multicouches
- Modèle de McLachlan
- Modèle de Bruggeman-Hanai
- Modèle de Böttcher

Pour chaque mélange étudiée, ces modèles seront comparées, en vue, à chaque fois, de sélectionner le plus performant. Les mélanges de référence étudiées ( cas canoniques ), dans le domaine de fréquence quasi-statiques, sont données par le tableau suivant :



Tableau V-1-1 : Caractéristiques des Echantillons Analysées

Echantillon	Caractéristiques	$\epsilon_D$	$\epsilon_C$	$\epsilon_D / \epsilon_C$	$\gamma$
MIXT1	billes de verre dans le $\text{CCl}_4$	4,594	2,228	2,061	1,0
MIXT3	chlorure d'ammonium dans le $\text{CCl}_4$	6,84	2,23	3,067	
MIXT4	nitrobenzène dans l'eau	35,15	78,0	0,451	
MIXT5	particules minérales dans l'eau	4,6	61,7	0,075	0,098
MIXT6	lamelles de verre dans le $\text{CCl}_4$	7,248	2,228	3,253	
MIXT7	lamelles de verre dans le nitrobenzène	7,248	34,69	0,209	
MIXT8	batonnets de verre dans le $\text{CCl}_4$	7,034	2,228	3,155	8,0

$\epsilon_D \Rightarrow$  permittivité relative au vide de la phase dispersée

$\epsilon_C \Rightarrow$  permittivité relative au vide de la phase continue

$\gamma \Rightarrow$  si les 3 dimensions dans l'espace cartésien sont nommées a , b , c  
alors pour les sphéroïdes  $b = c$  et  $\gamma$  est égal à  $a / b$

Les Tableaux V-1-3 à V-1-8 donnent les résultats obtenus par les modèles ci-dessus, en connaissant les permittivités statiques des deux phases, en vue de la vérification des modèles les mieux adaptés à chaque type de systèmes. Les résultats obtenus pour les 5 modèles qui ont présenté les plus faibles erreurs pour chaque système sont présentés sur les Figures 5-1-1 à 5-1-6.

Dans les prochaines sections de ce chapitre, tous les 16 modèles sont considérés pour les analyses, y compris ceux présentant des erreurs moyennes très importantes. Dans les prochains chapitres, les modèles seront triés et seulement ceux qui sont les mieux adaptés à chaque type de système seront retenus.

Les Figures 5-1-7 à 5-1-10 et les Tableaux V-1-9 à V-1-12 présentent les données et les résultats obtenus en adoptant la même procédure pour quelques systèmes (Annexe II) eau-huile <1,11>, dont la fraction volumique de la transition de percolation est connue. Les analyses ont été effectuées en prenant en compte l'inversion de phases qui accompagne la percolation.

Les systèmes des Tableaux V-1-1, ainsi que les émulsions eau-huile ont aussi été analysés en considérant que la permittivité de la phase dispersée n'est pas connue. Dans ce cas, le programme peut les calculer soit par inversion directe des équations qui décrivent les modèles, soit par optimisation. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau V-1-14.

Pour tous les tableaux, la terminologie suivante a été adoptée:

$\epsilon_M$  => permittivité quasi-statique du mélange, relative au vide

$\Delta(\%)$  => erreur relative entre la permittivité calculée et la permittivité mesurée

$\Delta_M(\%)$  => moyenne des erreurs sur toutes les fractions volumiques de chaque système

Les valeurs obtenues pour les paramètres du modèle de McLachlan sont présentées sur le Tableau V-1-13.

Tous ces résultats seront analysés dans les sections qui suivent.

Tableau V-1-3 : MIXT1 : Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>												$\epsilon_C = 2.228$ $\epsilon_D = 4.594$	
fraction volumique	Experimental	MTC		GEM		Looyenga		Bottcher		Higuchi		Bruggeman-Hanai	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.05	2.32	2.32	0.17	2.32	0.00	2.32	0.15	2.32	0.00	2.32	0.25	2.32	0.01
0.10	2.41	2.41	0.05	2.41	0.03	2.42	0.18	2.41	0.05	2.42	0.35	2.41	0.10
0.15	2.51	2.51	0.02	2.51	0.09	2.51	0.11	2.51	0.17	2.52	0.33	2.50	0.27
0.20	2.61	2.61	0.01	2.61	0.04	2.61	0.07	2.61	0.22	2.62	0.32	2.60	0.38
0.25	2.71	2.71	0.00	2.72	0.10	2.72	0.06	2.71	0.22	2.72	0.31	2.70	0.45
0.30	2.82	2.82	0.01	2.83	0.15	2.82	0.11	2.81	0.35	2.83	0.14	2.81	0.65
0.35	2.95	2.95	0.02	2.95	0.13	2.93	0.68	2.92	0.86	2.94	0.45	2.91	1.24
$\Delta_M$ (%)		0.04		0.08		0.19		0.26		0.31		0.44	

Tableau V-1-4 : MIXT3 : Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>												$\epsilon_C = 2.23$ $\epsilon_D = 6.84$	
fraction volumique	Experimental	Higuchi		GEM		Looyenga		Kraszewski		MTC		Bruggeman-Hanai	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.05	2.39	2.39	0.17	2.39	0.04	2.38	0.29	2.40	0.37	2.39	0.00	2.37	0.90
0.10	2.56	2.57	0.21	2.56	0.13	2.54	0.59	2.58	0.62	2.56	0.00	2.52	1.68
0.20	2.92	2.92	0.11	2.91	0.24	2.89	1.00	2.95	0.98	2.92	0.01	2.84	2.75
0.30	3.31	3.30	0.18	3.30	0.37	3.27	1.32	3.35	1.12	3.31	0.01	3.20	3.37
0.40	3.71	3.71	0.01	3.71	0.03	3.67	0.99	3.77	1.63	3.71	0.01	3.59	3.11
0.50	4.13	4.14	0.32	4.15	0.59	4.11	0.42	4.22	2.15	4.13	0.00	4.03	2.41
$\Delta_M$ (%)		0.17		0.23		0.77		1.14		0.05		2.37	

Tableau V-1-5 : MIXT4 : Nitrobenzène dans l'eau												$\epsilon_C = 78.0$ $\epsilon_D = 35.15$		$\sigma_C = 7.286 \times 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{cm}$ $\sigma_D = 0.6249 \times 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{cm}$		à 20°C	
fraction volumique	Experimental	MTC		GEM		Higuchi		Bruggeman- Hanai		Looyenga		Onsager					
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)				
0.50	54.00	54.00	0.00	53.93	0.13	53.87	0.24	54.12	0.22	53.76	0.44	54.42	0.77				
0.60	49.70	49.70	0.00	49.80	0.20	49.76	0.12	49.92	0.45	49.61	0.17	50.26	1.12				
0.70	45.90	45.90	0.01	45.91	0.01	45.84	0.13	45.92	0.05	45.68	0.47	46.26	0.79				
0.80	42.30	42.28	0.05	42.25	0.12	42.11	0.45	42.13	0.40	41.97	0.79	42.42	0.28				
0.95	37.20	37.20	0.00	37.21	0.03	36.83	0.99	36.82	1.02	36.78	1.13	36.92	0.76				
$\Delta_M$ (%)		0.01		0.10		0.39		0.43		0.60		0.74					

Tableau V-1-6 : MIXT5 : Particules minérales dans l'eau												$\epsilon_C = 61.7$ $\epsilon_D = 4.6$	
fraction volumique	Experimental	MTC		Kraszewski		GEM		Bottcher		Higuchi		Bruggeman- Hanai	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.06	56.20	56.32	0.21	56.44	0.42	56.48	0.49	56.76	1.00	55.80	0.71	56.82	1.10
0.09	54.20	54.13	0.14	54.31	0.20	54.36	0.30	54.71	0.95	53.50	1.29	54.83	1.16
0.15	48.80	48.80	0.00	48.98	0.36	49.04	0.49	49.42	1.28	47.90	1.84	49.79	2.02
0.20	45.00	44.99	0.01	45.06	0.14	45.12	0.25	45.40	0.88	43.94	2.35	46.03	2.29
0.26	40.50	40.50	0.01	40.58	0.20	40.61	0.27	40.62	0.31	39.54	2.37	41.67	2.90
0.30	37.50	37.53	0.08	37.72	0.59	37.73	0.60	37.49	0.03	36.79	1.89	38.86	3.63
0.35	34.30	34.31	0.03	34.30	0.01	34.26	0.12	33.64	1.92	33.55	2.18	35.46	3.37
0.42	30.00	30.00	0.01	29.78	0.75	29.67	1.09	28.42	5.27	29.35	2.18	30.90	3.00
$\Delta_M$ (%)		0.06		0.33		0.45		1.46		1.85		2.43	

Tableau V-1-7 : <b>MIXT6 : Lamelles de verre dans le CCl<sub>4</sub></b>												$\epsilon_C = 2.228$ $\epsilon_D = 7.248$	
fraction volumique	Experimental	MTC		Higuchi		GEM		Bottcher		Kraszewski		Looyenga	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.05	2.42	2.42	0.02	2.41	0.56	2.40	0.77	2.41	0.39	2.39	1.12	2.38	1.77
0.10	2.60	2.60	0.02	2.59	0.38	2.58	0.68	2.60	0.02	2.57	1.32	2.54	2.38
0.15	2.79	2.79	0.00	2.78	0.36	2.77	0.67	2.80	0.27	2.75	1.55	2.71	2.82
0.20	2.99	2.99	0.01	2.98	0.48	2.97	0.74	3.00	0.39	2.94	1.81	2.90	3.11
0.25	3.18	3.18	0.02	3.18	0.08	3.17	0.24	3.21	1.04	3.13	1.45	3.10	2.67
0.30	3.38	3.38	0.02	3.39	0.18	3.38	0.14	3.43	1.53	3.34	1.18	3.31	2.20
0.35	3.58	3.58	0.02	3.60	0.61	3.61	0.71	3.66	2.17	3.56	0.68	3.53	1.45
0.40	3.80	3.80	0.01	3.83	0.66	3.83	0.90	3.89	2.39	3.78	0.52	3.76	1.00
$\Delta_M$ (%)		0.021		0.41		0.61		1.03		1.20		2.18	

Tableau V-1-8 : <b>MIXT7 : Lamelles de verre dans le nitrobenzène</b>												$\epsilon_C = 34.69$ $\epsilon_D = 7.248$	
fraction volumique	Experimental	MTC		GEM		Looyenga		Landau-Lifshitz I		Higuchi		Bottcher	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.05	32.23	32.23	0.01	32.53	0.92	32.62	1.20	32.83	1.85	32.61	1.18	32.84	1.88
0.10	30.10	30.09	0.02	30.45	1.16	30.63	1.75	30.96	2.87	30.64	1.80	31.00	3.00
0.20	26.30	26.30	0.00	26.56	0.98	26.90	2.27	27.24	3.56	27.00	2.65	27.42	4.25
0.30	23.00	23.00	0.00	23.01	0.04	23.48	2.09	23.51	2.21	23.70	3.06	23.96	4.19
0.40	20.00	20.00	0.00	19.80	0.99	20.37	1.84	19.78	1.09	20.71	3.55	20.68	3.40
$\Delta_M$ (%)		0.01		0.82		1.83		2.32		2.45		3.34	

Tableau V-1-9 : Eau dans terpène														$\epsilon_C = 2.6$ $\epsilon_D = 80.0$	
fraction volumique d'eau	Expérimenta	MTC		GEM		Lichtnecker- Rother I		Bruggeman- Hanai		Wagner		Böttcher		Looyenga	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.11	3.60	3.60	0.04	3.72	3.24	3.89	8.10	3.65	1.36	3.56	1.14	3.77	4.81	5.02	39.53
0.22	5.70	5.70	0.02	5.28	7.35	5.67	0.50	5.12	10.16	4.67	18.07	6.02	5.67	8.46	48.48
0.32	9.20	9.19	0.07	7.51	18.33	7.99	13.17	7.14	22.44	5.95	35.30	10.34	12.37	12.71	38.13
0.42	10.90	10.90	0.02	10.59	2.86	11.25	3.22	10.16	6.79	7.61	30.18	17.80	63.29	18.18	66.76
0.52	13.20	13.19	0.04	15.03	13.84	15.85	20.04	14.73	11.57	9.84	25.46	27.52	108.52	25.03	89.59
0.62	20.00	20.03	0.13	21.25	6.25	22.32	11.59	21.54	7.70	13.00	35.02	38.30	91.52	33.41	67.05
0.72	28.10	28.12	0.06	29.72	5.75	31.43	11.86	31.46	11.94	17.81	36.63	49.56	76.35	43.48	54.74
0.82	42.10	42.05	0.13	41.51	7.76	44.27	5.15	45.30	7.60	26.05	38.13	61.04	44.99	55.40	31.60
$\Delta_M$ (%)		0.06		8.17		9.20		9.95		27.49		50.94		54.49	
POINT D'INVERSION DE PHASES : 85 % (fraction volumique d'eau)														$\epsilon_C = 80.0$ $\epsilon_D = 2.6$	
Terpène dans l'eau															
fraction volumique d'eau	Expérimental	MTC		GEM		Lichtnecker- Rother I		Bruggeman- Hanai		Wagner		Böttcher		Looyenga	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.86	66.30	66.33	0.04	66.66	0.83	50.94	23.16	66.30	0.00	66.73	8.66	60.46	0.77	60.86	8.21
0.91	72.00	71.89	0.16	71.40	0.54	59.84	16.89	71.49	0.71	71.68	0.44	71.25	1.04	67.54	6.20
$\Delta_M$ (%)		0.10		0.69		20.03		0.36		4.55		0.91		7.21	

Tableau V-1-10 : Eau dans huile de transformateur													
fraction volumique	Expérimental	MTC		Bruggeman-Hanai		GEM		Lichtnecker-Rother I		Clausius-Mossotti		Landau-Lifshitz I	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.11	3.20	3.20	0.00	3.55	10.81	3.48	8.80	3.79	18.36	3.46	8.11	3.37	5.44
0.22	4.90	4.90	0.04	4.93	0.68	4.72	3.74	5.48	11.82	4.51	7.97	4.13	15.63
0.32	6.80	6.80	0.04	7.00	2.93	6.47	4.88	7.87	15.77	5.82	14.39	4.88	28.24
0.42	8.90	8.91	0.08	10.03	12.65	8.92	0.23	11.16	25.34	7.47	16.10	5.60	37.11
0.52	13.50	13.52	0.13	14.69	8.82	12.57	6.87	15.86	17.50	9.72	28.02	6.32	53.17
0.62	20.60	20.59	0.07	21.57	4.69	17.93	12.96	22.40	8.74	12.86	37.56	7.03	65.86
0.72	30.50	30.53	0.09	31.14	2.08	25.66	15.88	31.20	2.29	17.45	42.79	7.71	74.71
$\Delta_M$ (%)		0.06		6.09		7.62		14.26		22.13		40.02	
Tableau V-1-11 : Eau dans kerosene $\epsilon_C = 2.4$ $\epsilon_D = 80.0$													
fraction volumique d'eau	Expérimental	MTC		GEM		Lichtnecker-Rother I		Looyenga		Bruggeman-Hanai		Böttcher	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.11	5.30	5.28	0.29	3.98	24.92	3.53	33.46	4.63	12.68	3.28	38.09	3.40	35.94
0.22	6.50	6.51	0.09	6.29	3.29	5.15	20.83	7.86	20.89	4.58	29.51	5.40	16.88
0.32	9.20	9.21	0.15	9.53	3.63	7.46	18.96	12.23	32.88	6.53	28.99	9.78	6.35
0.42	13.50	13.55	0.37	13.87	2.71	10.65	21.10	17.72	31.28	9.42	30.23	17.43	29.12
0.52	18.00	18.04	0.23	19.78	9.90	15.27	15.17	24.74	37.44	13.92	22.64	27.54	52.99
0.62	26.40	26.70	1.14	27.48	4.09	21.74	17.67	33.21	25.80	20.66	21.74	38.46	45.70
0.72	42.80	42.64	0.38	37.06	13.41	30.51	28.72	42.98	0.43	30.17	29.50	49.36	15.33
$\Delta_M$ (%)		0.38		8.85		22.27		23.06		28.67		28.90	
POINT D'INVERSION DE PHASES : 81.5 % (fraction volumique d'eau)													

$\epsilon_C = 80.0$ $\epsilon_D = 2.0$		Tableau V-1-12 : <b>Système huile dans saumure</b>										$\sigma_{\text{saumure}} = 10 \text{ s m}^{-1}$ $\sigma_{\text{huile}} = 10 \text{ s m}^{-1}$ à 25 °C			
fraction volumique de la saumure	Expérimental	MTC		GEM		Lichtnecker- Rother II		Higuchi		Kraszewski		Wagner		Bruggeman- Hanai	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.1189	12.30	12.31	0.05	11.70	4.89	11.27	8.34	7.10	42.27	5.33	56.63	2.74	77.69	2.83	76.98
0.1214	14.80	14.79	0.06	17.60	18.94	11.47	22.51	7.21	51.25	5.42	63.37	2.76	81.34	2.85	80.72
0.1241	21.70	21.71	0.04	20.85	3.90	11.68	46.18	7.34	66.18	5.52	74.58	2.78	87.18	2.88	86.74
0.1272	31.10	31.09	0.05	23.41	24.73	11.92	61.67	7.48	75.95	5.63	81.91	2.80	90.99	2.90	90.66
$\Delta_M$ (%)		0.05		13.12		34.68		58.91		69.12		84.28		83.78	
POINT D'INVERSION DE PHASES : 13 % (fraction volumique de la saumure)															
$\epsilon_C = 2.0$ $\epsilon_D = 80.0$		<b>Système saumure dans huile</b>										$\sigma_{\text{saumure}} = 10 \text{ s m}^{-1}$ $\sigma_{\text{huile}} = 10 \text{ s m}^{-1}$			
fraction volumique de la saumure	Expérimental	MTC		GEM		Lichtnecker- Rother II		Higuchi		Kraszewski		Wagner		Bruggeman- Hanai	
		$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)	$\epsilon_M$	$\Delta$ (%)
0.1307	44.00	20.23	54.03	3.23	92.67	12.19	72.28	7.64	82.63	5.75	86.93	9.19	79.12	6.39	85.48
0.1326	42.80	20.22	52.75	3.24	92.43	12.34	71.16	7.73	81.94	5.82	86.40	9.30	78.28	6.47	84.87
0.1347	39.50	20.16	40.95	3.25	91.76	12.51	68.34	7.83	80.19	5.90	85.07	9.42	76.16	6.57	83.38
0.1368	33.00	20.09	39.11	3.27	90.10	12.67	61.60	7.92	75.99	5.97	81.89	9.54	71.10	6.66	79.82
0.1392	29.00	20.09	30.72	3.28	88.68	12.86	55.66	8.03	72.30	6.06	79.09	9.68	66.63	6.77	76.67
0.1444	21.50	20.07	6.67	3.32	84.56	13.26	38.31	8.28	81.50	6.26	70.89	9.98	53.60	7.00	67.44
0.1504	15.75	19.95	26.67	3.36	78.66	13.73	12.82	8.56	45.67	6.49	58.42	10.33	34.44	7.28	53.81
0.1576	10.40	19.96	91.91	3.41	67.18	14.29	37.43	8.90	14.45	6.76	34.95	10.75	3.32	7.61	26.81
$\Delta_M$ (%)		48.85		85.76		52.2		66.83		72.96		57.83		69.79	



Tableau V-1-13 : Paramètres du modèle de McLachlan obtenus pour plusieurs systèmes

Paramètre Système	$\varepsilon_d$ (1)	t	$v_c$	N	$\chi^2$
billes de verre ds $\text{CCl}_4$	5,037 (4,594)	1,025	0,577	0,332	0,350e-4
chlorure d'ammonium dans le $\text{CCl}_4$	6,313 (6,84)	0,987	0,179	0,199	0,112e-5
nitrobenzène dans l'eau	35,650 (35,15)	1,423	0,292	0,205	0,722e-5
particules minérales dans l'eau	4,445 (4,6)	1,949	0,210	0,108	0,975e-4
lamelles de verre dans le $\text{CCl}_4$	6,398 (7,248)	1,221	0,0198	0,016	0,82e-3
lamelles de verre ds le nitrobenzène	7,037 (7,248)	2,779	0,0205	0,008	0,419e-3
Eau dans terpène	101,02 (82,0)	5,000	0,790	0,158	0,616e-3
Terpène dans l'eau	2,169 (2,6)	1,052	0,155	0,147	0,974e-4
Eau dans kérosène	81,5 (82,0)	5,0	0,053	0,0106	0,889e-1
Eau dans huile de transformateur	101,6 (82,0)	3,734	0,83	0,222	0,319e-1
Saumure dans huile (2)	65,44 / 65,26 (~80)	0,696/0,643	0,016/0,016	0,023/0,025	0,368/1,778

(1) Les valeurs entre parenthèses représentent la permittivité de la phase dispersée mesurée.

(2) Les deux résultats pour chaque paramètre représentent les valeurs mesurées avant et après la transition de percolation.

Tableau V-1-14 : Permittivité de la phase dispersée pour plusieurs systèmes obtenues par optimisation (1)

Modèle \ Système	MIXT1	MIXT3	MIXT4	MIXT5	MIXT6	MIXT7
Expérimental	4,594	6,84	35,15	4,6	7,248	7,248
Wagner	4,745	7,75	35,01	35,63	8,62	3,98
Higuchi	4,578	6,83	35,36	56,90	7,22	6,08
Landau-Lifshitz I	5,032	10,38	40,59	67,37	11,31	6,86
Clausius-Mossotti	4,746	7,75	35,01	35,58	8,62	3,98
Onsager	4,746	7,75	35,01	35,46	8,62	3,98
Lichtnecker-Rother I	4,931	7,94	36,33	11,66	8,88	8,74
Lichtnecker-Rother II	4,204	5,90	33,48	-	6,08	-
Landau-Lifshitz II	4,728	7,045	35,79	2,28	7,78	4,73
Wiener ( couches parallèles )	7,692	76,51	38,32	19,37	-	6,57
Wiener ( Couches perpendiculaires)	4,204	5,90	33,48	-	6,08	12,71
Looyenga	4,440	6,97	35,49	7,39	7,47	-
Kraszewski	4,490	6,63	35,03	4,60	7,01	5,16
MTC	4,689	6,82	35,61	7,31	7,17	
GEM	5,037	6,31	35,65	4,45	7,24	7,04
Bruggeman-I Ianaï	4,700	7,35	35,29	2,84	8,08	4,90
Böttcher	4,655	7,05	35,60	5,41	7,68	5,86

(1) Les valeurs qui manquent signifient que a permittivité calculée a été négative.

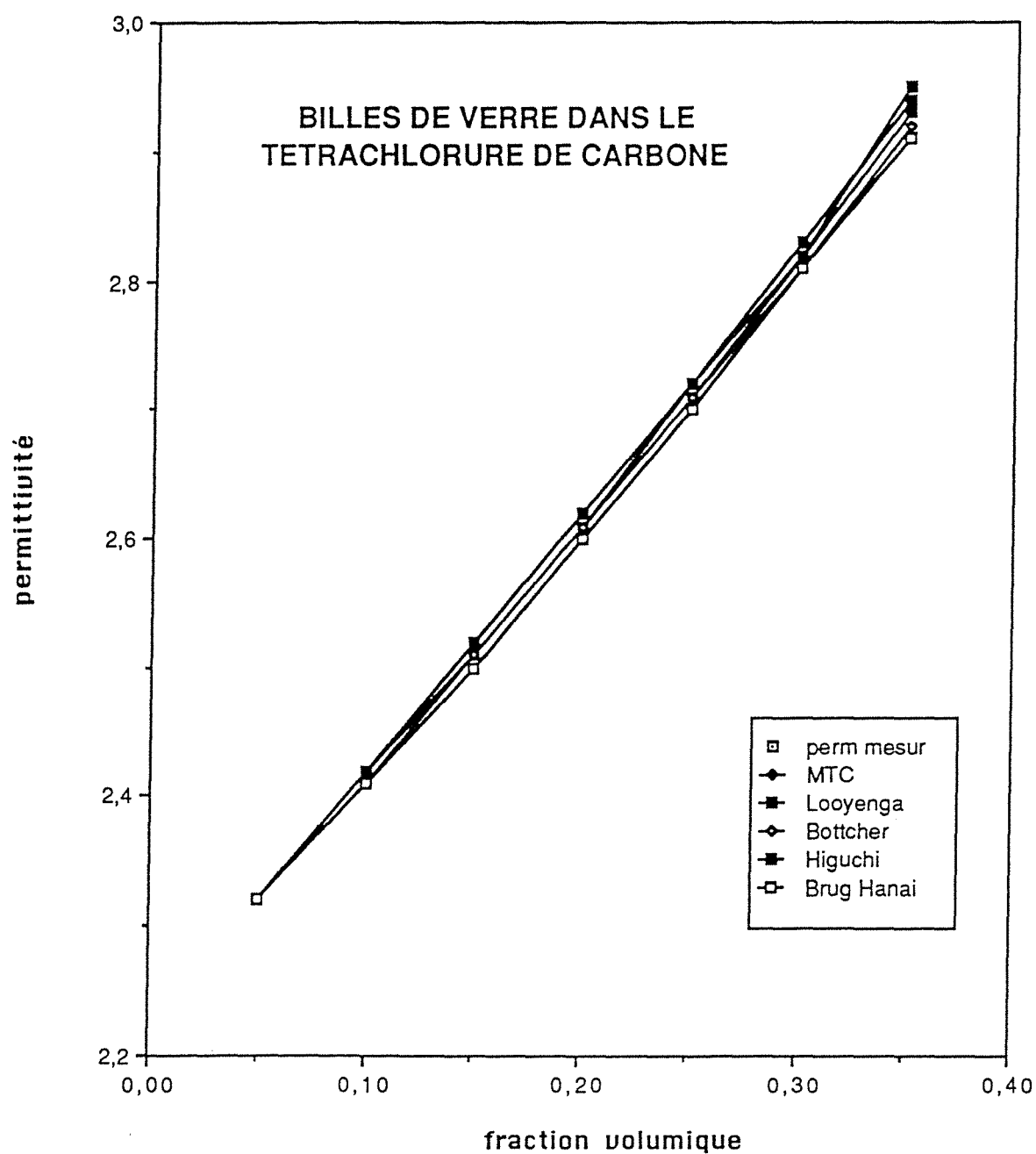


FIGURE 5-1-1 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles MTC, Higuchi, Böttcher, Looyenga et Bruggeman-Hanai en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée

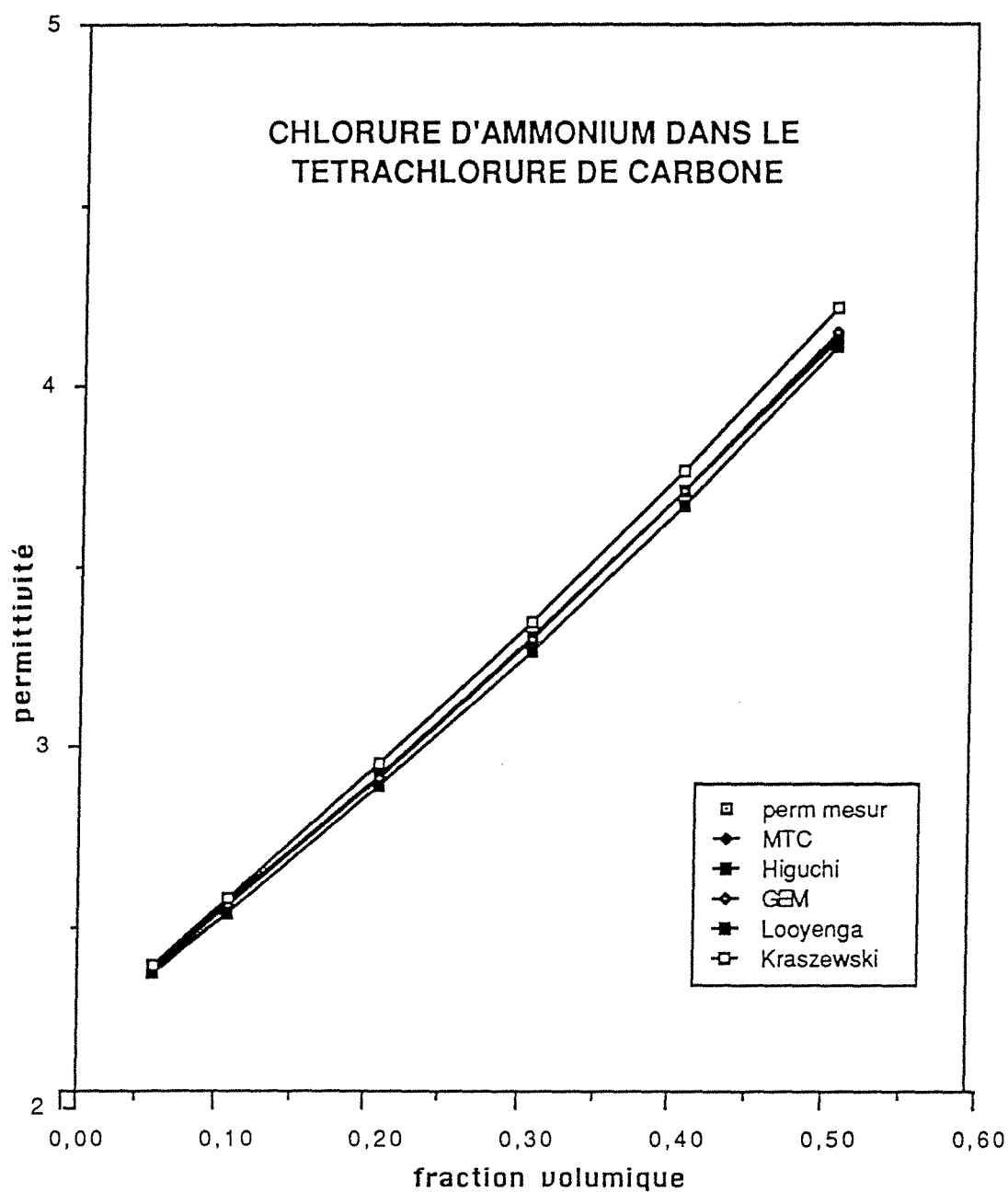


FIGURE 5-1-2 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles

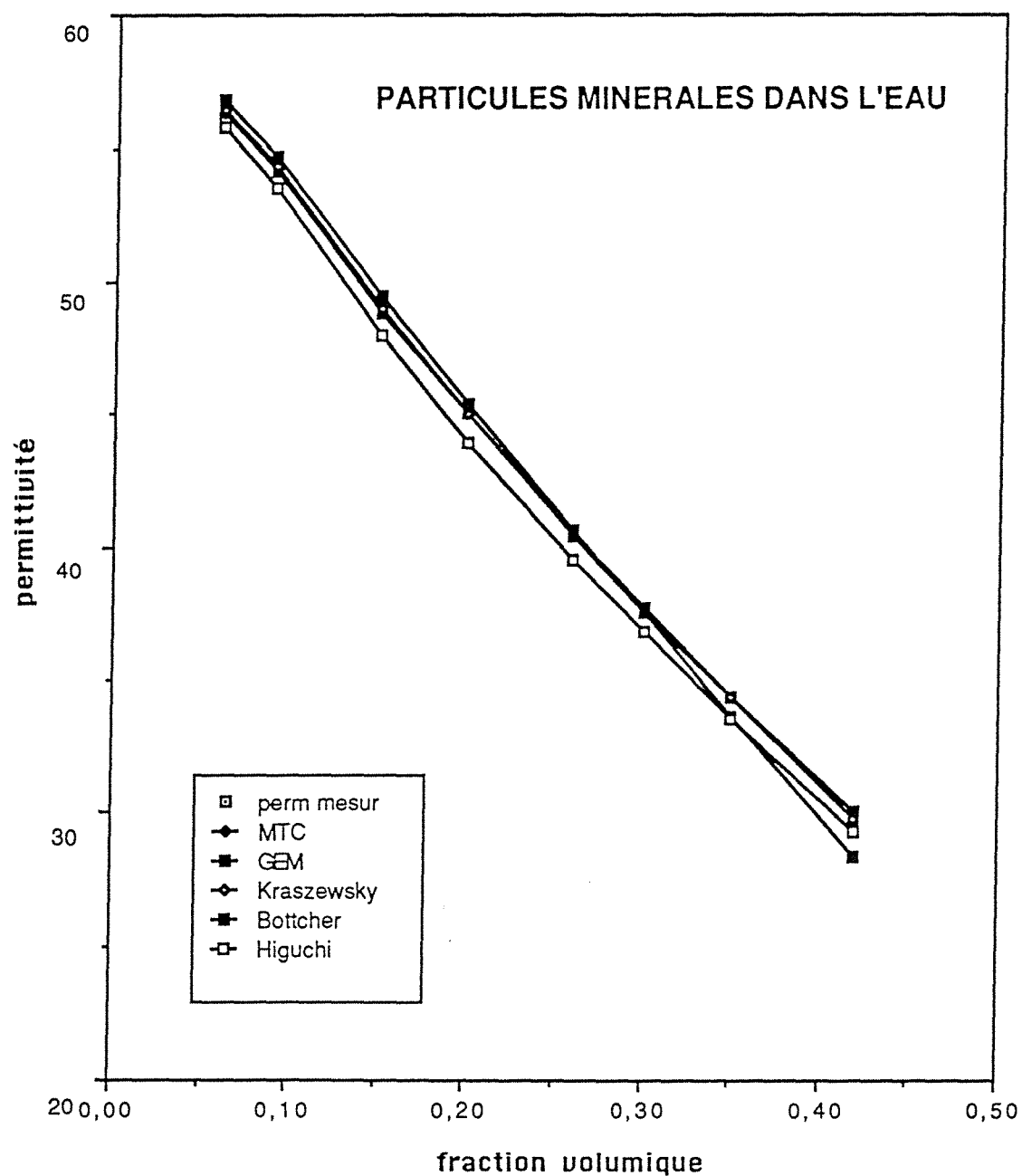


FIGURE 5-1-3 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles MTC, GEM, Kraszewski, Böttcher et Higuchi en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée

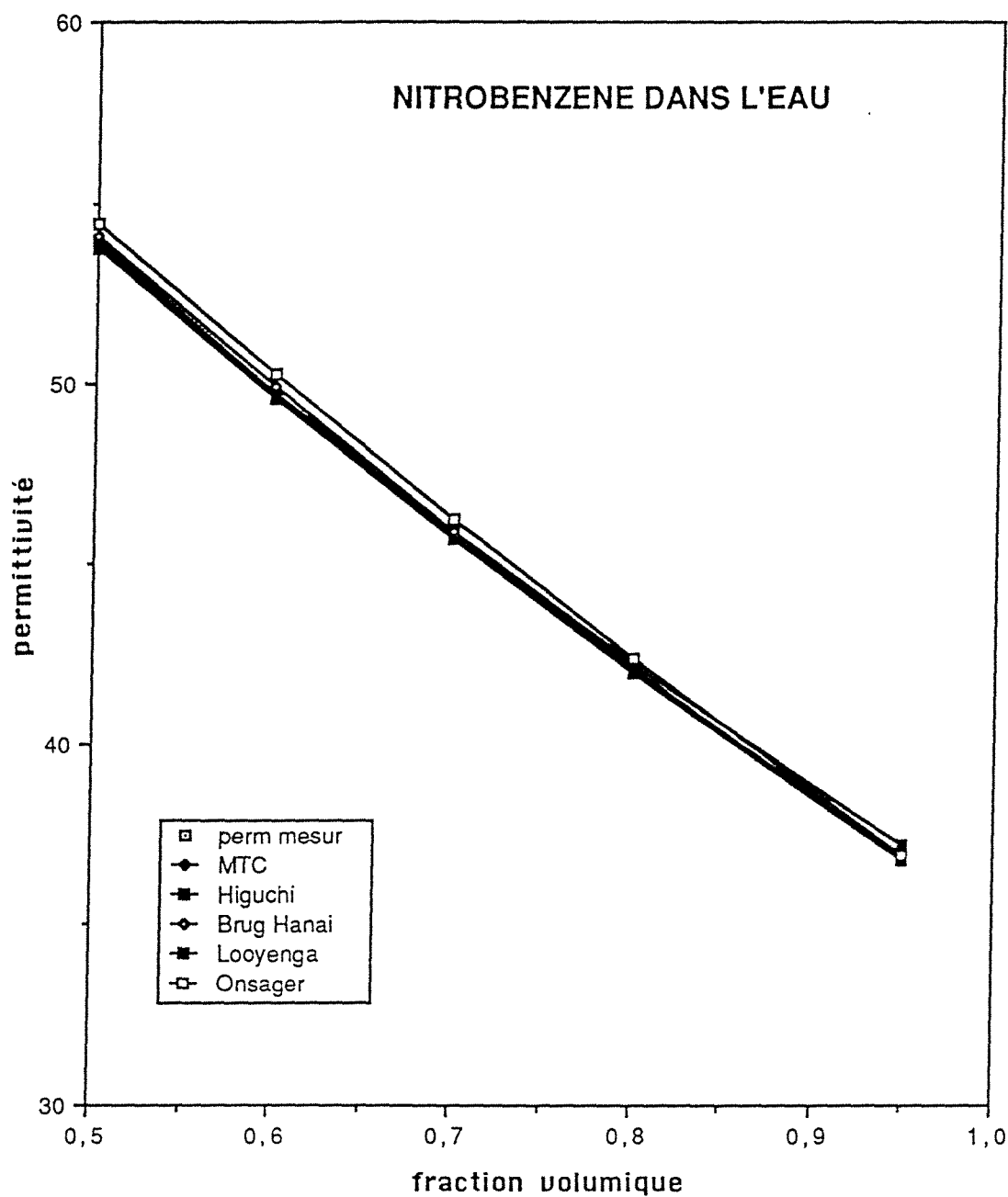


FIGURE 5-1-4 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles MTC, Higuchi, Bruggeman-Hanai, Looyenga et Kraszewski en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée

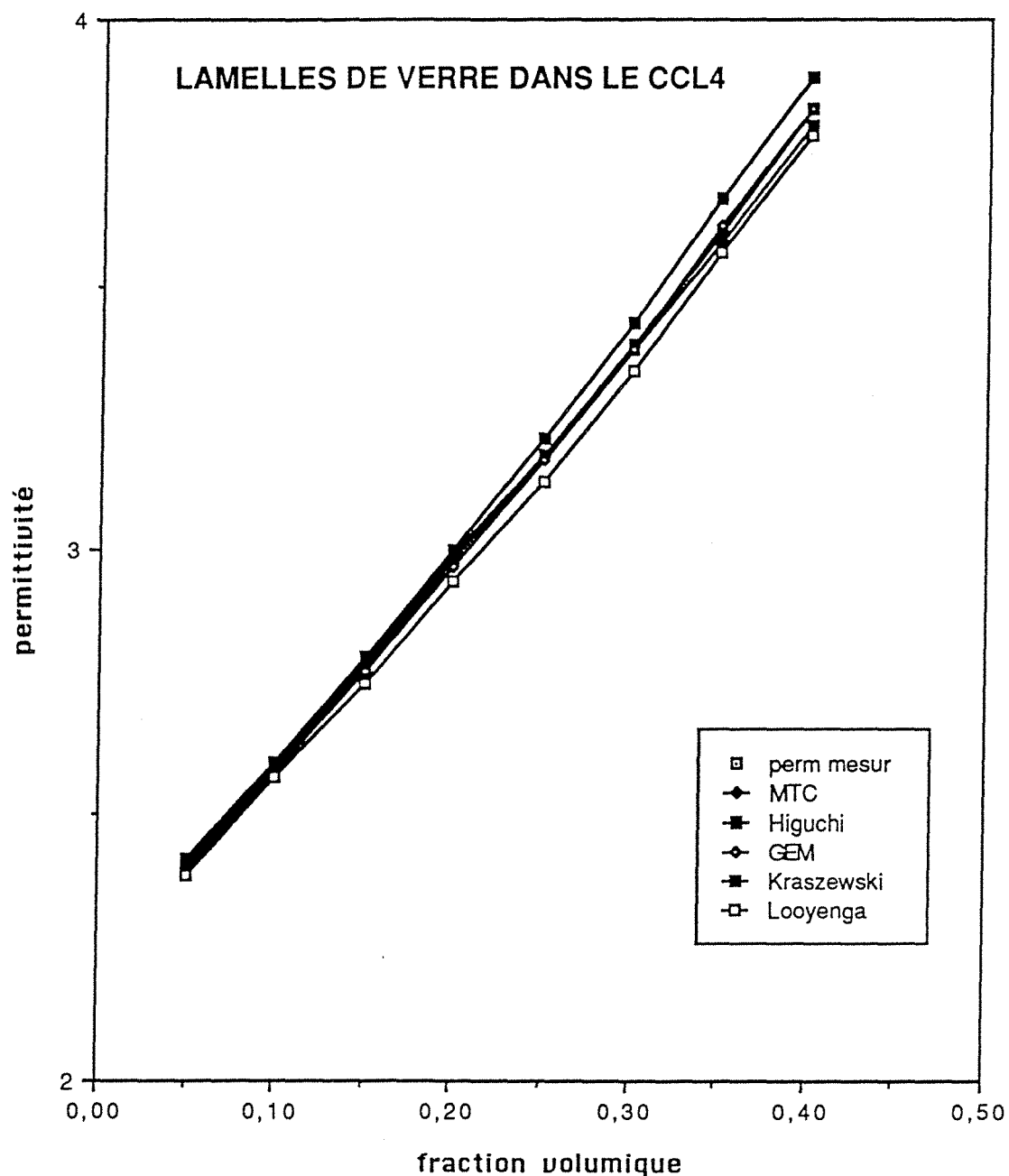


FIGURE 5-1-5 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles MTC, Higuchi, GEM, Looyenga et Kraszewski en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée

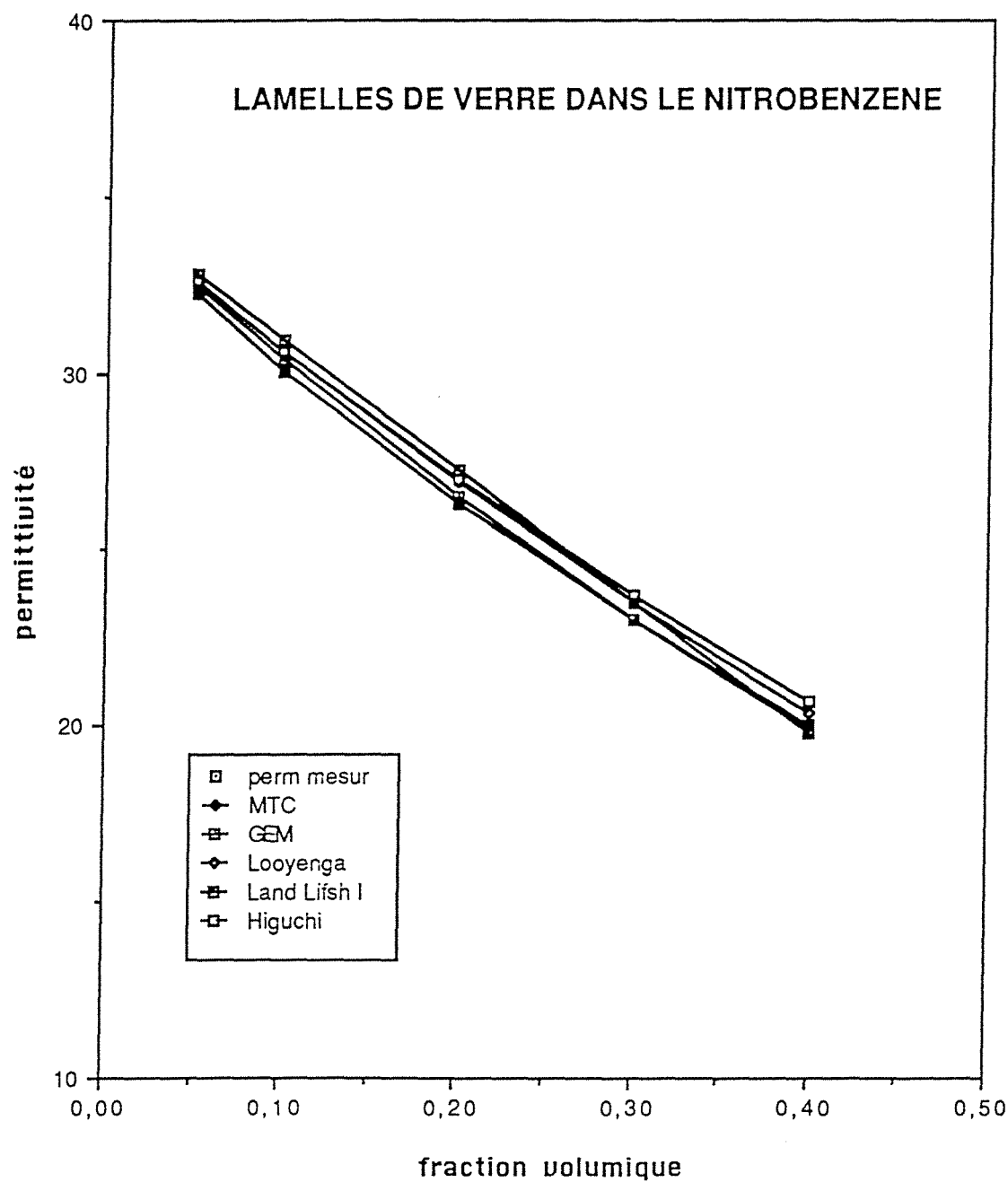


FIGURE 5-1-6 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles MTC, Higuchi, GEM, Looyenga et Landau-Lifshitz I en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée



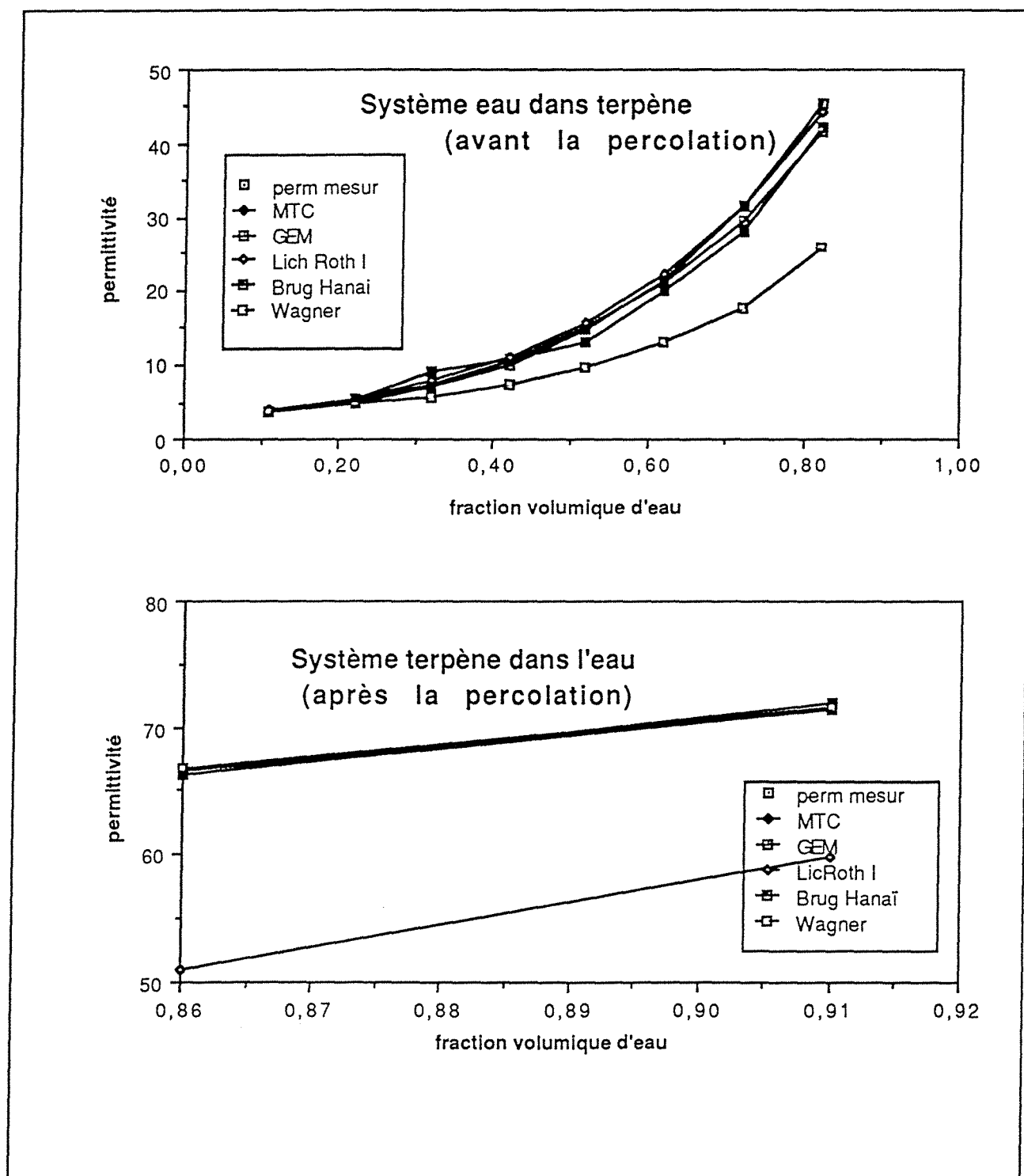


Figure 5-1-7 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles MTC, GEM, Lichtnecker-Rother I, Bruggeman-Hanai, et Wagner en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée

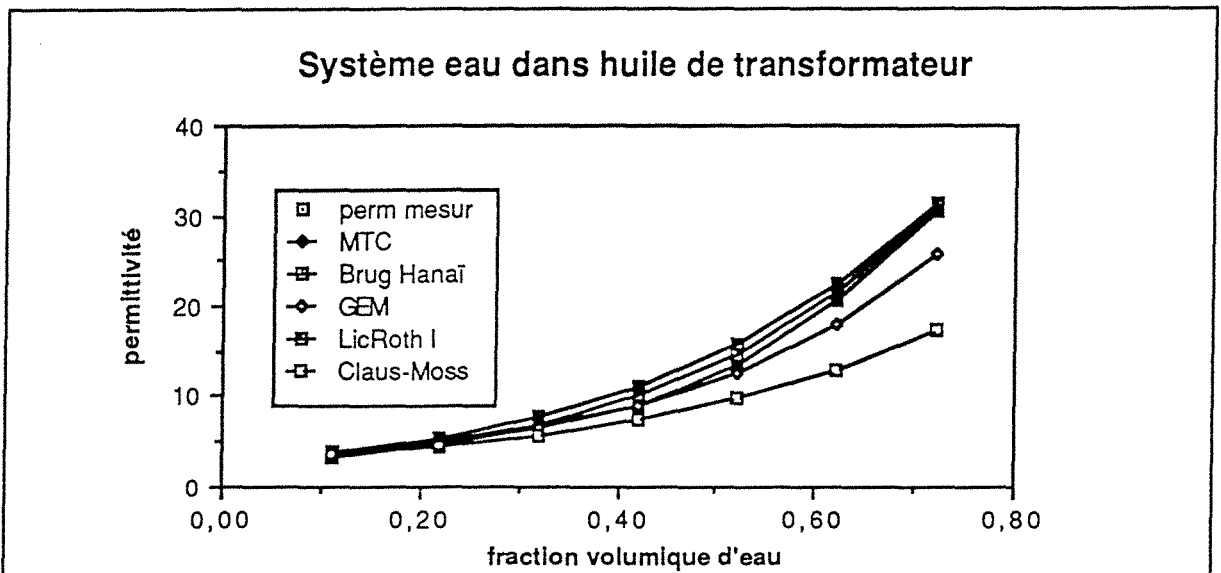


Figure 5-1-8 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles MTC, GEM, Bruggeman-Hanaï, Lichtnecker-Rother I et Clausius-Mossotti

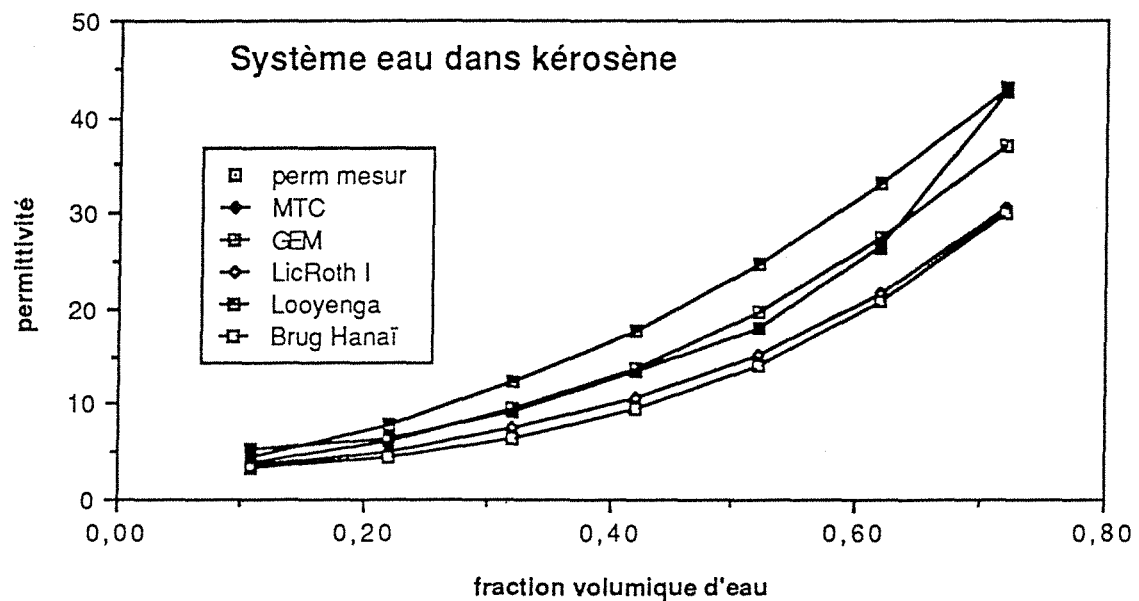


Figure 5-1-9 : Comparaison entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées par les modèles MTC, GEM, Bruggeman-Hanaï, Lichtnecker-Rother I et Looyenga

### V.1.1.1 - Influence de la différence entre les caractères diélectriques des deux phases

Certains modèles de lois de mélange sont très sensibles à la différence entre les permittivités de la phase continue et de la phase dispersée. C'est le cas du modèle de Looyenga, dont les erreurs moyennes relatives augmentent directement avec l'augmentation de ce paramètre, comme on peut le vérifier sur le Tableau V-1-2, pour les cas canoniques. Les résultats obtenus à partir des autres modèles étudiés, bien qu'ils présentent une tendance générale à l'augmentation des erreurs avec la différence de permittivités entre les deux phases, cette influence est moins directe, ce qui indique qu'il y a d'autres facteurs- comme la forme des inclusions et la fraction volumique de la phase dispersée- qui déterminent leurs écarts par rapport aux mesures expérimentales.

Tableau V-1-2 : Erreurs moyennes en fonction de la différence de permittivités entre les deux phases

Echantillon	c.d.	Erreurs Moyennes (%)			
		Looyenga	Higuchi	Kraszewski	Bruggeman-Hanai
MIXT1	2,062	0,194	0,308	0,694	0,444
MIXT4	2,219	0,601	0,384	0,747	0,429
MIXT3	3,067	0,708	0,205	1,201	2,311
MIXT6	3,253	1,204	0,416	1,205	3,120
MIXT7	4,786	1,830	2,447	4,350	4,361
MIXT5	13,413	5,337	1,851	0,335	2,438

c.d. => rapport entre la permittivité plus élevée et la permittivité moins élevée

Vérifions maintenant les cas des systèmes eau-huile, dont les rapports entre les permittivités (et les conductivités) des deux phases sont très contrastés. Pour ces systèmes une inversion de phases est observée, cela veut dire que, à partir de ce point, il y a un changement dans le rôle des deux phases: la phase continue devient la phase dispersée et la phase dispersée devient la phase continue. Par exemple, pour le système eau-terpène, jusqu'à la fraction volumique 85% en eau, la phase dispersée est la phase conductrice. A partir de 85%, la phase dispersée est la phase "isolante", le terpène.

Les permittivités de mélange pour ces systèmes ont été calculées à l'aide des 16 modèles décrits ci-dessus, en prenant en compte l'inversion de phases. Pour la plupart des modèles, les résultats obtenus montrent une nette différence de comportement à partir de ce point (Tableau V-1-9). Par exemple, pour le modèle MTC les meilleurs résultats couvrent l'intervalle de fractions

volumiques où la phase dispersée est la phase conductrice. Les autres modèles présentent un comportement contraire, les meilleurs lissages des points expérimentaux ont lieu quand la phase dispersée est la phase "isolante".

Le modèle de Bruggeman-Hanai, par contre, montre des écarts satisfaisants par rapports aux valeurs mesurées pour les deux types de phase dispersée, si bien que les écarts les plus faibles sont quand la phase dispersée est la phase "isolante". Cette théorie est largement employée pour les systèmes eau-huile.

#### V.1.1.2 - Influence de la forme des inclusions

##### V.1.1.2.1 - Facteurs de dépolarisation

Pour les inclusions ellipsoïdales, les propriétés de polarisation sont déterminées par trois facteurs de dépolarisation  $A_a$ ,  $A_b$  et  $A_c$  calculées respectivement sur les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  de l'ellipsoïde, dont les expressions sont :

$$A_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty (i^2 + s)^{-1} [(a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)]^{-\frac{1}{2}} ds$$

où  $i = a, b, c$  et  $A_a + A_b + A_c = 1$ .

Dans les cas des sphères  $A_a = A_b = A_c = 1/3$  et pour les ellipsoïdes aplatis, l'expression V-2-1-1-2-1 est simplifiée et la relation suivante est obtenue pour  $A_a$  :

$$A_a = \left[ \frac{\gamma}{3 \frac{2}{2}} \right] [e_0 - \arctg(e_0)] \quad (\text{V-2-1-1-2-2})$$

où  $e_0$ , l'excentricité de l'ellipsoïde aplati est donnée par :

$$e_0 = \left[ \left( \frac{1}{\gamma} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V-2-1-1-2-3})$$

étant donné que  $\gamma = a/b$ , les dimensions de l'inclusion selon les axes  $a$  et  $b$ , respectivement.

Les sphéroïdes allongés ont l'expression suivante pour leurs facteurs de dépolarisation :

$$A_a = \left[ -\frac{\gamma}{(\gamma^2 - 1)^{\frac{3}{2}}} \right] [e_0 - \tanh^{-1}(e_0)] \quad (\text{V-2-1-1-2-4})$$

L'excentricité  $e_0$  est représentée par la relation :

$$e_0 = \left[ 1 - \left( \frac{1}{\gamma} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V-2-1-1-2-5})$$

et  $\tanh^{-1}(e_0)$  est définie par :

$$\tanh^{-1}(e_0) = \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{1 + e_0}{1 - e_0} \right] \quad (\text{V-2-1-1-2-6})$$

Les facteurs de dépolarisation  $A_b$  et  $A_c$  sont donc :

$$A_b = A_c = \frac{1 - A_a}{2} \quad (\text{V-2-1-1-2-7})$$

La Figure 5-1-11 montre les facteurs de dépolarisation pour les sphéroïdes aplatis et allongés en fonction de l'excentricité  $a/b$  :

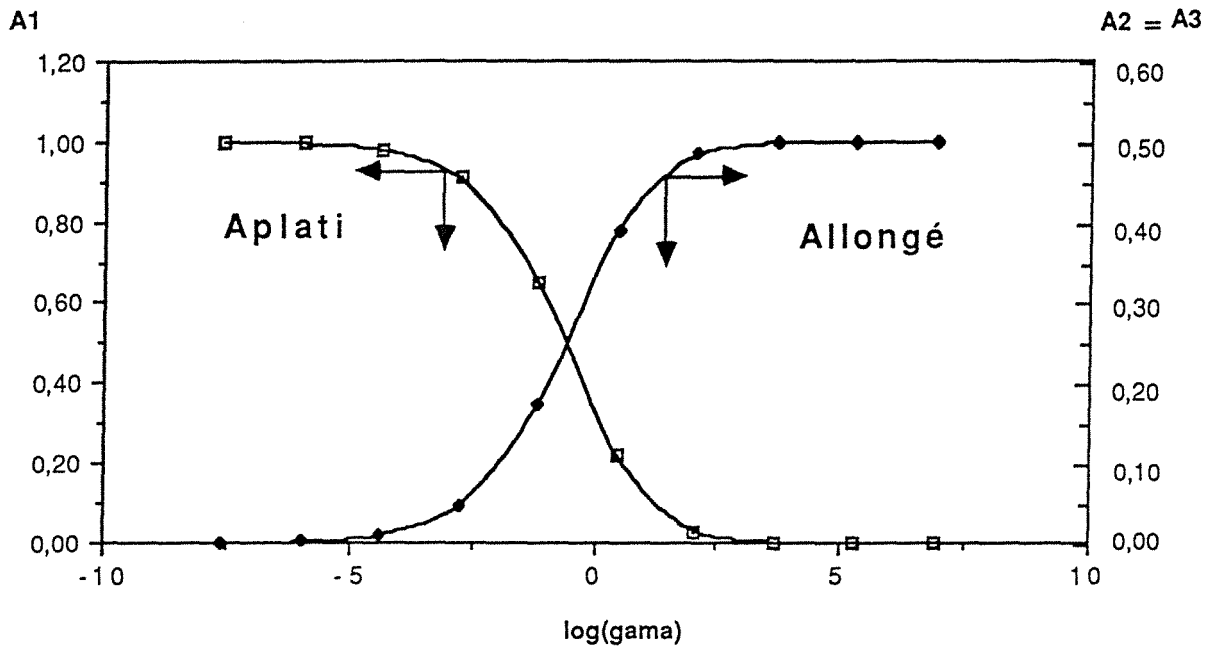


Figure V-1-11 : Facteurs de dépolarisation des sphéroïdes en fonction du rapport "gama"

La polarisation moyenne des particules ellipsoïdales aléatoirement orientées, est alors calculée en moyennant sur les moments dipolaires dans les différentes directions. Deux cas seront considérés pour la suite de ce travail :

- des ellipsoïdes totalement orientés le long de l'axe  $a$ ,
- ellipsoïdes aléatoirement orientés, avec des probabilités égales pour les trois axes cartésiens.

Granqvist et Hunderi<sup><18></sup> ont proposé le même formalisme pour le traitement des interactions dipolaires entre inclusions sphériques voisines qui se touchent. Ils considèrent que l'assemblage des sphères de la phase dispersée prennent des configurations du type chaîne ou cfc. Ces agglomérats peuvent alors être traités comme des sphéroïdes, n'ayant pas pourtant un rapport direct avec la forme des inclusions. Ces "facteurs de dépolarisation effectifs" remplacent alors les facteurs de dépolarisation réels dans les équations qui prennent en compte l'anisotropie du système. Les "facteurs de dépolarisation effectifs", pour les plusieurs types d'assemblage des sphères sont donnés sur le Tableau V-1-15 :

Tableau V-1-15 : "Facteurs de dépolarisation effectifs"  
pour plusieurs types de configuration  
géométrique des sphères

Configuration Géométrique	"Facteurs de dépolarisation effectifs"		
	$A_a^*$	$A_b^*$	$A_c^*$
Sphère simple	1/3	1/3	1/3
Chaîne	0,133	0,435	0,435
Réseau CFC	0,0865	0,0865	0,827

Si l'on considère les résultats obtenus pour les systèmes suivants :

- billes de verre dans le  $\text{CCl}_4$  (MIXT1),  $\gamma = 1$ ,
- lamelles de verre dans le  $\text{CCl}_4$  (MIXT6),  $\gamma = 0,098$ ,
- bâtonnets de verre dans le  $\text{CCl}_4$  (MIXT8),  $\gamma = 8$ ,

on peut observer que pour MIXT6 et MIXT8, la forme des inclusions s'écartent de la sphéricité, cet écart étant caractérisé par le paramètre  $\gamma$  ( si les 3 dimensions sur les axes cartesiens sont nommées a, b, c alors pour les spheroides où  $b = c$  le paramètre  $\gamma$  sera égal  $a / b$  ).

Plusieurs équations qui décrivent les lois de mélange ont été développées ou adaptées aux cas des systèmes où la forme des inclusions s'écarte de la sphère. Bánhegy a analysé les systèmes MIXT1, MIXT6 et MIXT8, en employant les équations suivantes:

- l'équation de Bruggeman adaptée par Boned et Peyrelasse<62> aux ellipsoïdes aléatoirement orientés,

- l'adaptation de l'équation de Wagner, encore pour les ellipsoïdes aléatoirement orientés, dérivée par Fricke <61>,

- l'équation de Sheng <63>,

- l'équation de Looyenga <36>,

- l'équation de Polder et van Santen <60>,

- l'équation de Lal et Parshad <65> et

- l'équation de Bilboul <66>.

Toutes ces équations donnent de bons résultats pour l'interprétation de ces systèmes, les erreurs moyennes relatives étant inférieures à 1%.

Ces trois systèmes ont été aussi analysés par Reynolds<59>, du point de vue de la géométrie de la phase dispersée. Il a obtenu un bon lissage pour les trois systèmes, en appliquant la loi de Looyenga pour MIXT1, et l'équation générale de Polder et van Santen pour l'interprétation de MIXT7 et MIXT8.

Les analyses effectuées à partir des 16 modèles étudiés dans ce travail ont montré que les modèles de Higuchi et Kraszewsky présentent les plus faibles écarts par rapport aux valeurs mesurées pour le système lamelles de verre dans le tetrachlorure de carbone, mais pour les bâtonnets, le comportement de ces deux modèles est moins bon que celui de Looyenga. Les modèles de Looyenga et de Bruggeman-Hanai présentent des erreurs qui augmentent directement avec  $\gamma$ . Néanmoins, cet écart est de l'ordre de 1% pour les lamelles de verre, système où l'anisotropie est la plus importante. Bien que cette valeur soit supérieure aux écarts trouvés par Bánhegy avec des modèles adaptés à l'anisotropie, on peut utiliser le modèle de Looyenga pour les systèmes anisotropiques et isotropiques, dès que la différence entre les permittivités des deux phases n'est pas très élevée.



### V.1.1.3 - Percolation

#### V.1.1.3.1 - Microémulsions

Une microémulsion est définie comme un fluide de phase unique, thermodynamiquement stable, isotrope, qui est composé de deux liquides non miscibles comme l'eau et les hydrocarbures et un ou plusieurs agents de surface. Les molécules surfactantes ont une queue polaire, hydrophile et une queue lipophile et apolaire; par conséquent, ils se trouvent à l'interface eau-huile. Quelques systèmes demandent aussi l'addition d'alcool et/ou de sel pour atteindre la stabilité.

Ces systèmes peuvent être caractérisés par les paramètres suivants :

- $n \Rightarrow$  rapport molaire eau ( +sel ) / surfactant
- $S \Rightarrow$  salinité ( pourcentage en poids sel/eau)
- $T \Rightarrow$  température
- type d'huile
- caractère ionique ou non-ionique du surfactant

Quand les molécules de tête de l'agent de surface peuvent se dissocier dans l'eau et donner un ion, la microémulsion de type eau dans huile consiste essentiellement en des particules de haute conductivité et de haute permittivité plongées dans un milieu de basse permittivité et de basse conductivité.

En conséquence de cette conductivité finie de la phase "isolante", la transition de percolation de ce type de microémulsion doit être étendue sur un intervalle de fractions volumiques  $\Delta\phi$ , se présentant comme un pic de hauteur finie sur les diagrammes permittivité statique en fonction de la fraction volumique de la phase "conductrice". Ce maximum doit apparaître à la même fraction volumique où il y a apparition de percolation de la conductivité.

Plusieurs auteurs <10,11,68> ont observé ces pics de permittivité pendant leurs études de percolation aux basses fréquences dans les systèmes constitués par des microémulsions (Figures 5-1-12 à 5-1-14). Néanmoins, van Dijk, en étudiant le système eau-isooctane-AOT a vérifié que la fraction volumique correspondant au maximum de la permittivité était plus faible que celle observée pour le phénomène de transition de la conductivité (Figure 5-1-12).

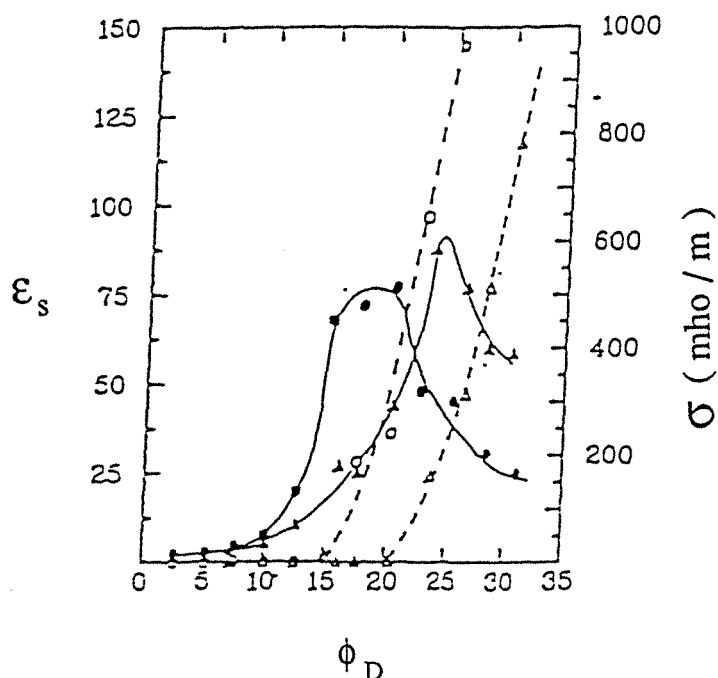


Figure 5-1-12 : Permittivité aux basses fréquences (symboles fermés) et conductivité dc (symboles ouverts) en fonction de la fraction volumique d'eau pour 2 systèmes eau-AOT-isooctane avec  $n = 25$ , Température =  $45^{\circ}\text{C}$  (cercles), et  $n = 35$ , Température =  $40^{\circ}\text{C}$  (triangles)

La même discordance a été vérifiée par Peyrelasse et al.<10> pour la microémulsion eau-undecane-AOT (Figure 5-1-13). van Dijk<68> attribue cette différence aux effets dynamiques microscopiques, comme les coalescences très rapides, les morcellements et la variation de la forme des gouttelletes qui peuvent être observés durant la transition de percolation.

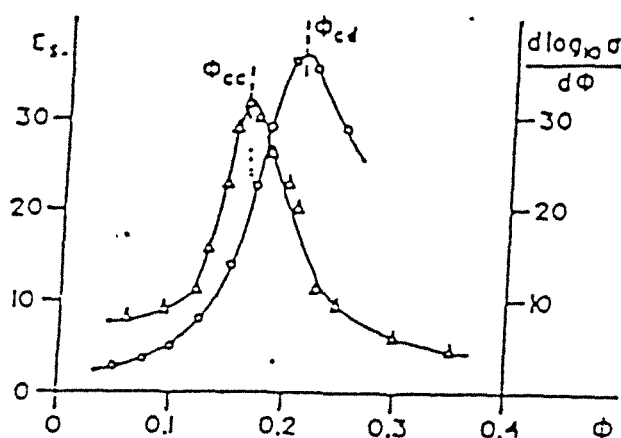


Figure 5-1-13 : Permittivité aux basses fréquences (cercles) et  $d(\log \sigma / d \phi)$  (triangles) en fonction de la fraction volumique d'eau le système eau-AOT-undecane :  $n=8$ ,  $T=15^\circ\text{C}$

Pourtant, pour la microémulsion toluène-saumure-sulfate de sodium dodecyl -butanol, étudiée par Clarkson (Figure 5-1-14), il y a une parfaite coïncidence entre les fractions volumiques qui correspondent aux transitions de percolation pour la permittivité et pour la conductivité, malgré la présence des effets dynamiques observée par l'auteur.

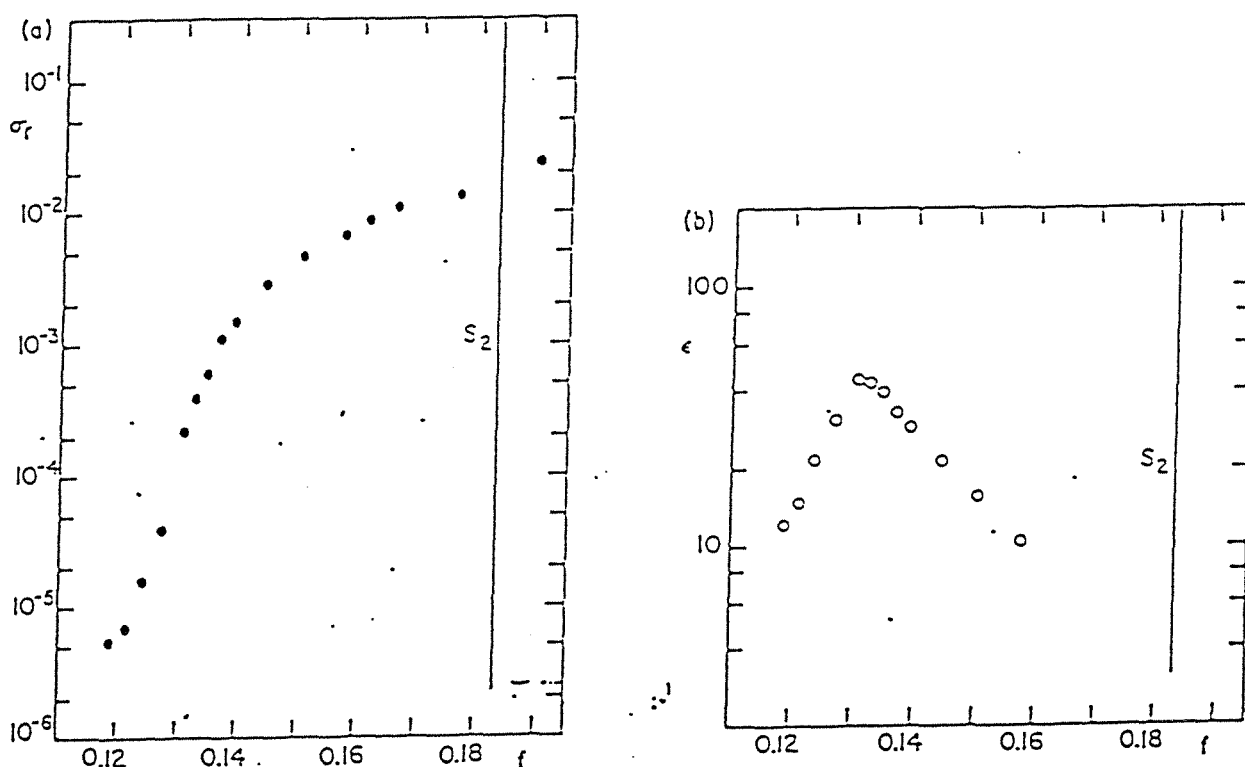


Figure 5-1-14 : Permittivité aux basses fréquences (symboles ouverts) et conductivité dc (symboles fermés) en fonction de la fraction volumique d'eau pour le système saumure-AOT-toluène-butanol :  $T=25^\circ\text{C}$

Les pics associés à la percolation ne sont pas observés, pourtant, pour les émulsions eau dans toluène, eau dans huile de transformateur et eau dans kérosène, dont l'agent surfactant est le "polyethylene glycol oleate", qui présente un caractère non-ionique. Pour ces systèmes eau dans huile, quand la fraction volumique d'eau s'approche du seuil de percolation, la viscosité augmente brusquement, jusqu'à que l'inversion de phases se produise, et ensuite la viscosité tombe. Dans ce cas, l'émulsion change du type eau dans huile (E/H) pour le type huile dans l'eau (H/E). D'autre part quand l'huile est additionnée dans une émulsion huile dans l'eau, l'émulsion revient au type eau dans huile après l'inversion de phases. Généralement, les deux types d'inversion de phases ne se produisent pas à la même fraction volumique : l'inversion dans le sens H/E => E/H correspond à une fraction volumique moins élevée que l'inversion dans le sens E/H => H/E.

Au point d'inversion de phases, la permittivité de la microémulsion varie brusquement, comme montre la Figure 5-1-15.

Pour de tels systèmes, le seuil de percolation est fonction de la température, du rapport eau/surfactant et de la salinité du milieu.

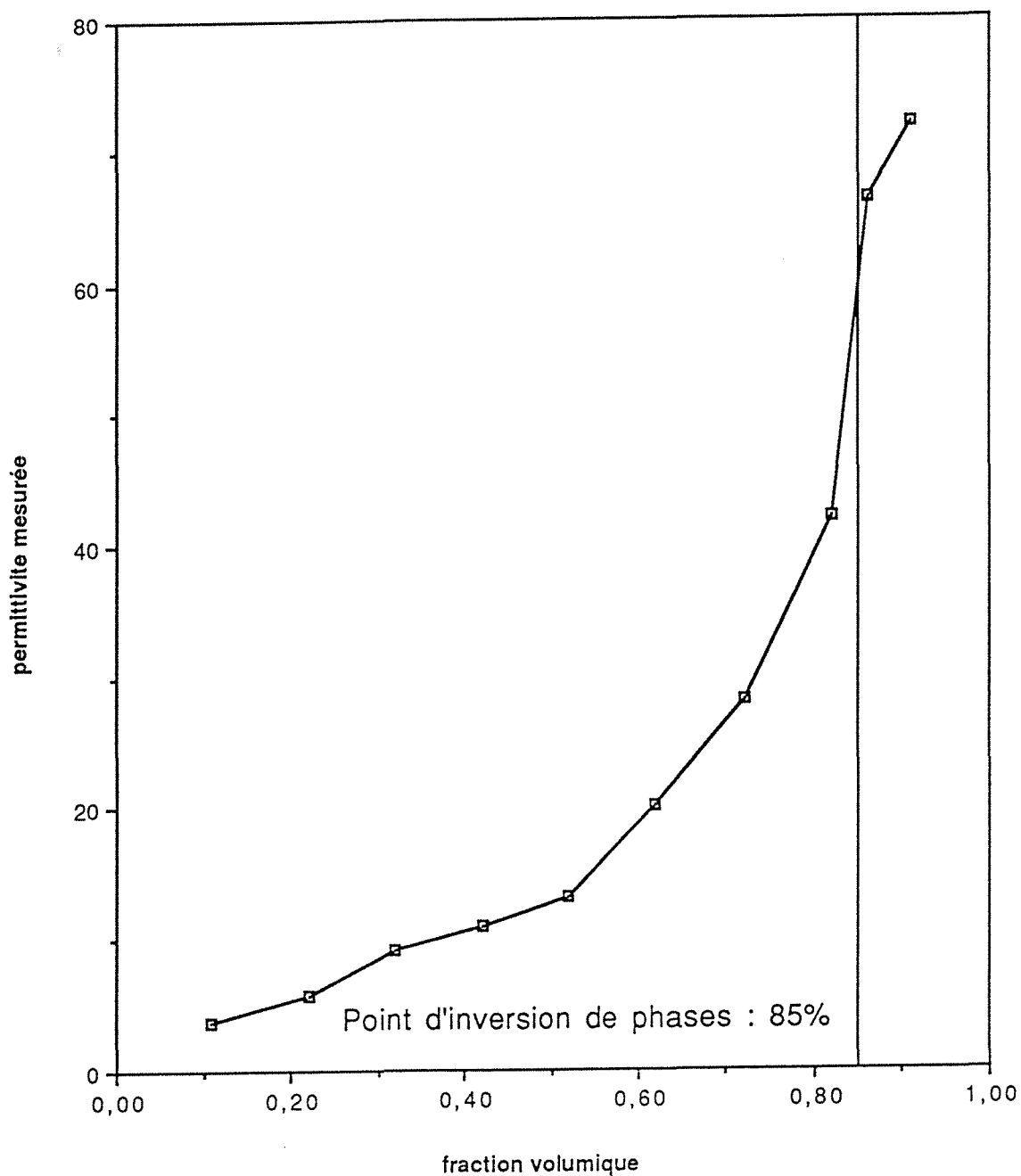


Figure 5-1-15 : Transition de percolation du système eau-terpène

#### V.1.1.3.1.1 -Influence de la température

La Figure 5-1-16 montre la variation de la permittivité statique en fonction de la température, pour le système AOT/eau/isooctane. La dépendance de la fraction critique en fonction de la température peut être obtenue en mesurant la

température où la permittivité statique atteint sa valeur maximale à une fraction volumique fixée.

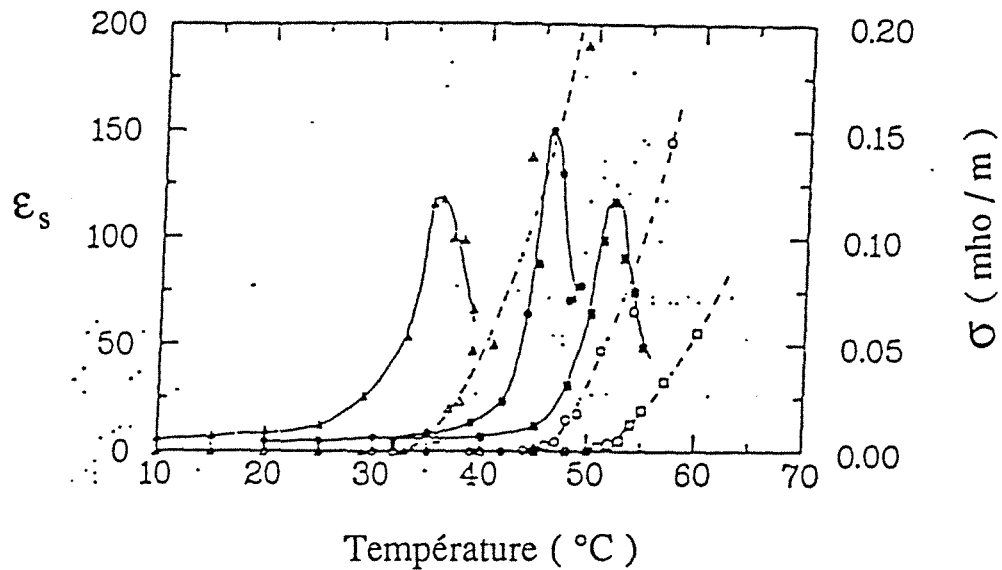


Figure 5-1-16 : Dépendance de la température de la permittivité aux basses fréquences (symboles fermés) et de la conductivité dc pour 3 systèmes de eau-AOT-isooctane avec  $n=27$ ,  $\phi_D = 0,275$  (triangles)  
 $\phi_D = 0,183$  (cercles)  
 $\phi_D = 0,138$  (carrés)

van Dijk et al.<68> ont expliqué ces résultats au moyen du modèle suivant, développé d'abord pour les propriétés diélectriques loin en dessous de la percolation:

$$\frac{1 - \alpha_s \phi_{CC}}{\alpha_s \phi_{CC}} = I_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

où:

$\alpha_s \Rightarrow$  polarisabilité d'une gouttelette eau-surfactant

$E_a \Rightarrow$  énergie d'activation pour l'agglomération de 2 goutellettes

$R \Rightarrow$  constante des gaz parfaits

$I_0 \Rightarrow$  constante

En calculant les valeurs de  $\alpha_s$  et de  $E_a$  loin au dessous du seuil de percolation et introduisant les résultats sur l'équation ci-dessus on obtient un graphe linéaire d'Arrhenius (Figure 5-1-17). Les valeurs de  $E_a$  obtenus à partir de ces graphes présentent un bon accord avec celles trouvées dans la littérature.

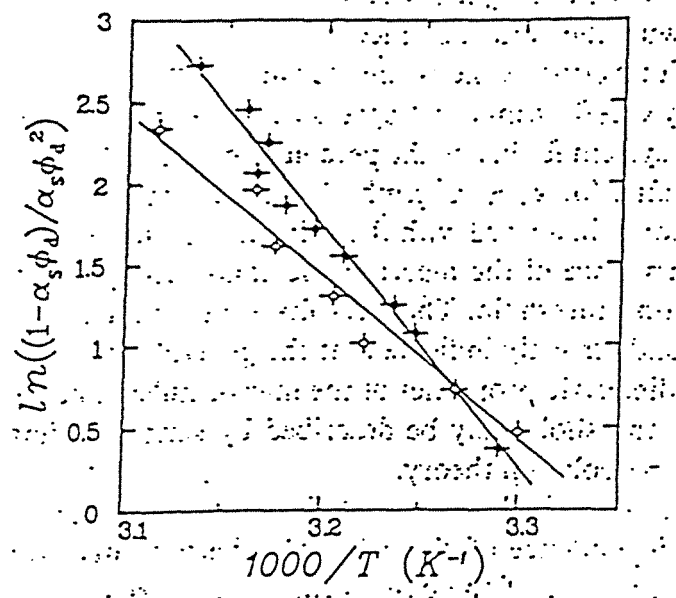


Figure 5-1-17 : Graphe de Arrhenius pour le système eau-AOT-isooctane pour  $n = 25$  et  $n = 35$

#### V.1.1.3.1.2 - Exposant $s$

D'après la discussion développée au Chapitre III, quand on s'approche du seuil de percolation, la permittivité du milieu doit obéir aux lois suivantes :

$$\varepsilon \sim |\phi_{CC} - \phi_D|^{-s} \quad , s > 0 \quad \text{si } \phi_D < \phi_{CC} \quad \text{et,}$$

$$\varepsilon \sim |\phi_{CC} - \phi_D|^{-t'} \quad , t' > 0 \quad \text{si } \phi_D > \phi_{CC}$$

Alors, quand  $\log \varepsilon_s = f(\log |\phi - \phi_{CC}|)$  est représentée graphiquement, une ligne droite de coefficient angulaire  $-s$  doit être obtenue, si  $\phi < \phi_{CC}$  et de coefficient angulaire  $-t'$ , si  $\phi > \phi_{CC}$ .

Les valeurs des exposants  $s$ , déterminés à partir des graphes  $\log(\varepsilon) \times \log(\phi_{CC} - \phi_D)$  pour plusieurs systèmes, sont données sur le Tableau V-1-16.

Système	s
terpène-eau	$1,23 \pm 0,06$
kérosène-eau	$1,25 \pm 0,01$
huile de transformateur-eau	$1,02 \pm 0,02$
huile-saumure	$0,85 \pm 0,2$

Tableau V-1-16 : Exposants critiques avant le seuil de percolation

Ces résultats peuvent être affectés par des incertitudes, car, sauf pour le système saumure-huile, les fractions volumiques considérées n'étaient pas assez proches du point de percolation. Néanmoins, ils présentent une bonne concordance avec ceux obtenus dans la littérature pour d'autres systèmes dynamiques <47>.

Le système saumure-huile présente la particularité de mettre en évidence des points très proches de la percolation. Aucun des modèles étudiés n'a été capable d'obtenir un bon lissage pour ces points expérimentaux. Pourtant, Clarkson <11> a réussi à prévoir la hauteur de ce pic, aussi bien que la fraction volumique correspondant au point de percolation en utilisant l'équation de Bruggeman-Hanai, étendue par Grandquist et Hunderi aux permittivités conductrices qui ont la forme ellipsoïdale.

L'auteur propose que la forme des inclusions obéit à une distribution de type exponentiel, avec une faible proportion d'inclusions à large ellipsité.



### V.1.1.3.1.3 - Dépendance de la fréquence

#### V.1.1.3.1.3.1 - Effets Dynamiques - Le Modèle de la Percolation Brassée

##### Modèle de Lagues <47>

Lagues a proposé le modèle de percolation brassée, où le mouvement des goutellettes dans une microémulsion avant la transition de percolation provoque une augmentation de l'exposant de la conductivité au dessus de la valeur de  $s \cong 0,7$ , attendue pour les systèmes statiques. Dans ce modèle, les agrégats des goutellettes conductrices sont formés et morcellés à cause de leur diffusion. Près de la transition de percolation, la migration de charges dépend de  $T_R$ , la vie moyenne d'un agrégat de goutellettes et non de  $T_B$ , le temps de circulation des charges entre les agrégats. D'après cette théorie,  $T_R \sim R^2/D_d$ , où  $R$  est le rayon d'une goutelle et  $D_d$  est son coefficient de diffusion.

##### Modèle de Grest, Webmen, Safran et Bug <70>

D'après Eicke et al. <69>, dans les microémulsions eau-huile qui ont l'AOT comme agent surfactant, le transfert de charge est accompli par un mécanisme de saut à travers les molécules du surfactant anionique de la surface d'une goutelle. Grest et al. <69> ont appliqué l'idée de la percolation brassée à cette situation et ont déduit que, dès que la conductivité est dominée par les sauts, les coefficients de diffusion des porteurs de charge sont similaires à la conductivité, mais non similaires au coefficient de diffusion de l'eau contenue dans les goutellettes.

Près de la transition de percolation, les agrégats conducteurs ont une nature fractale, alors même qu'en échelle réduite, les agrégats auront la même apparence. Geffen et al. <70> argumentent que, pour une particule qui a un parcours aléatoire dans un agrégat, le déplacement en marche aléatoire n'est pas proportionnel au temps comme dans les cas normaux, mais c'est "anormal". Cela conduit à une dépendance en fréquence caractéristique dans le modèle de Grest et al. Très près de  $\phi_{CC}$ , tel que  $T_B > T_R$ , à des fréquences  $\omega \ll 1/T_R$ , la conductivité est indépendante de la fréquence,  $\sigma \sim (\phi - \phi_{CC})^{-s}$ , où  $s \cong 1,2$ , la même valeur trouvée par Lagues. Pour  $\omega \gg 1/T_R$  seulement la diffusion "anormale" peut être observée et  $\sigma(\omega) \sim \omega^x$  et  $\epsilon(\omega) \sim \omega^y$ , ou  $x=t/t+s$ .

Efros et Shklovskii<22> prévoient que pour les systèmes statiques  $x$  varie légèrement avec la fraction volumique, avec  $x=2$  aux faibles fractions volumiques, et  $x+y=1$  au point de la transition de percolation. Pour les systèmes dynamiques, la valeur de  $s$  ( $\sim 1,2$ ) est plus élevée que pour les systèmes statiques. Alors, on peut supposer que le quotient  $t/t+s$  pour les premiers est inférieur à celui attendu pour les derniers et en conséquence  $x+y < 1$ . Ces conclusions ont été confirmées par Bhattacharya et al.<72> pour un système decane-AOT-eau, et par Clarkson <11> pour le système saumure-huile .

### Modèle de Luck <73>

Luck propose que pour  $\phi=\phi_{CC}$ , la permittivité complexe varie avec la fréquence suivant l'expression :

$$\varepsilon(\omega) = E \varepsilon^{\frac{(1/2\pi(1-u))i}{\omega^{u-1}}}$$

où:

$E \Rightarrow$  préfacteur réel

$u \Rightarrow$  exposant critique

Les exposants  $t, s$  et  $u$  sont liés par la relation suivante :

$$u = \frac{t}{t+s}$$

que revient au même exposant  $x$  de Grest et al.

van Dijk<68> a trouvé pour un système eau-AOT-isooctane, la valeur de  $u = 0,65 \pm 0,04$  (Figure 5-1-18), mais il n'a pas calculé les valeurs de  $t$  et  $s$  associées à ce système.

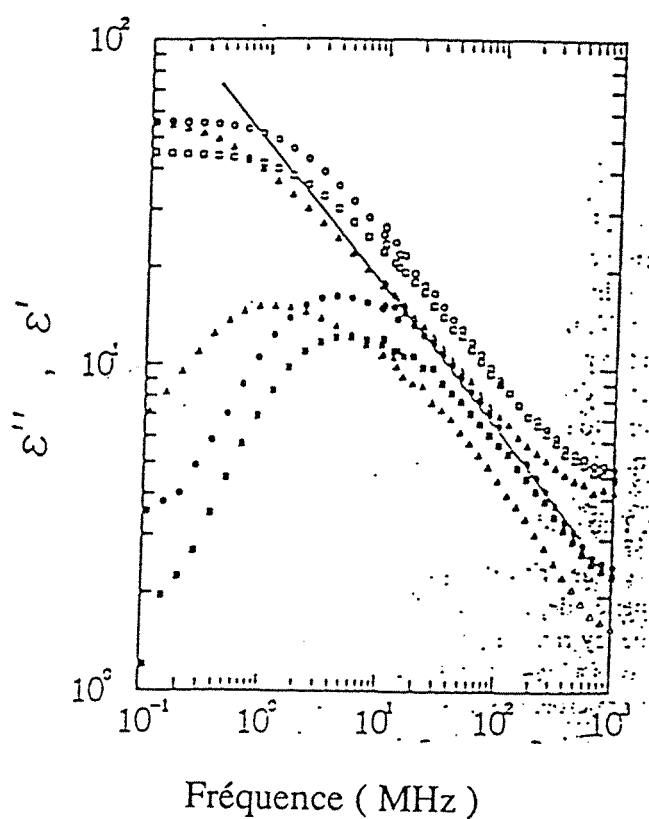


Figure 5-1-18 : Graphe log-log de la dépendance de la fréquence de  $\epsilon'$  (symboles ouverts) et de  $\epsilon''$  (symboles fermés) pour 3 microémulsions différentes :

$n = 7$	$\phi = 0,089$	$T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	(triangles)
$n = 7$	$\phi = 0,089$	$T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$	(carrés)
$n = 7$	$\phi = 0,102$	$T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	(cercles)

### V.1.1.3.1.1.2 - Comportement de la fréquence de relaxation $\nu_R$

Bergman<45> a proposé que si  $\phi$  est assez proche de  $\phi_{cc}$ , la fréquence de relaxation obéit à loi suivante:

$$\nu_R \sim |\phi - \phi_{cc}|^{t+s}$$

La Figure 5-1-19 montre la variation de  $\log \nu_R$  en fonction de  $\log (\phi - \phi_{cc})$  pour le système eau-AOT-dodecane <10>. Le coefficient angulaire de 3,16 trouvé est en accord avec la valeur de  $t+s$  de 3,14, trouvée pour ce système.

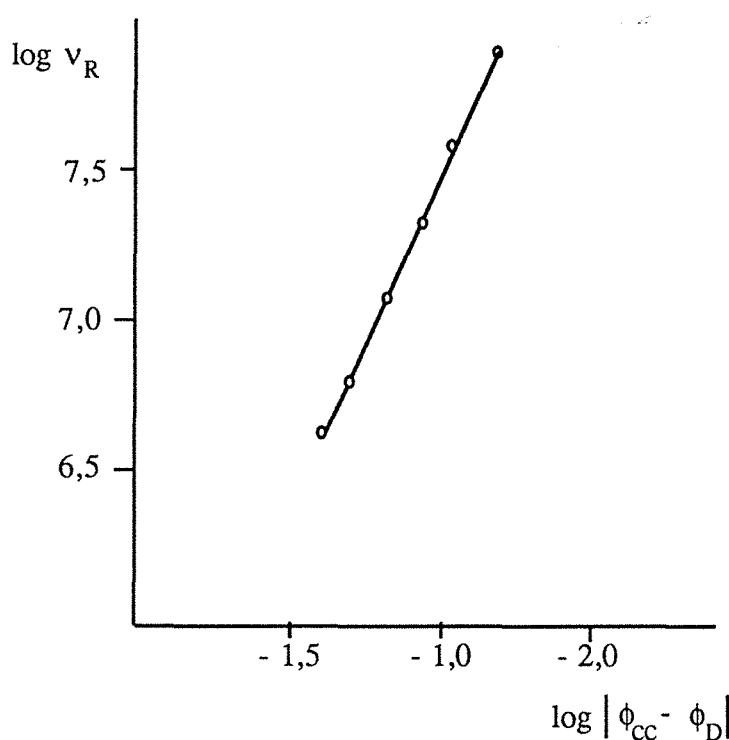


Figure 5-1-19 : Variation de  $\log_{10} \nu_R$  en fonction de  $\log |\phi_{cc} - \phi|$  pour le système eau-AOT-dodecane (  $n = 7$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $\phi_{cc} = 0,2$  )

## V.II - Poudres

Une des raisons parmi les plus importantes de connaître les lois de mélange les mieux adaptées aux calculs des permittivités complexes des poudres est due au fait que souvent les propriétés des solides en masse doivent être connues, alors que les mesures ne peuvent être effectuées que sur des échantillons pulvérisés ou granulaires. C'est le cas pour un certain nombre de minéraux difficiles à travailler ou qui ne peuvent pas être obtenus dans une forme pure sans pulvérisation ou purification .

Une méthode simple<74> a été développée pour extrapoler les données expérimentales des propriétés diélectriques des échantillons en poudre dont les densités sont connues, à celles du matériau solide, connaissant également sa densité.

Le milieu en poudre est considéré comme un mélange air-particules. La permittivité de l'air (1,0+0j) est introduite dans les lois de mélange comme étant la permittivité du matériau hôte et la fraction volumique des particules (inclusions) est le rapport entre la densité des particules  $\rho_2$  et la densité  $\rho$  du matériau granulaire ou pulvérisé.

Si ces considérations sont introduites dans les équations des modèles de Looyenga et de Kraszewsky, on aura:

$$\epsilon_M^{1/2} = \frac{\epsilon_2^{1/2} - 1}{\rho_2} \rho + 1 \quad (\text{V-2-1})$$

$$\epsilon_M^{1/3} = \frac{\epsilon_2^{1/3} - 1}{\rho_2} \rho + 1 \quad (\text{V-2-2})$$

D'autre part, Kent <75> et Klein <76> ont proposé des fonctions quadratiques de la densité pour calculer la constante diélectrique et le facteur de pertes d'un milieu pulvérisé ou granulaire:

$$\epsilon' = a\rho^2 + b\rho + 1 \quad (\text{V-2-3})$$

$$\varepsilon'' = c\rho^2 + d\rho \quad (\text{V-2-4})$$

où,  $\rho$  représente la densité du mélange air-particules et  $a, b, c, d$  les constantes d'un matériau particulaire ou pulvérisé donné.

L'équation V-2-3 implique la linéarité de la racine carrée de la constante diélectrique avec la densité du milieu poreux:

$$(\varepsilon')^{1/2} = m\rho + 1 \quad (\text{V-2-5})$$

où:

$$\begin{aligned} a &= m^2 \\ b &= 2m \end{aligned}$$

Pour la détermination du facteur de pertes, si la constante  $e$  est ajoutée dans chaque membre de l'équation (V-2-4), on aura:

$$(\varepsilon''_M + \varepsilon)^{1/2} = c^{1/2}\rho + e^{1/2} \quad (\text{V-2-6})$$

avec:

$$e = d^2/4c$$

A partir des équations (V-2-5) et (V-2-6), et en connaissant la densité du solide, il est possible de calculer la permittivité du solide à partir des mesures des matériaux pulvérisés.

Parmi les chercheurs qui ont travaillé sur la détermination des lois de mélange les mieux adaptées aux milieux hétérogènes sous forme de poudre, DUBE et PARSHAD <77,78>, ont vérifié l'applicabilité aux milieux poreux des lois de Böttcher et de Looyenga. Ils ont étudié les matériaux à pertes ainsi que les matériaux transparents et ont déterminé les intervalles d'application de ces équations pour la permittivité et la granulométrie pour les fréquences des domaines microondes et radio (Tableaux P1 à P6 de l'Annexe II). Ils concluent que l'équation de Looyenga est celle qui s'adapte le mieux aux matériaux à pertes et aux matériaux transparents, pour des constantes diélectriques inférieures ou

égales à 13 et pour des particules de 50  $\mu\text{m}$  ou plus. Mais les facteurs de pertes sont sous-estimés par le modèle de Looyenga, l'erreur diminuant légèrement avec la taille des particules.

Bánhegyi <79> a repris les données des Tableaux P-IV et P-VI, pour les poudres de phenolformaldéhyde et de verre, afin de vérifier la validité des lois de Bruggeman, Wagner, Böttcher et Looyenga. Concernant la permittivité, les lois de Looyenga et de Böttcher sont les meilleures, mais les facteurs de pertes sont mieux décrits par le modèle de Wagner.

Nelson et You <74> ont vérifié les lois de Kraszewsky, Looyenga, Böttcher, Bruggeman-Hanaï, Rayleigh et Lichtenecker pour les poudres de deux matériaux plastiques, le Rexolite 1422, un copolymère du styrène branché thermodurcissable et le PVDF("polyvinylidene fluoride"), un thermoplastique à très haute résistance chimique et à hautes pertes dans le domaine des microondes. Ce travail confirme aussi l'applicabilité des modèles de Looyenga pour déterminer la permittivité des poudres et l'extrapolation pour ces matériaux à la forme solide.

Un autre domaine où la permittivité complexe joue un rôle important est l'agriculture. La connaissance de la permittivité d'un grain de céréale à partir de celle du milieu et du degré d'humidité dans les fréquences radio ou microondes est essentiel pour plusieurs applications pratiques, comme la mesure de l'humidité par des méthodes électriques, diélectriques ou de chauffage par microondes, et aussi pour le chauffage sélectif pour le contrôle des parasites sur les grains stockés .

Kraszewsky et Nelson <80> ont proposé une expression analytique pour la détermination de la permittivité relative et le facteur de pertes en fonction de la densité du milieu granulaire, du degré d'humidité et de la fréquence de mesure. Ils sont partis du modèle de Kraszewsky pour la permittivité d'un milieu biphasique:

$$\varepsilon_b = (\phi_1 \varepsilon_1^{1/2} + \phi_2 \varepsilon_2^{1/2})^{1/2} \quad (\text{V-2-7})$$

où  $\varepsilon_b$  représente la permittivité du mélange air-grain,  $\varepsilon_1$  la permittivité de l'air (matrice),  $\varepsilon_2$  la permittivité de l'inclusion (grains) ,  $\phi_1$  la fraction volumique du composant 1 et  $\phi_2$  la fraction volumique du composant 2, avec la relation:

$$\phi_1 + \phi_2 = 1$$

Si  $(\epsilon''/\epsilon')^2 \ll 1$  pour les deux composants du mélange, alors la permittivité et le facteur de pertes peuvent être décrits par l'équation (V-2-7).

Le modèle a été développé à partir de 300 valeurs expérimentales de la permittivité et du facteur de pertes pour plusieurs céréales de différentes densités pour des fréquences comprises entre 5 et 5000 MHz et pour des teneurs d'humidité de 8 à 26 % en base sèche.

Les expressions finales pour la permittivité du milieu sont les suivantes:

$$\epsilon' = \left( 1 + \frac{0,504 M \rho}{\sqrt{M + \log f}} \right)^2$$

et,

$$\epsilon'' = 0,146 \rho^2 + 0,004615 M^2 \rho^2 (0,32 \log f + 1,743 / \log f - 1)$$

où M est le degré d'humidité en pourcentage,  $\rho$  la densité du milieu en g/cm<sup>3</sup> et f la fréquence de mesure en MHz.

Pour vérifier la validité des modèles étudiés dans ce travail pour les composites pulvérisés et granulaires, les systèmes suivants ont été utilisés:

- charbon pulvérisé "type Dahm" à 11,76 GHz <74>,
- charbon pulvérisé "type Illinois #6" à 11,76 GHz <74>,
- grains de blé "type Scoutland" à 11,7 GHz <74>,
- polymère Rexolite à 11,5 GHz <74>,
- ilménite en poudre à 1, 2, 5, 11 et 22 GHz <74>.



Les critères analysés pour vérifier l' applicabilité de chaque loi de mélange à la détermination des permittivités ont été les suivants:

a) - Les erreurs moyennes de chaque modèle, c'est à dire la moyenne des écarts de permittivités calculés à chaque fraction volumique de la phase dispersée par rapport aux permittivités "expérimentales"( pour les parties réelles et imaginaires).

b) - Les écarts (pour les parties réelles et imaginaires) entre les permittivités de l'inclusion calculées par optimisation et les permittivités "expérimentales" .

Les données considérées comme "expérimentales" ont été les suivantes:

- pour les échantillons "charbon pulvérisé Dahm", "charbon pulvérisé Illinois", "blé type Scoutland" et "blé type Scout 66", la permittivité et le facteur de pertes expérimentaux ont été adoptés comme ceux obtenus par extrapolation "quadratique" et cubique".

- pour le "Rexolite 1422", la permittivité et le facteur de pertes mesurés par la méthode de guides d'onde de von Hippel.

- pour le polypyrrole pressé et pour les échantillons d' ilménite en poudre, la permittivité et le facteur de pertes considérés comme expérimentaux ont été ceux calculés par Looyenga.

Tous les résultats du Tableau V-2-1 ont été obtenus par optimisation avec FLEXIPLEX. Les comparaisons entre les courbes expérimentales et les courbes calculées par les modèles se trouvent sur les Figures 5-2-1 à 5-2-19.

L'observation des résultats obtenus sur le Tableau V-2- I, et sur les Figures 5-2-1 à 5-2-9, montre que pour le cas du charbon en poudre, aussi bien que pour les échantillons de blé, les lois de mélange qui se prêtent le mieux pour la détermination de la permittivité du solide à partir de la permittivité des poudres, dans l'intervalle de fréquence de 9 à 11 GHz, sont les suivantes:

Higuchi  
 Looyenga  
 Kraszewsky  
 Greffe Multicouches  
 Landau-Lifshitz (type général)  
 McLachlan

Pour le facteur de pertes, dans le cas de ces échantillons, les lois qui présentent les écarts les plus faibles par rapport aux valeurs "expérimentales" ont été:

Looyenga  
 Greffe Multicouches  
 Landau-Lifshitz (type général)  
 Bruggeman-Hanai

Les théories de Looyenga et Kraszewsky ont été largement employées par Nelson et You pour analyser des poudres de matériaux plastiques et des grains de céréales avec des bons résultats.

Pour le cas de Greffe Multicouches, son utilisation dépend de la connaissance des paramètres  $R/a$  et  $\Delta a/a$  pour fournir les valeurs initiales au programme d'optimisation. Ce problème a été contourné en estimant  $R/a$  à partir de la fraction volumique  $\phi$ , au moyen de l'expression  $R/a=1/(\phi^{1/3})$ . L'estimation initiale de la permittivité du solide a été obtenue à partir de l'équation de Looyenga, et le paramètre  $\Delta a/a$  a été considéré comme étant égal à 0,1 pour toutes les optimisations. Ce modèle a présenté de très bons résultats pour les poudres de charbon qui forment une couche autour des particules, ce qui est prévu pour ce modèle. Il a présenté un bon lissage aussi pour l'ilménite en poudre, sauf pour la fréquence de 22 GHz.

Pour ces types de matériaux, les lois de mélange de Looyenga, Greffe Multicouches et McLachlan ont présenté de bons résultats jusqu'à la fréquence de 11 GHz pour les parties réelles et imaginaires de la permittivité. Pour la fréquence de 22 GHz, la partie réelle a été mieux décrite par Looyenga, McLachlan et Higuchi et la partie imaginaire par Looyenga, Landau-Lifshitz (type général) et Kraszewsky.

Dans le cas du Rexolite 1422, un copolymère du styrène utilisé pour l'isolation de composants haute fréquence, qui présente de très faibles facteurs de pertes, les modèles de Bruggeman-Hanai, Wagner et Lichtnecker-Rother II ont été les meilleurs pour décrire la partie réelle de la permittivité. Pour le facteur de pertes, Bruggeman-Hanai, Wagner et Landau-Lifshitz ont donné les meilleurs résultats.

Les bons résultats du modèle de Landau-Lifshitz (type général) sont assez surprenants, parce que cette équation est prévue pour les cas où les permittivités de deux phases sont très semblables; cela n'est pas le cas des systèmes étudiés.

L'estimation initiale de la permittivité pour optimiser le modèle de McLachlan a été fournie par le modèle de Looyenga. La loi de McLachlan a présenté des bons résultats pour les échantillons étudiés, sauf pour le plastique Rexolite. Pour ce système, le modèle de Bruggeman-Hanai a donné des résultats excellents.

L'exactitude des résultats obtenus pour la permittivité et le facteur de pertes par optimisation a été confirmée par comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par inversion directe des lois de mélange.

**Tableau V-2-1 : Permittivités réelles et imaginaires des systèmes en  
poudre calculées par plusieurs modèles et leurs écarts  
par rapport aux permittivités "expérimentales"**

Charbon pulvérisé, Dahm Fréquence 11.76 GHz						
Permittivité du solide calculée par extrapolation "carrée"*: 5.83;0.49 Permittivité du solide calculée par extrapolation "cubique": 6.58;0.49						
	Erreur Moyenne (%)	Permittivité du solide		Erreurs Moyennes (%)		
		Reel	Imag.	Reelle "Carre"	Reelle "Cub"	Imag.
Grefte Multicouches	0.51	6.617	0.553	13.50	0.562	12.86
McLachlan	0.75	4.708	0.243	19.25	28.45	50.41
Looyenga	1.38	6.600	0.459	13.21	0.304	6.33
Wagner	1.92	14.195	3.441	143.5	115.7	602.2
Clausius-Mossotti	1.92	14.195	3.441	143.5	115.7	602.2
Onsager	1.92	14.195	3.441	143.5	115.7	602.2
Lichtnecker-Rother I	2.25	9.681	0.979	66.11	47.13	99.8
Kraszewsky	2.39	5.816	0.357	0.2401	11.61	27.14
Higuchi	3.43	5.926	0.347	1.647	9.94	29.18
Böttcher	3.63	6.755	0.531	15.87	2.67	8.34
Lichtnecker-Rother II	5.05	4.504	0.218	22.74	31.55	55.51
Wiener perp	5.05	4.504	0.218	22.74	31.55	55.51
Landau-Lifshitz I	8.13	-0.0012	41.230	-	-	-
Bruggeman-Hanai	9.74	9.184	1.184	57.53	39.57	141.6
Landau-Lifshitz II	11.23	5.844	0.495	0.24	11.19	1.02
Charbon pulvérisé, Illinois #6, run-of-mine Fréquence 11.76 GHz						
Permittivité du solide calculée par extrapolation "carrée"*: 4.50;0.33 Permittivité du solide calculée par extrapolation "cubique": 4.82;0.33						
	Erreur Moyenne (%)	Permittivité du solide		Erreurs Moyennes (%)		
		Reel	Imag.	Reelle "Carre"	Reelle "Cub"	Imag.
Grefte Multicouches	1.03	4.779	0.437	6.20	0.85	32.42
McLachlan	1.14	4.715	0.358	4.78	2.18	8.49
Looyenga	1.16	4.819	0.376	7.09	0.002	13.94
Kraszewsky	1.64	4.482	0.320	0.40	7.01	3.03
Higuchi	2.06	4.636	0.331	3.02	3.82	0.30
Böttcher	2.65	4.766	0.374	5.91	1.13	12.12
Landau-Lifshitz II	3.24	4.657	0.347	3.49	3.38	5.15
Lichtnecker-Rother I	3.45	5.843	0.585	29.84	21.22	77.27
Wagner	3.72	6.213	0.847	38.07	28.90	156.70
Clausius-Mossotti	3.72	6.213	0.847	38.07	28.90	156.70
Onsager	3.72	6.213	0.847	38.07	28.90	156.70
Lichtnecker-Rother II	4.43	3.823	0.229	15.04	20.68	30.61
Wiener perp	4.43	3.823	0.229	15.04	20.68	30.61
Landau-Lifshitz I	4.44	16.985	24.67	277.40	252.40	-
Bruggeman-Hanai	5.49	5.423	0.530	20.51	12.51	60.6
Wiener paral	18.19	-0.0006	16.58	-	-	-

Tableau V-2-1 : Permittivités réelles et imaginaires des systèmes en poudre calculées par plusieurs modèles et leurs écarts par rapport aux permittivités "expérimentales"

Polymère "Ground Rexolite" 1422 <380 Fréquence 11.5 GHz						
Permittivité mesurée : 2.53;0.003						
Permittivité du solide calculée par extrapolation "carré"*: 2.47;0.0030						
Permittivité du solide calculée par extrapolation "cubique": 2.52;0.0030						
	Erreur Moyenne (%)	Permittivite du solide		Erreurs Moyennes (%) (par rapport a perm. mesuree)		
		Reel	Imag.			
Bruggeman-Hanai	0.92	2.572	0.0030	1.66	0.0	
Lichtnecker-Rother I	9.89	2.806	0.00265	10.91	11.67	
Wagner	10.55	2.797	0.00267	10.55	11.0	
Clausius-Mossotti	10.55	2.797	0.00267	10.55	11.0	
Onsager	10.55	2.797	0.00267	10.55	11.0	
Böttcher	10.61	2.612	0.00211	3.24	29.67	
Lichtnecker-Rother II	12.51	2.322	0.00154	8.221	48.67	
Wiener perp	12.51	2.322	0.00154	8.221	51.67	
McLachlan	14.69	2.156	0.00200	12.71	14.44	
Grefe Multicouches	15.07	2.084	0.0013	17.63	56.67	
Kraszewsky	15.56	2.085	0.00181	17.59	39.67	
Higuchi	15.94	2.078	0.00192	17.87	36.00	
Looyenga	16.00	2.076	0.00198	17.94	34.00	
Landau-Lifshitz II	16.11	2.073	0.00203	18.06	32.33	
Wiener paral	16.40	2.081	0.00366	17.75	22.0	
Landau-Lifshitz I	19.73	2.068	0.00271	18.26	9.667	
Grains de blé type 'Scoutland', 10.9% de humidité, Fréquence 11.7 GHz						
Permittivité du solide calculée par extrapolation "carré"*: 4.49;0.71						
Permittivité du solide calculée par extrapolation "cubique":4.64;0.71						
	Erreur Moyenne (%)	Permittivite du solide		Erreurs Moyennes (%)		
		Reel	Imag.	Reelle "Carre"	Reelle "Cub"	Imag.
Grefe Multicouches	1.24	4.619	0.649	2.873	4.526	8.59
McLachlan	2.01	4.578	0.683	1.960	1.336	3.80
Bruggeman-Hanai	2.45	4.839	0.758	7.77	4.23	6.76
Böttcher	2.67	4.546	0.614	1.247	2.023	13.52
Landau-Lifshitz II	3.59	4.454	0.582	0.802	4.009	18.03
Looyenga	3.83	4.631	0.635	3.140	0.194	10.56
Lichtnecker-Rother I	4.20	4.996	0.818	11.270	7.672	15.21
Wagner	6.15	4.976	0.976	10.820	7.241	37.46
Clausius-Mossotti	6.15	4.976	0.976	10.820	7.241	37.46
Onsager	6.15	4.976	0.976	10.820	7.241	37.46
Higuchi	6.20	4.548	0.591	1.292	1.983	16.76
Kraszewsky	6.28	4.453	0.571	0.824	4.030	19.58
Lichtnecker-Rother II	12.63	4.005	0.443	10.800	13.690	37.61
Wiener perp	12.63	4.005	0.443	10.800	13.690	37.61
Landau-Lifshitz I	12.75	-0.0006	20.11	-	-	-
Wiener paral	26.44	4.353	1.985	3.051	6.185	179.6

Tableau V-2-1 : Permittivités réelles et imaginaires des systèmes en poudre calculées par plusieurs modèles et leurs écarts par rapport aux permittivités "expérimentales"

Grains de blé type 'Scout66' humidité=11.5% m.c., Fréquence 9.4 GHz						
Permittivité du solide calculée par extrapolation "carré*": 4.81;0.85 Permittivité du solide calculée par extrapolation "cubique":4.98;0.85						
	Erreur Moyenne (%)	Permittivité du solide		Erreurs Moyennes (%)		
		Réel	Imag.	Réelle "Carrée"	Réelle "Cub"	Imag.
Grefte Multicouches	2.11	5.000	0.749	3.950	0.416	11.88
Lichtnecker-Rother I	2.12	5.421	0.974	12.700	8.855	14.59
Bruggeman-Hanai	2.91	5.174	0.892	7.568	3.895	4.94
Böttcher	3.90	4.903	0.731	1.933	1.547	14.00
Looyenga	4.02	5.006	0.769	4.075	0.522	9.53
Wagner	5.05	5.408	1.185	12.430	8.594	39.41
Clausius-Mossotti	5.05	5.408	1.185	12.430	8.594	39.41
Onsager	5.05	5.408	1.185	12.430	8.594	39.41
Landau-Lifshitz II	5.43	4.794	0.689	0.333	3.735	18.94
Higuchi	6.21	4.923	0.724	2.349	1.145	14.82
Kraszewsky	6.56	4.812	0.699	0.004	3.373	17.76
McLachlan	9.34	4.946	0.708	2.827	0.683	16.71
Lichtnecker-Rother II	12.39	4.362	0.561	9.314	12.410	34.00
Wiener perp	12.39	4.362	0.561	9.314	12.410	34.00
Landau-Lifshitz I	14.17	-.0013	15.85	-	-	-
Wiener paral	27.23	4.412	2.131	8.274	11.410	150.7
Ilménite en poudre a 1 GHz						
	Erreur Moyenne (%)	Permittivité du solide		Erreurs Moyennes (%)		
		Réel	Imag.	Réelle	Imag.	
Lichtnecker-Rother I	3.93	76.492	36.611	134.2	267.5	
McLachlan	4.23	33.085	9.670	1.307	2.941	
Böttcher	6.13	34.904	11.943	6.877	19.88	
Looyenga	8.23	32.658	9.962	0.0	0.0	
Landau-Lifshitz II	8.60	24.889	6.444	23.79	35.31	
Kraszewsky	9.90	26.177	7.254	19.85	27.18	
Higuchi	11.26	25.345	6.531	22.39	34.44	
Grefte Multicouches	12.01	36.73	10.400	12.47	4.40	
Lichtnecker-Rother II	12.99	18.065	4.403	44.68	55.80	
Wiener perp	12.99	18.065	4.403	44.68	55.80	
Bruggeman-Hanai	45.76	-53.97	92.103	-	-	
Wagner	48.83	-.0009	10.012	-	-	
Clausius-Mossotti	48.83	-.0009	10.012	-	-	
Onsager	48.83	-.0009	10.012	-	-	
Landau-Lifshitz I	67.91	-.0018	2.953	-	-	
Wiener paral	72.60	-.0013	1.682	-	-	

Tableau V-2-1 : Permittivités réelles et imaginaires des systèmes en poudre calculées par plusieurs modèles et leurs écarts par rapport aux permittivités "expérimentales"

Ilménite en poudre a 2,45 GHz					
	Erreur Moyenne (%)	Permittivite du solide		Erreurs Moyennes (%)	
		Reel	Imag.	Reelle	Imag.
Grefte Multicouches	3.57	25.944	10.64	13.92	3.55
McLachlan	5.08	22.811	9.929	0.167	3.37
Lichtnecker-Rother I	6.77	4.330	31.553	80.99	207.10
Böttcher	8.01	21.043	8.789	3.29	12.72
Landau-Lifshitz II	9.79	18.380	6.997	19.29	31.90
Looyenga	9.84	22.773	10.275	0.0	0.0
Kraszewsky	11.06	18.892	7.660	17.04	25.45
Higuchi	12.20	18.719	7.033	17.80	31.55
Lichtnecker-Rother II	13.91	13.591	4.728	40.32	53.99
Wiener perp	13.91	13.591	4.728	40.32	53.99
Wagner	46.34	-.0010	9.504	-	-
Bruggeman-Hanai	34.20	4.150	60.33	81.77	487.18
Clausius-Mossotti	46.34	-.0010	9.504	-	-
Onsager	46.34	-.0010	9.504	-	-
Landau-Lifshitz I	67.19	-.0016	2.977	-	-
Wiener paral	72.25	-.0017	1.700	-	-

Ilménite en poudre a 5 GHz					
	Erreur Moyenne (%)	Permittivite du solide		Erreurs Moyennes (%)	
		Reel	Imag.	Reelle	Imag.
Grefte Multicouches	2.52	20.162	7.116	2.003	2.17
McLachlan	2.84	19.832	6.982	0.334	0.24
Looyenga	2.86	19.766	6.965	0.0	0.0
Landau-Lifshitz II	3.12	16.31	4.873	17.48	30.04
Kraszewsky	3.38	16.546	5.292	16.29	24.02
Böttcher	3.50	18.423	6.007	6.79	13.75
Higuchi	3.84	16.495	4.939	16.55	29.09
Lichtnecker-Rother I	4.95	36.464	19.403	84.48	178.60
Lichtnecker-Rother II	5.26	12.025	3.344	39.16	51.99
Wiener perp	5.26	12.025	3.344	39.16	51.99
Bruggeman-Hanai	10.92	22.384	43.812	13.24	529.03
Wagner	31.35	-.0014	11.246	-	-
Clausius-Mossotti	31.35	-.0014	11.246	-	-
Onsager	31.35	-.0013	11.246	-	-
Landau-Lifshitz I	55.71	-.0013	3.183	-	-
Wiener paral	62.04	-.0013	1.658	-	-

Tableau V-2-1 : Permittivités réelles et imaginaires des systèmes en poudre calculées par plusieurs modèles et leurs écarts par rapport aux permittivités "expérimentales"

Ilménite en poudre a 11,7 GHz					
	Erreur Moyenne (%)	Permittivité du solide		Erreurs Moyennes (%)	
		Réel	Imag.	Réelle	Imag.
Grefte Multicouches	1.48	18.380	4.167	0.6379	13.95
McLachlan	3.09	18.690	3.766	1.027	2.98
Lichtnecker-Rother I	4.05	36.306	11.014	96.27	201.20
Böttcher	4.33	17.722	3.406	4.20	6.86
Bruggeman-Hanai	6.38	42.289	41.658	128.61	1039.13
Landau-Lifshitz II	6.61	15.419	2.638	16.65	27.86
Looyenga	8.00	18.498	3.657	0.0	0.0
Kraszewsky	9.97	15.281	2.705	17.39	26.03
Higuchi	11.65	15.07	2.470	18.53	32.46
Lichtnecker-Rother II	14.00	10.867	1.616	41.25	55.81
Wiener perp	14.00	10.867	1.616	41.25	55.81
Wagner	23.15	-.0011	19.555	-	-
Clausius-Mossotti	23.15	-.0011	19.555	-	-
Onsager	23.15	-.0011	19.555	-	-
Landau-Lifshitz I	43.05	-.0014	5.445	-	-
Wiener paral	44.90	-.0009	2.167	-	-
Ilménite en poudre a 22 GHz					
	Erreur Moyenne (%)	Permittivité du solide		Erreurs Moyennes (%)	
		Réel	Imag.	Réelle	Imag.
McLachlan	5.54	14.815	2.102	11.63	26.09
Böttcher	5.60	12.389	1.573	8.378	2.83
Lichtnecker-Rother I	5.66	21.896	4.074	64.98	144.40
Landau-Lifshitz II	7.22	11.442	1.300	13.79	22.02
Looyenga	8.97	13.272	1.667	0.0	0.0
Wagner	9.59	-.0011	41.315	-	-
Clausius-Mossotti	9.59	-.0011	41.315	-	-
Onsager	9.59	-.0011	41.315	-	-
Kraszewsky	10.09	11.396	1.276	14.14	23.46
Higuchi	11.38	11.472	1.197	13.56	28.19
Lichtnecker-Rother II	13.06	8.565	0.783	35.47	53.03
Wiener perp	13.06	8.565	0.783	35.47	53.03
Bruggeman-Hanai	18.32	36.282	30.169	173.37	1709.7
Wiener paral	31.79	-.0011	4.590	-	-
Grefte Multicouches	35.83	14.66	1.483	35.47	53.03
Landau-Lifshitz I	35.88	-.0014	11.294	-	-



## Charbon pulvérisé (type Dahm)

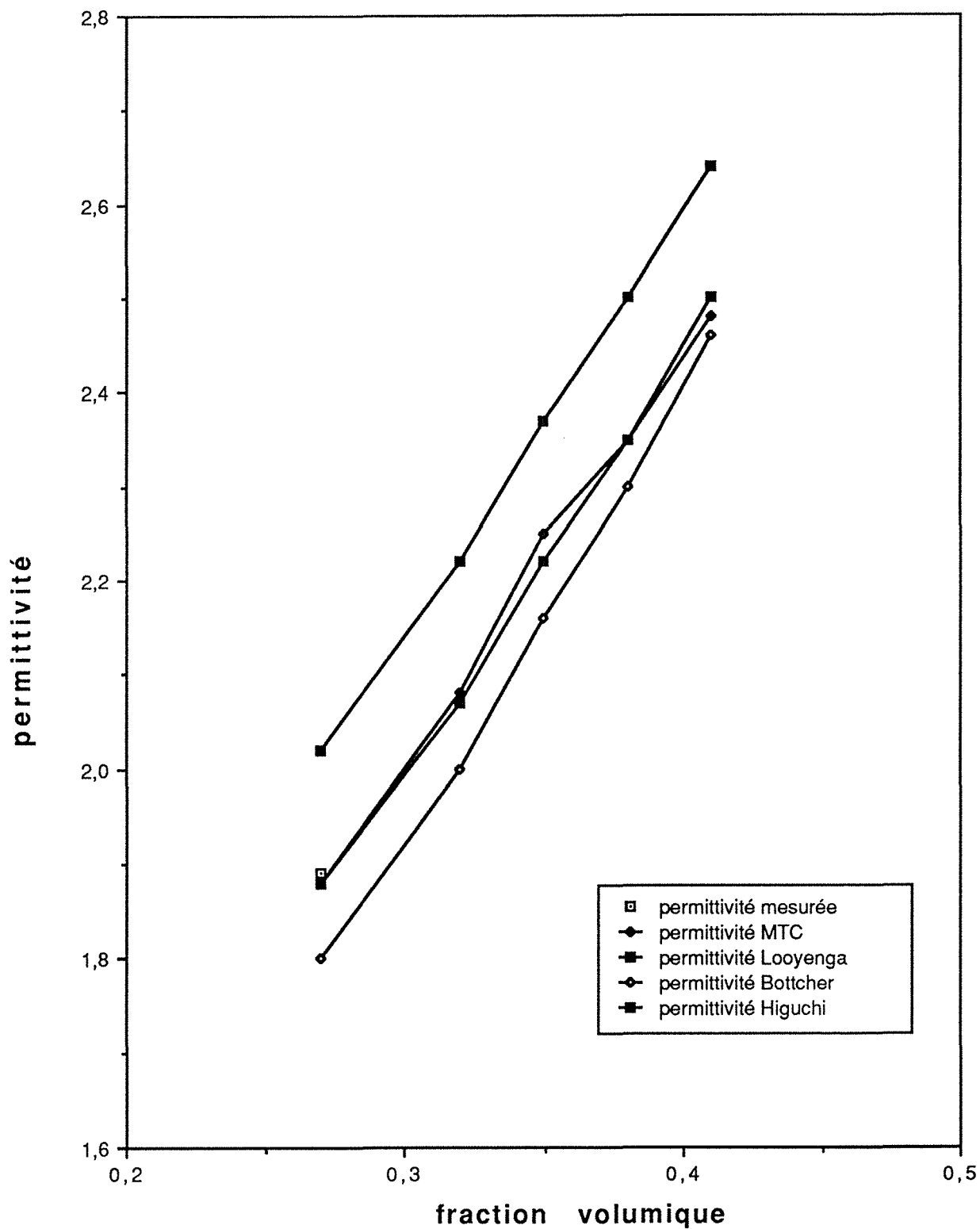


Figure 5-2-1 : Permittivité calculée par plusieurs modèles

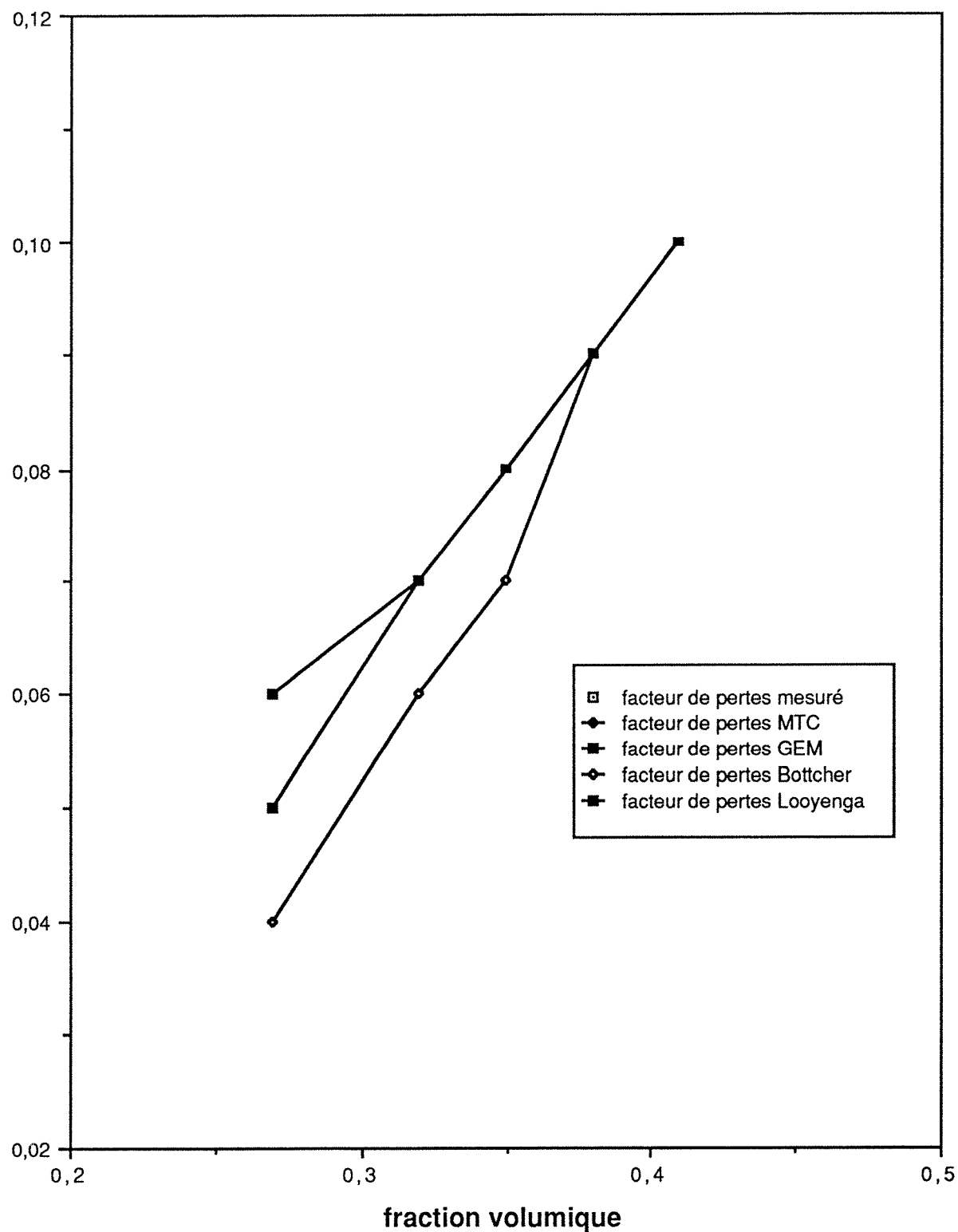
**Charbon pulvérisé (type Dahm)**

Figure 5-2-2 : Facteur de pertes calculé par plusieurs modèles

## Charbon pulvérisé (type Illinois)

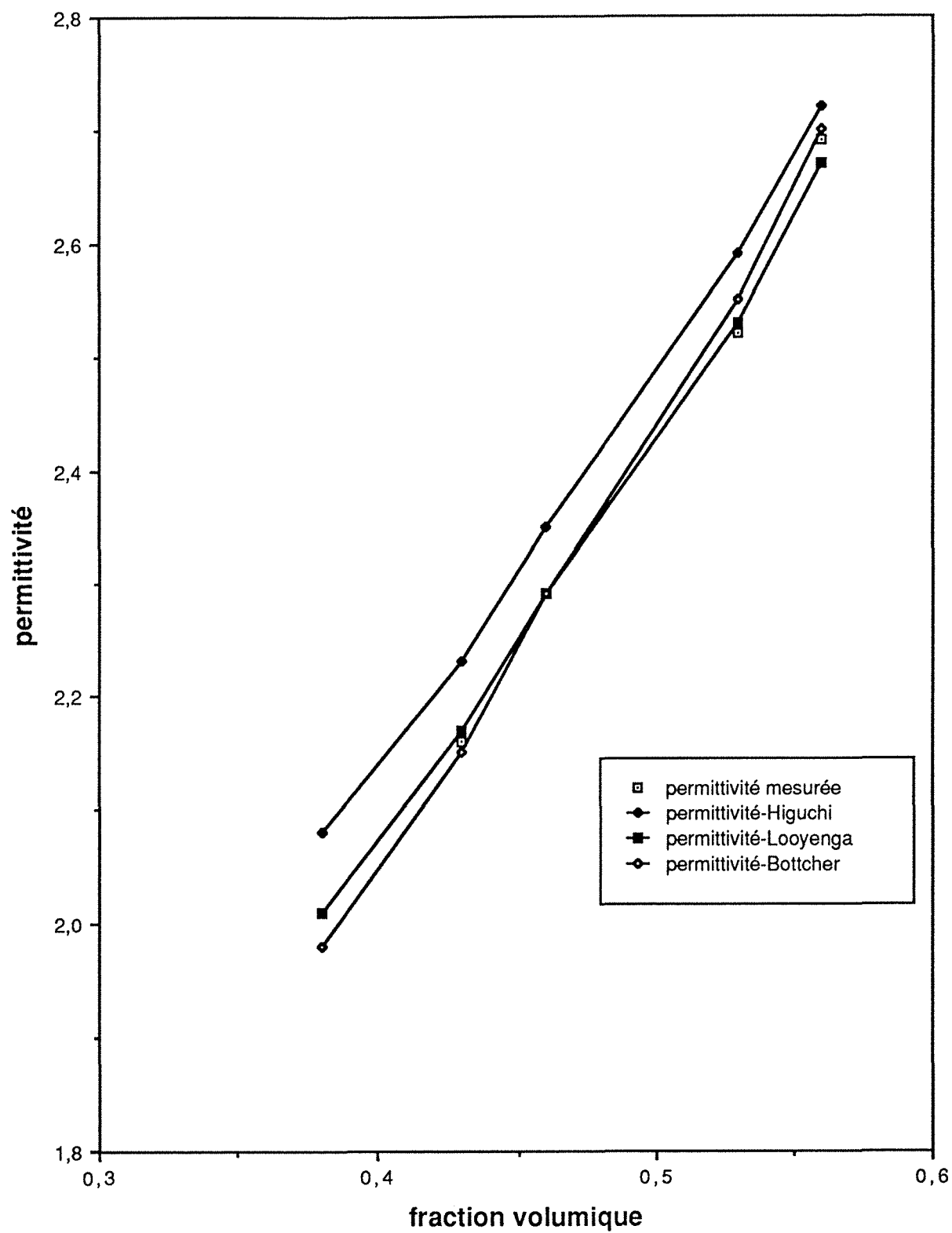


Figure 5-2-3 : Permittivité calculée par plusieurs modèles

## Charbon pulvérisé (type Illinois)

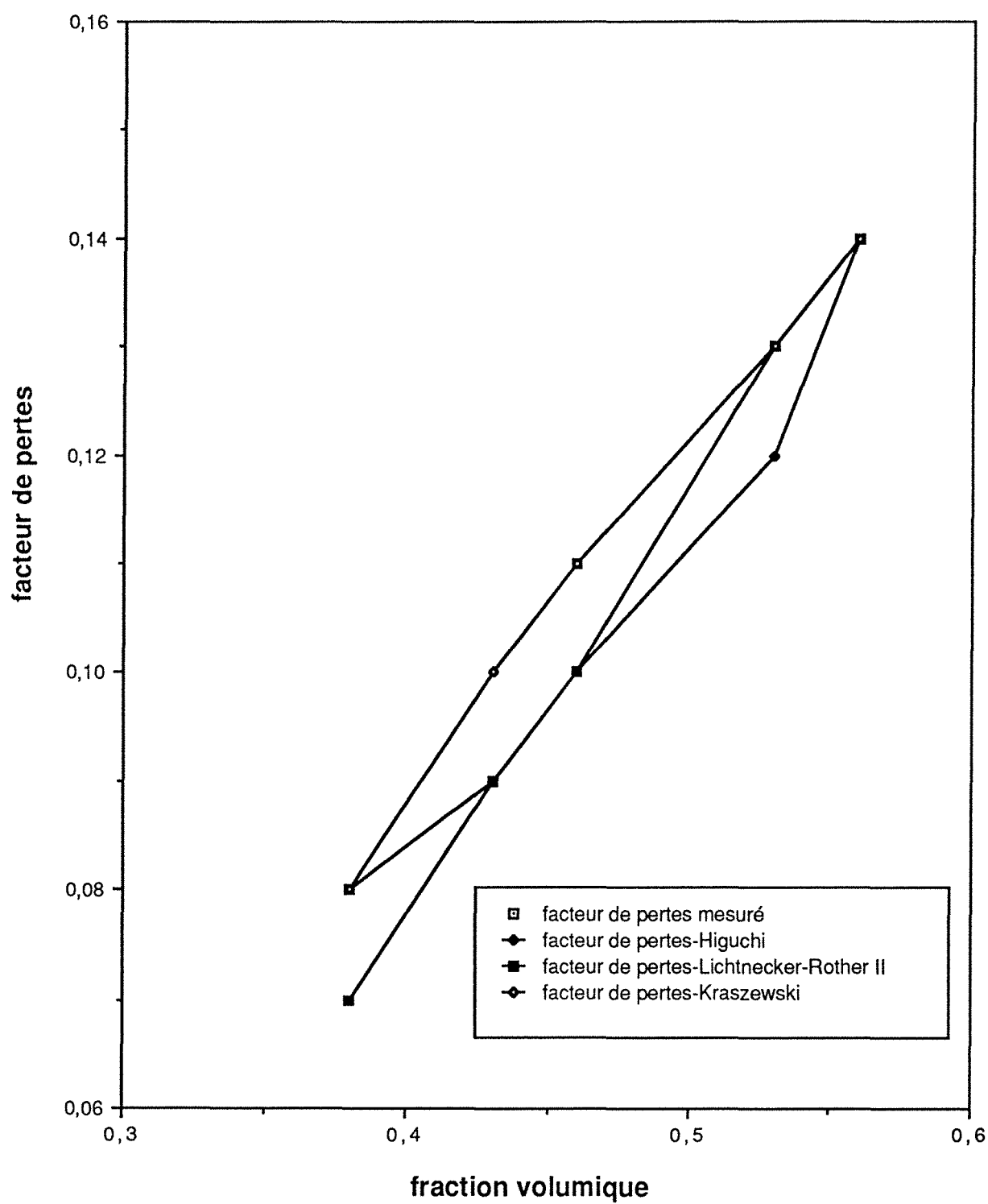


Figure 5-2-4 : Facteur de pertes calculé par plusieurs modèles

## Polymère "Rexolite 1422"

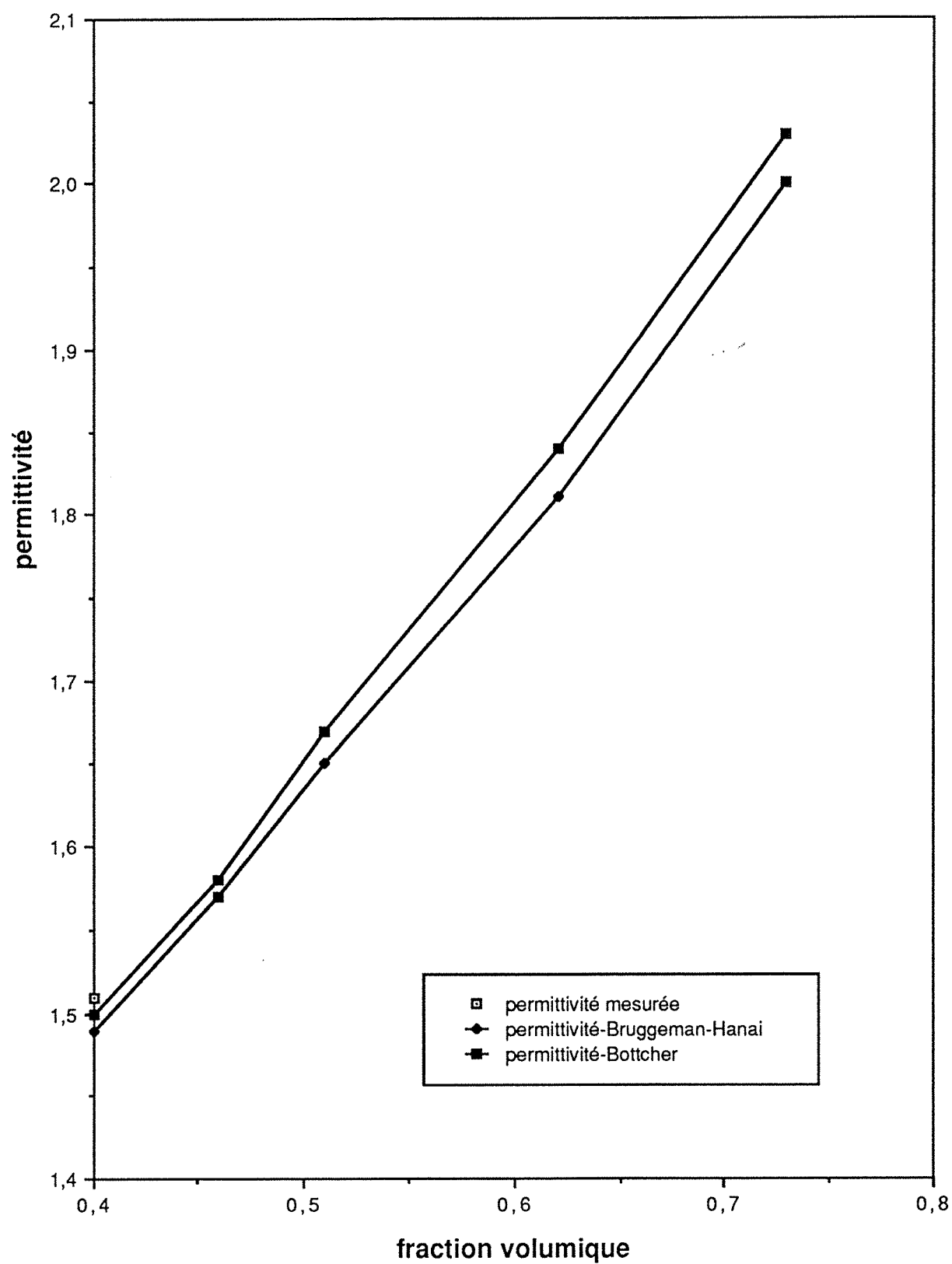


Figure 5-2-5 : Permittivité calculée par plusieurs modèles

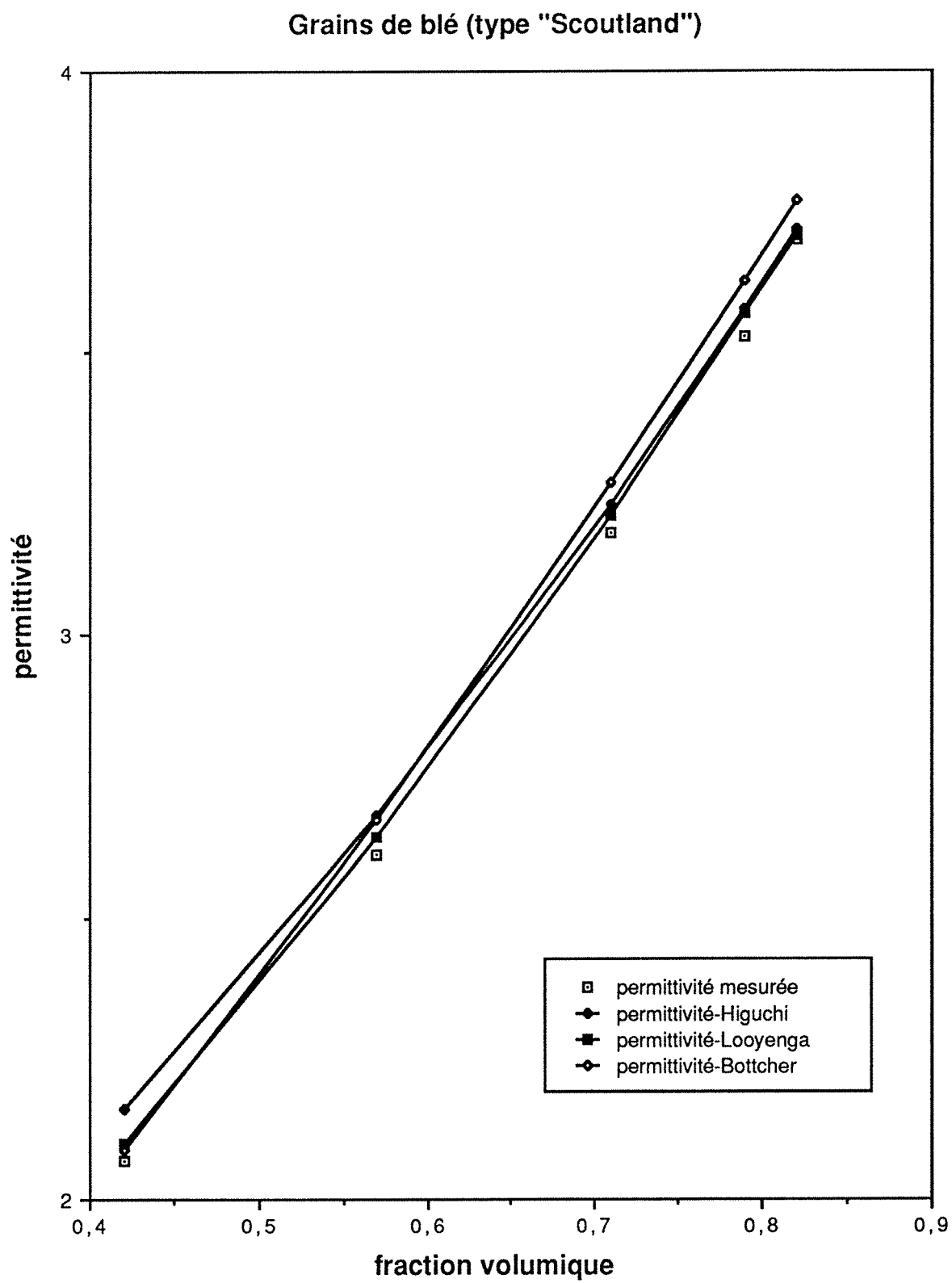


Figure 5-2-6 : Permittivité calculée par plusieurs modèles

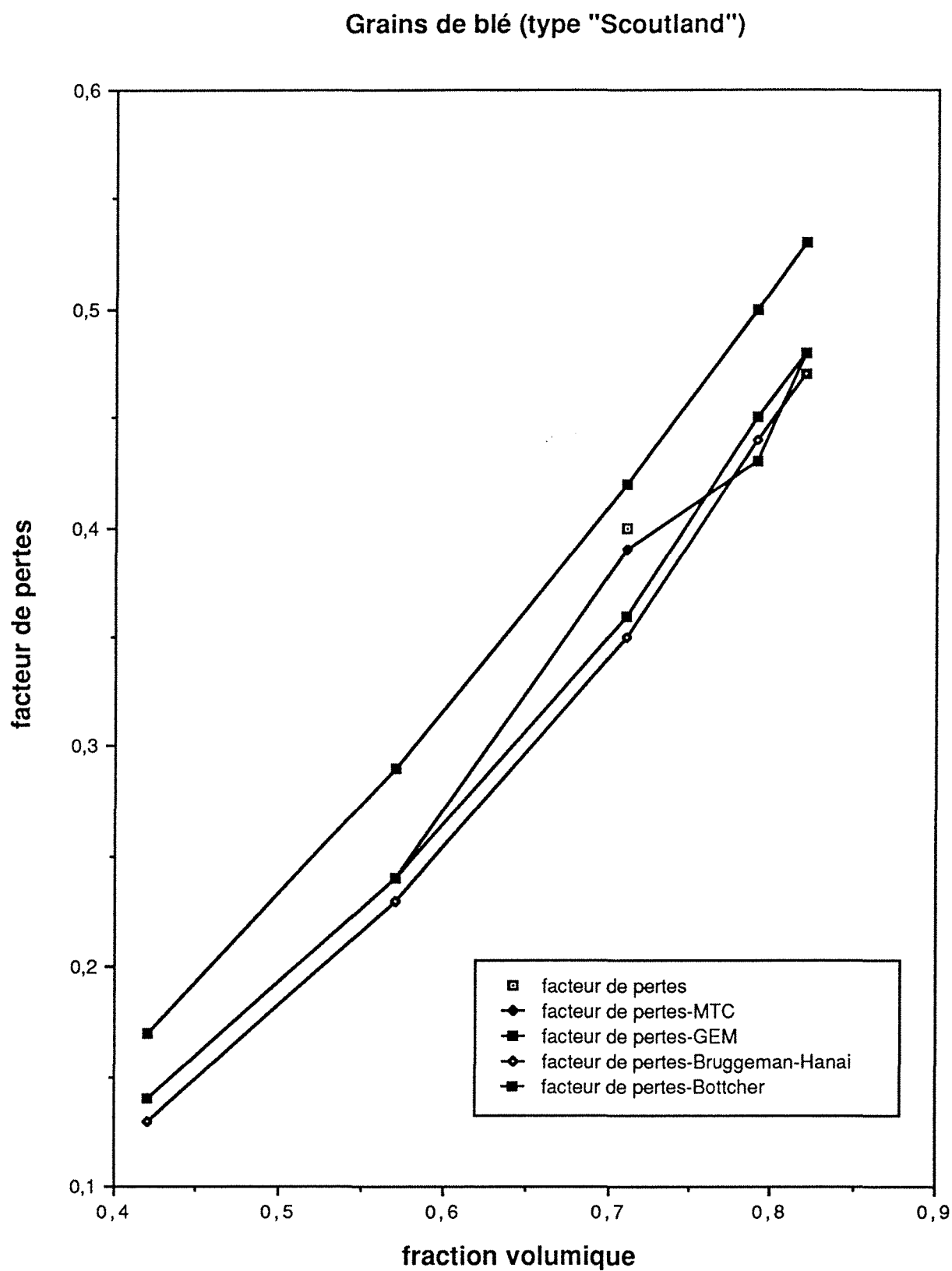


Figure 5-2-7 : Facteur de pertes calculé par plusieurs modèles

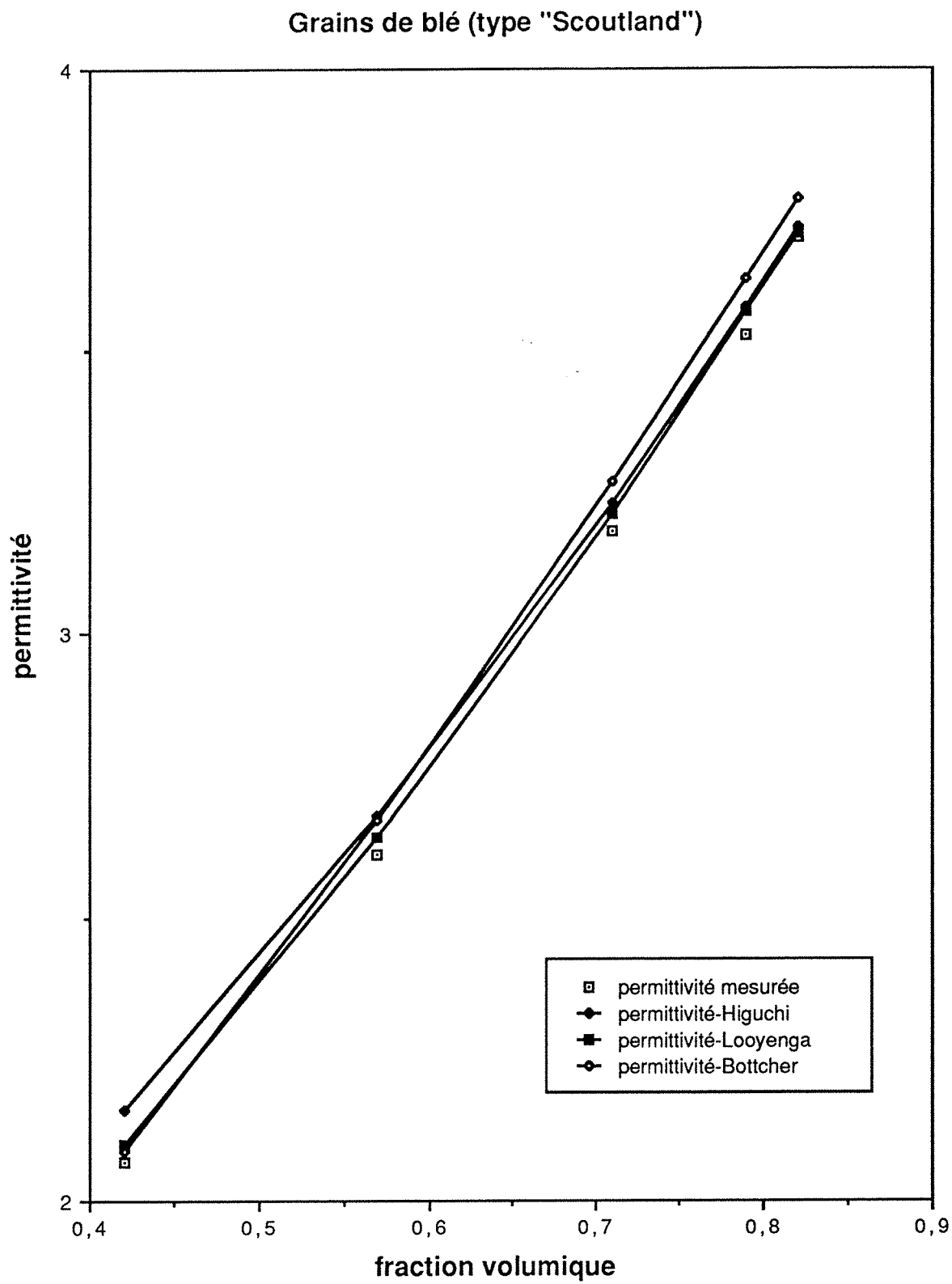


Figure 5-2-8 : Permittivité calculée par plusieurs modèles



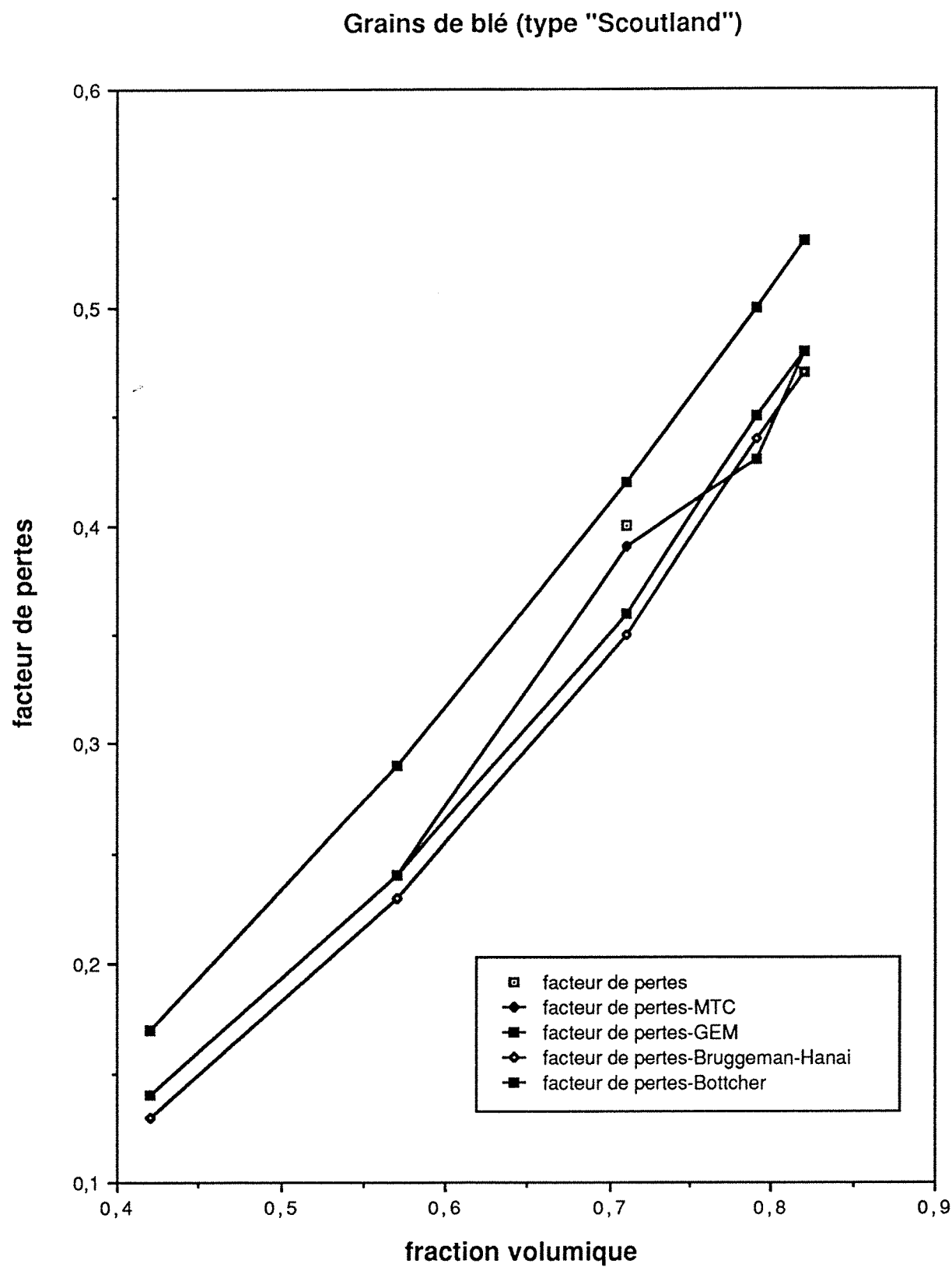


Figure 5-2-9 : Facteur de pertes calculé par plusieurs modèles

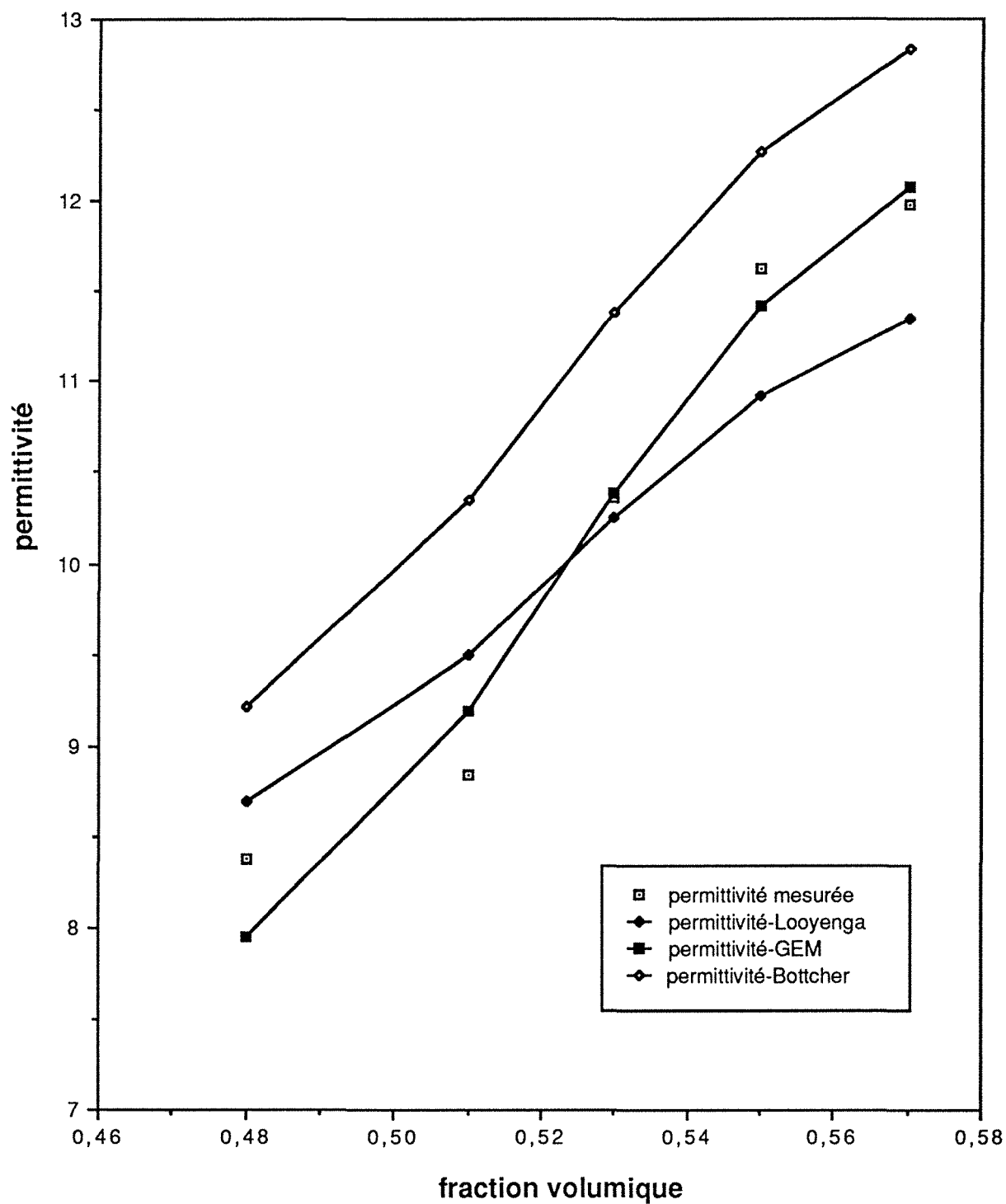
Ilménite en poudre ( $f = 1,0$  GHz)

Figure 5-2-10 : Permittivité calculée par plusieurs modèles

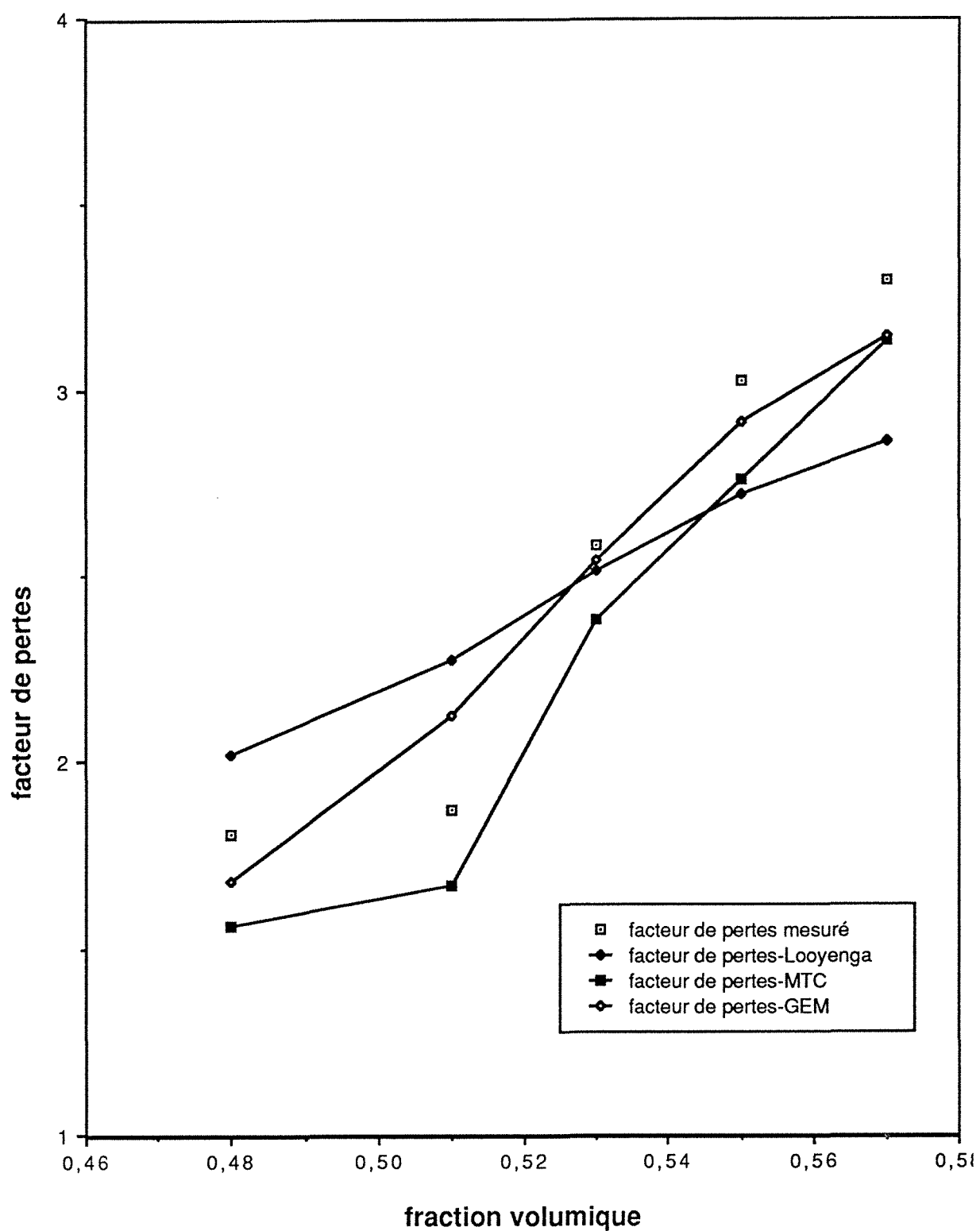
Ilménite en poudre ( $f = 1,0$  GHz)

Figure 5-2-11 : Facteur de pertes calculé par plusieurs modèles

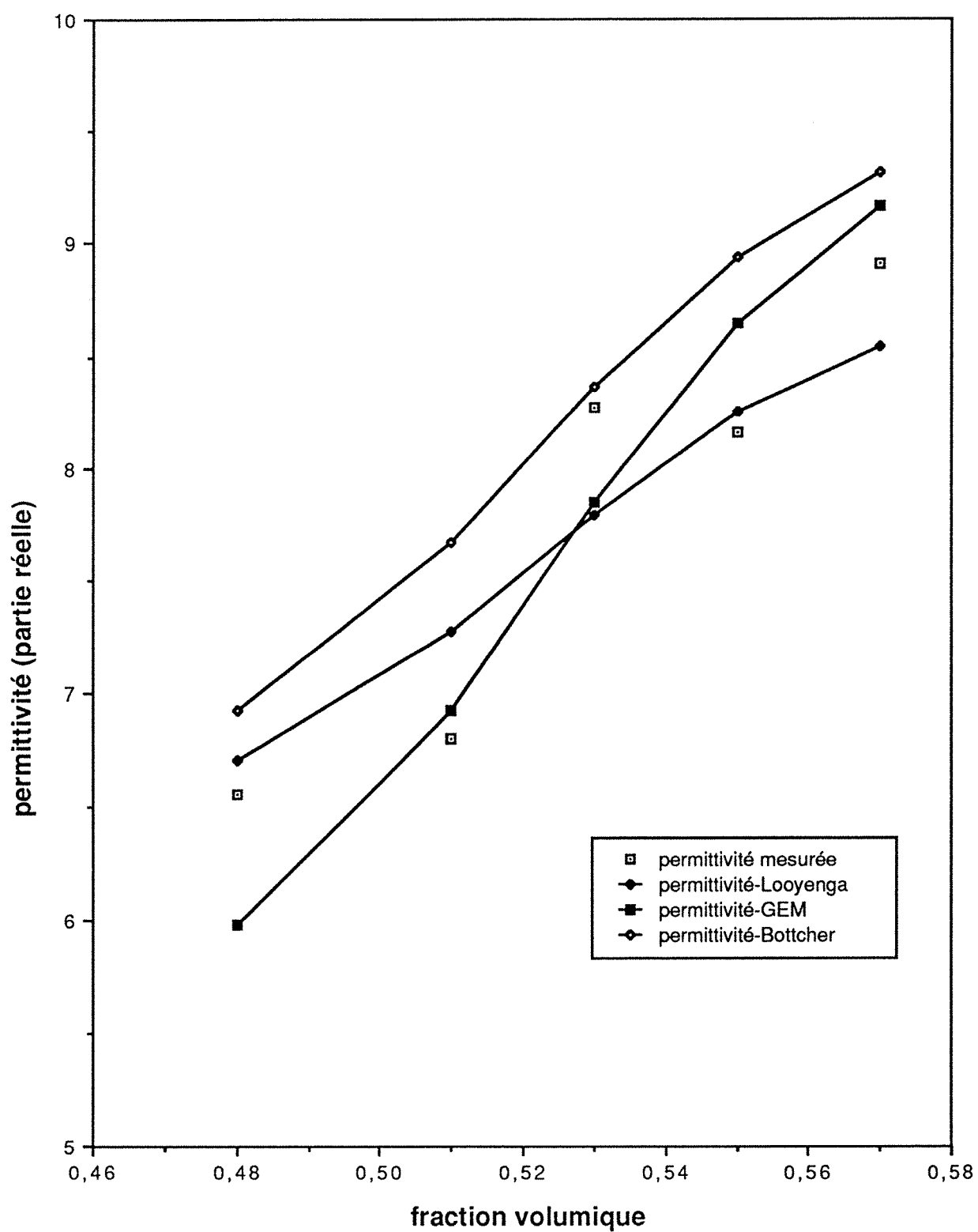
Ilménite en poudre ( $f = 2,45 \text{ GHz}$ )

Figure 5-2-12 : Permittivité calculée par plusieurs modèles

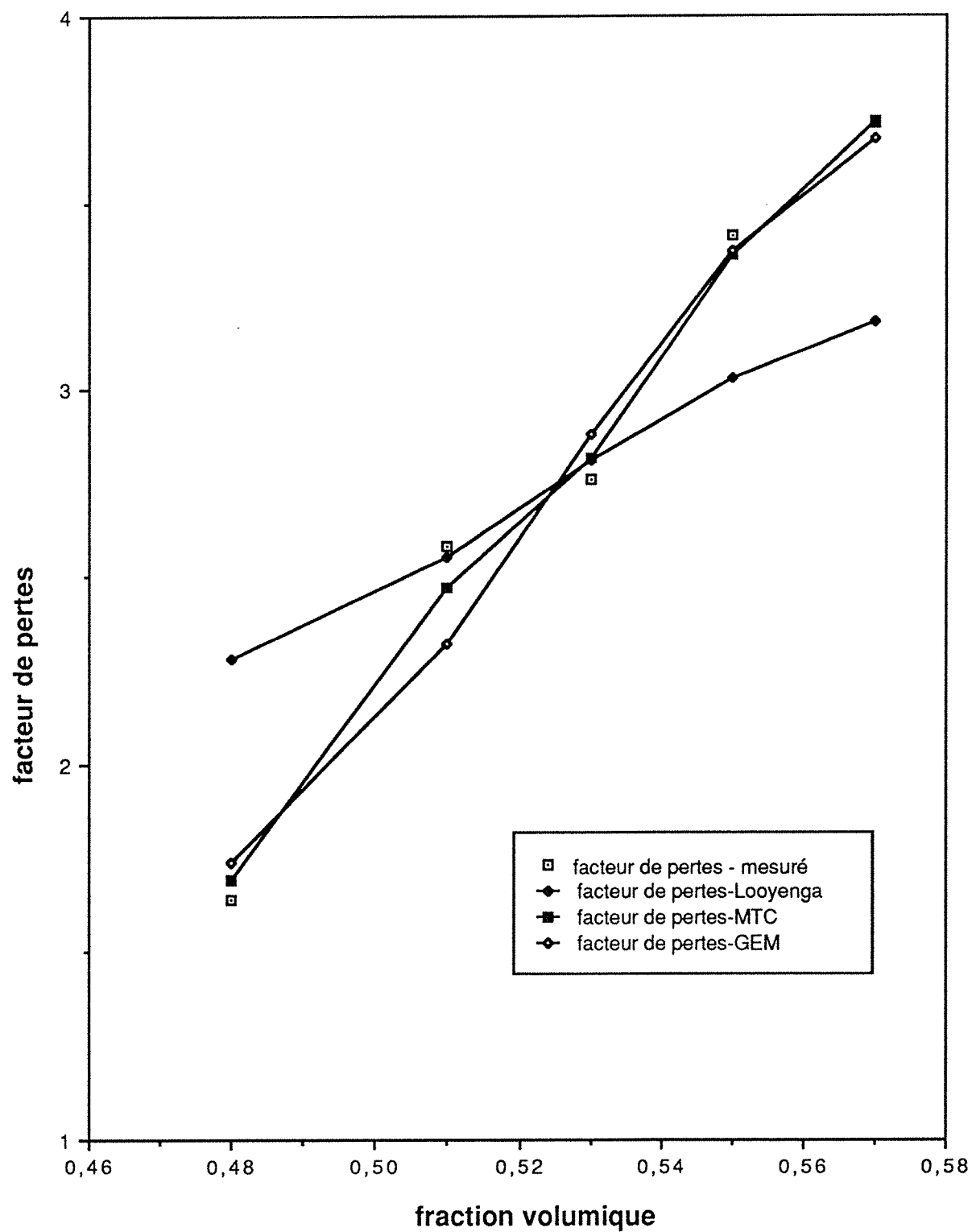
Ilménite en poudre ( $f = 2,45$  GHz)

Figure 5-2-13 : Facteur de pertes calculé par plusieurs modèles

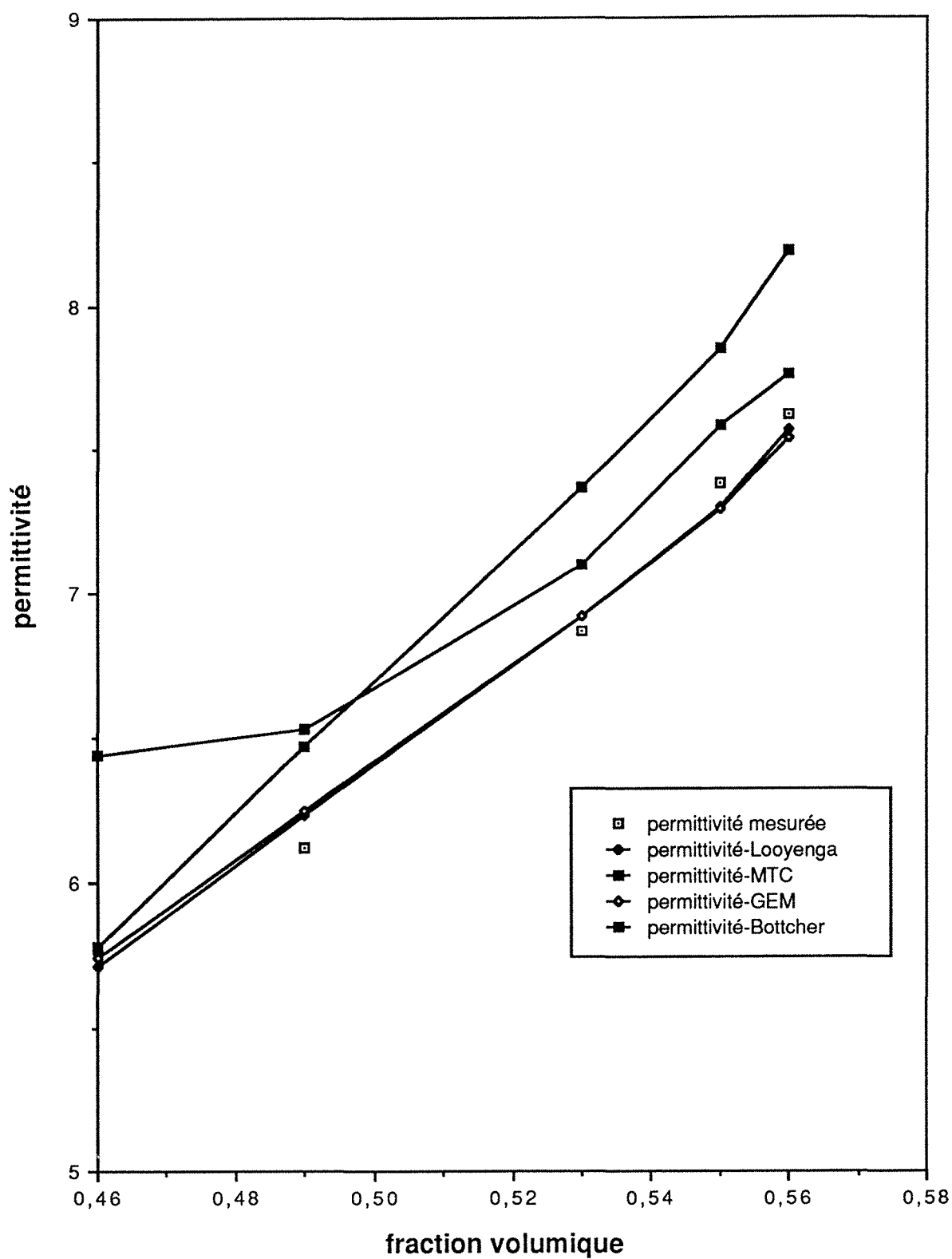
Ilménite en poudre ( $f = 5,0$  GHz)

Figure 5-2-14 : Permittivité calculée par plusieurs modèles

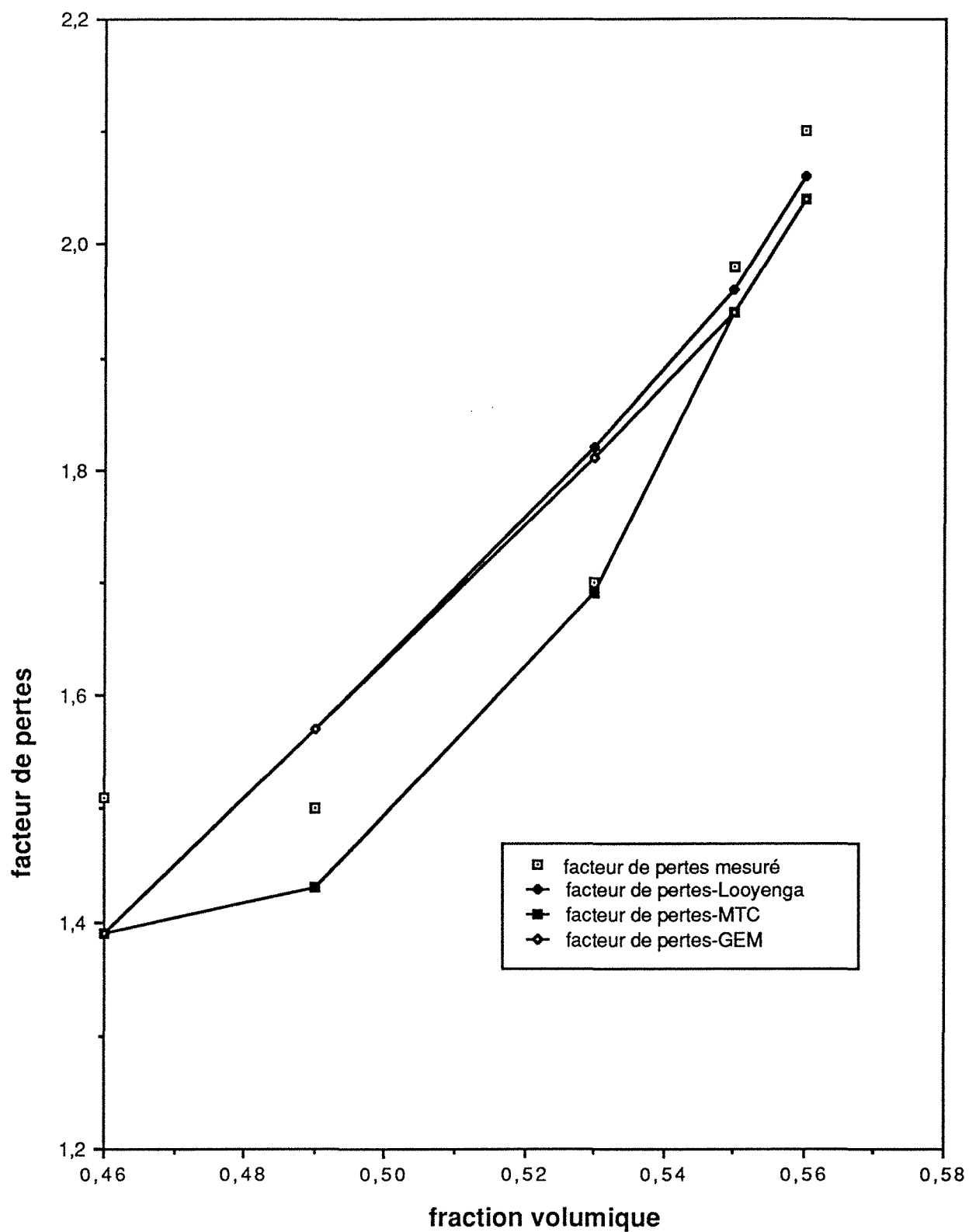
Ilménite en poudre ( $f = 5,0$  GHz)

Figure 5-2-15 : Facteur de pertes calculé par plusieurs modèles

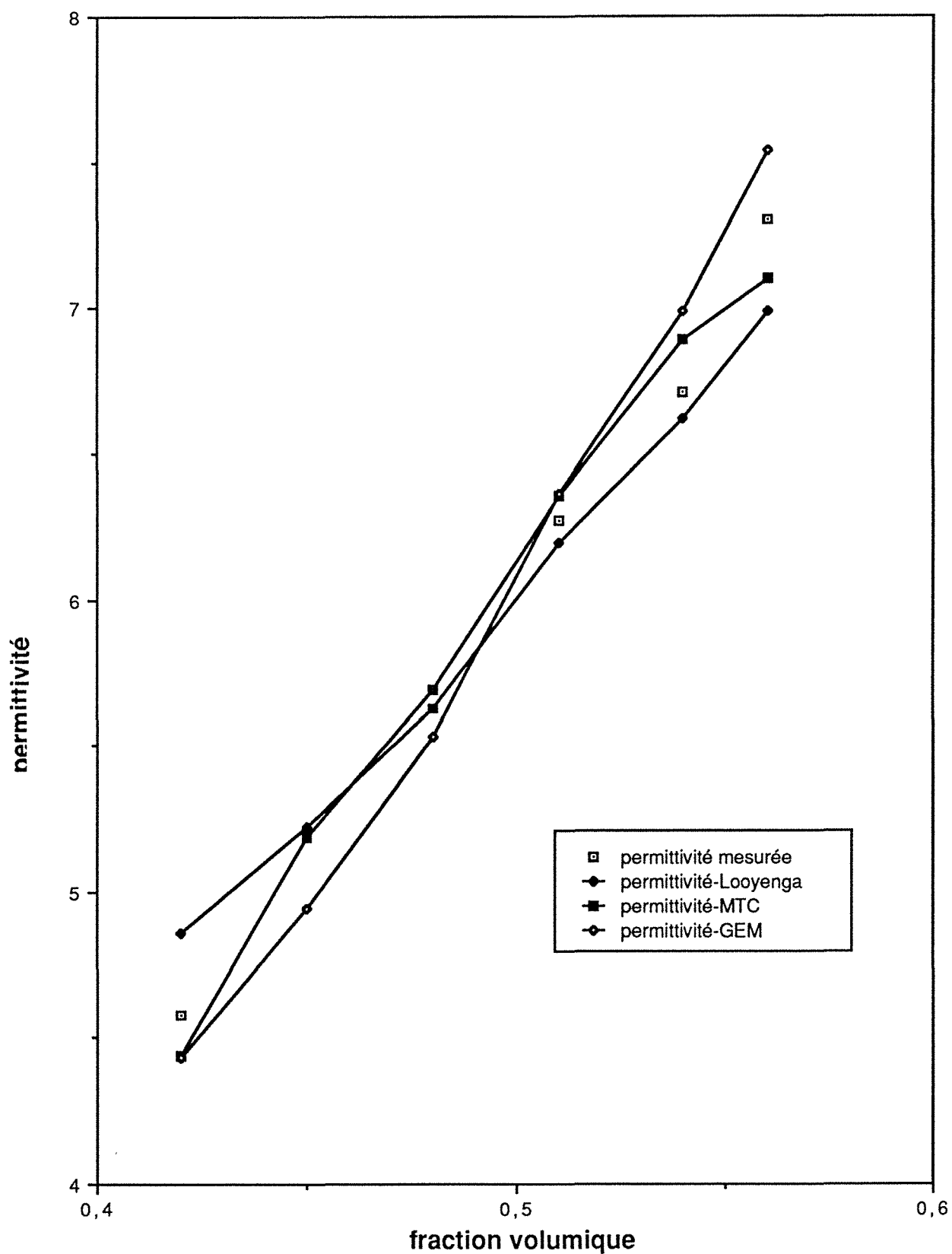
Ilménite en poudre ( $f = 11,0$  GHz)

Figure 5-2-16 : Permittivité calculée par plusieurs modèles



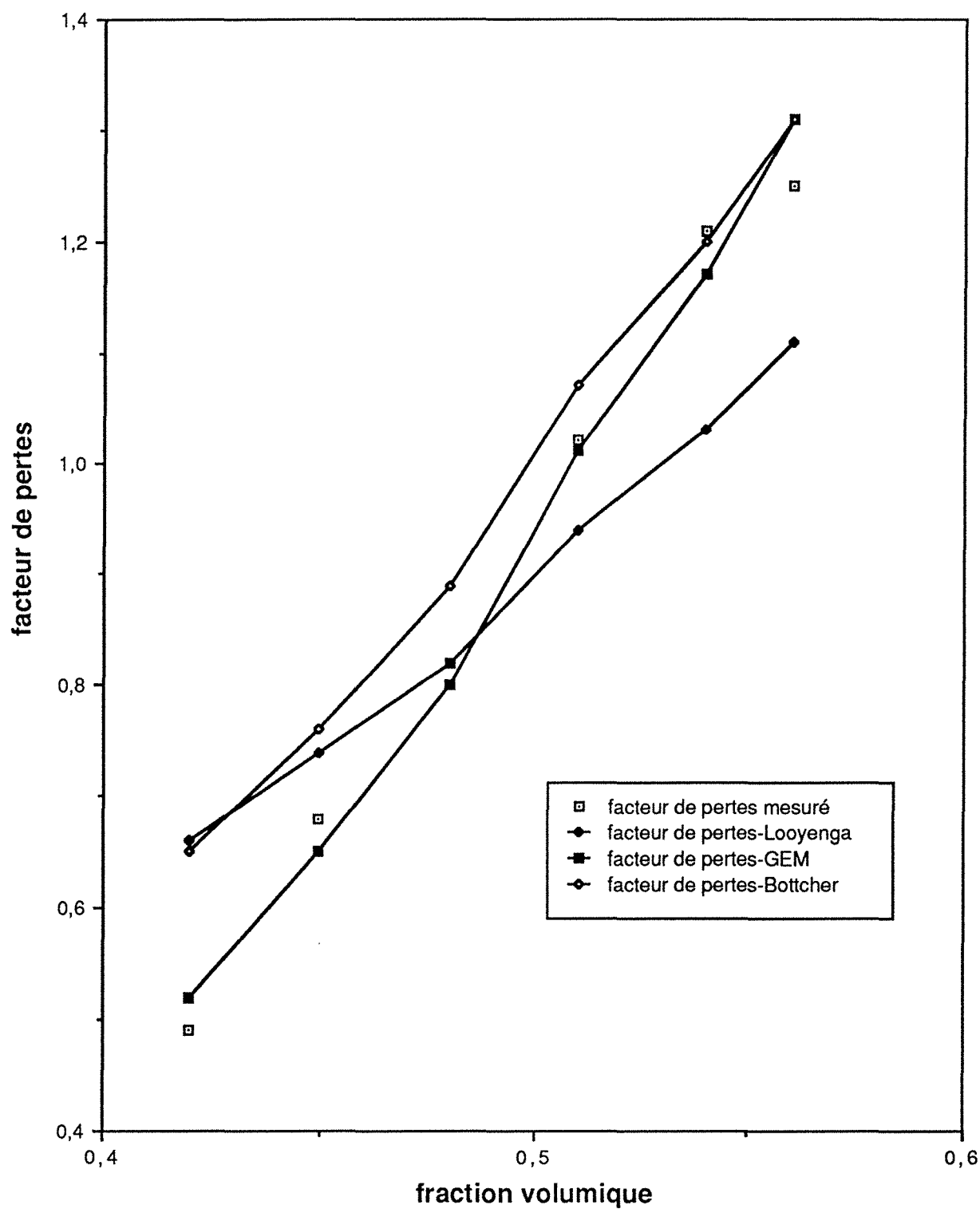
Ilménite en poudre ( $f = 11,7 \text{ GHz}$ )

Figure 5-2-17 : Facteur de pertes calculé par plusieurs modèles

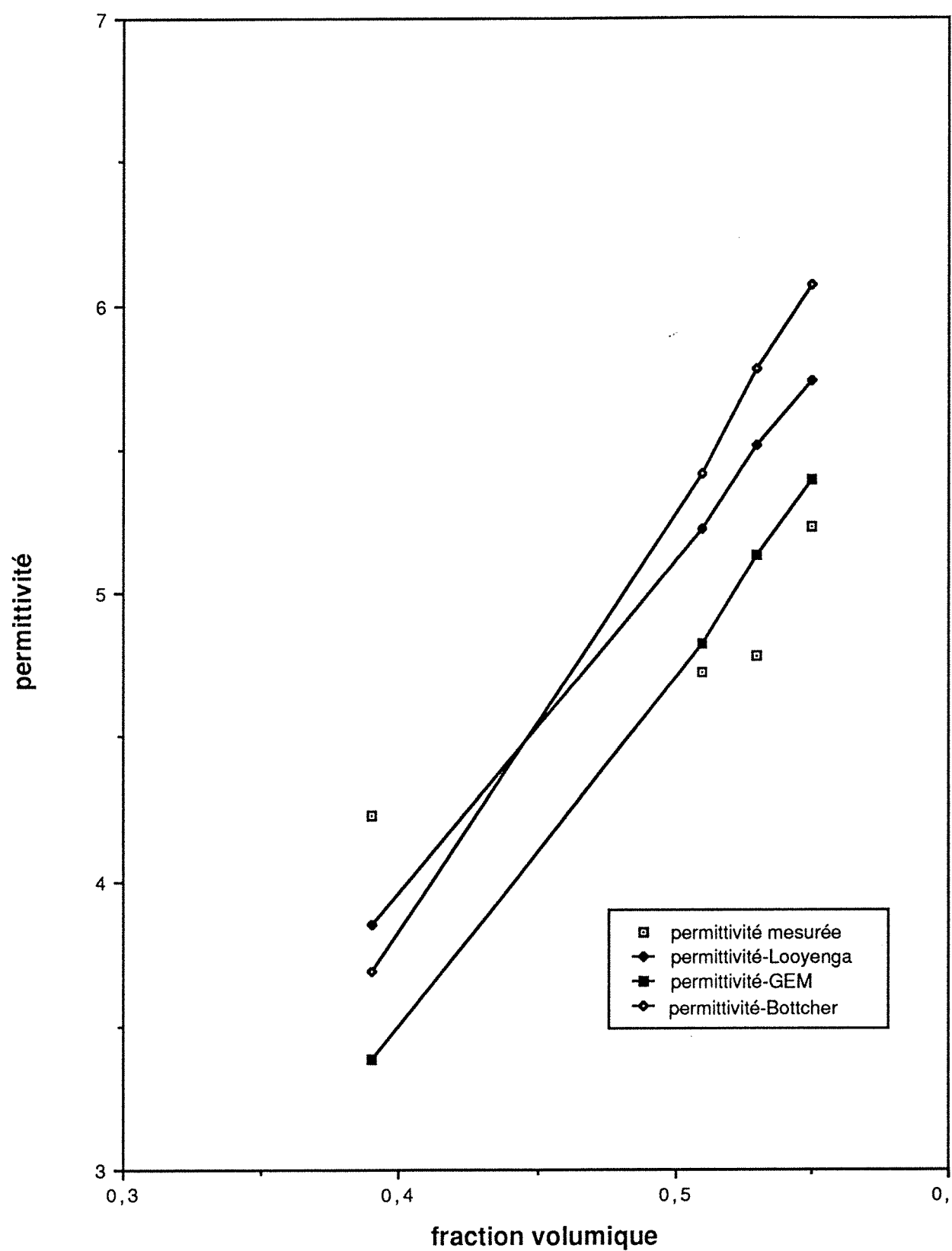
Ilménite en poudre ( $f = 22,0$  GHz)

Figure 5-2-18 : Permittivité calculée par plusieurs modèles

### V.3 - Performance des Modèles

Dans la prochaine section de ce chapitre, nous présentons sous la forme de tableaux, la synthèse de la performance des modèles suivants, appliqués aux systèmes groupés comme "Cas canoniques", "Emulsions Eau-Huile" et "Poudre-Air":

- Modèle de Wagner
- Modèle de Higuchi
- Modèle de Landau-Lifshitz pour les faibles concentrations
- Modèle de Clausius-Mossotti
- Modèle de Onsager
- Modèle de Lichtnecker-Rother I
- Modèle de Lichtnecker-Rother II
- Modèle de Landau-Lifshitz (théorie du type général)
- Modèles de Wiener
- Modèle de Kraszewski
- Modèle de Looyenga
- Modèle de Greffe Multicouches (MTC)
- Modèle de McLachlan (GEM)
- Modèle de Bruggeman-Hanaï
- Modèle de Böttcher

Dans ces tableaux, la colonne "Erreur Moyenne" représente la moyenne des erreurs relatives (entre les permittivités mesurées et celles calculées par ce modèle) sur toutes fractions volumiques pour ce système.

La classification choisie donne la position occupée par chacun des modèles lorsque les "erreurs moyennes" obtenues entre les 16 modèles étudiés sont rangées en ordre croissant.

Ensuite, à partir des résultats de ces tableaux, les modèles qui ont présenté les meilleures performances pour un groupe des systèmes ont été repris et leurs comportements ont été étudiés plus profondément. Par exemple, le modèle de Looyenga est utilisé pour vérifier la variation en fréquence d'un système poudre-air, les modèles de Böttcher et de Bruggeman-Hanaï pour vérifier si leur généralisation aux systèmes qui présentent de l'anisotropie géométrique améliore leurs résultats. Le comportement des facteurs de dépolarisation obtenus à partir de ces deux derniers modèles aux environs du seuil de percolation est aussi étudié.

Modèle de Wagner	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	9		0,62	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	10		3,33	
Nitrobenzène dans l'eau	8		0,74	
Particules minérales dans l'eau	9		4,38	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	12		5,18	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	10		4,02	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	9		47,28	
Eau dans huile de transformateur	6		22,13	
Eau dans terpène	6		27,49	
Terpène dans l'eau	12		16,20	
Microémulsions				
Saumure dans huile	13		84,30	
Huile dans saumure	6		57,83	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	10	10	59,57	94,20
2,45 GHz	12	10	51,89	75,37
5,56 GHz	11	10	48,11	73,31
11,00 GHz	11	10	42,71	70,28
22,00 GHz	11	11	35,33	67,24
Charbon type "Dahm"	11	10	15,07	45,82
Charbon type "Illinois"	11	11	10,51	40,71
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	11	10	8,53	20,40
Grains de blé type "Scoutland"	11	10	7,54	19,96
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	9	2	3,14	16,10
11,50 GHz	9	5	2,28	22,06
22,00 GHz	7	2	2,23	69,61
Kynar 2,45 GHz	11	9	6,13	24,78
11,50 GHz	11	10	5,82	29,07
22,00 GHz	11	10	6,16	40,05
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	11		24,84	
9,375 GHz	11		22,36	
KCl 20 MHz	11		8,27	
(100 μm) 9,375 GHz	11		10,32	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	9		8,35	
NaCl 20 MHz	12		10,03	
(100 μm) 9,375 GHz	10		14,50	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	9		11,64	

Modèle de Higuchi	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	3		0,17	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	4		0,66	
Nitrobenzène dans l'eau	3		0,39	
Particules minérales dans l'eau	5		1,85	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	2		0,41	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	5		2,45	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	11		54,95	
Eau dans huile de transformateur	12		96,48	
Eau dans terpène	13		29,85	
Terpène dans l'eau	8		11,57	
Microémulsions				
Saumure dans huile				
Huile dans saumure				
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	6	6	25,82	52,91
2,45 GHz	6	6	15,22	39,81
5,56 GHz	6	6	14,19	34,14
11,00 GHz	6	7	12,79	30,51
22,00 GHz	8	7	17,37	14,77
Charbon type "Dahm"	6	9	5,42	33,09
Charbon type "Illinois"	6	4	2,24	2,87
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	5	7	1,79	13,45
Grains de blé type "Scoutland"	4	7	1,78	15,00
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	2	9	0,39	19,06
11,50 GHz	1	11	0,41	36,22
22,00 GHz	4	9	1,70	70,23
Kynar 2,45 GHz	4	3	2,46	3,05
11,50 GHz	4	4	2,69	11,79
22,00 GHz	4	5	3,34	28,55
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	7		11,14	
9,375 GHz	7		11,10	
KCl 20 MHz	6		2,46	
(100 μm) 9,375 GHz	5		1,72	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	5		4,38	
NaCl 20 MHz	5		1,87	
(100 μm) 9,375 GHz	4		2,00	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	6		7,99	

Modèle de Landau-Lifshitz I	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	11		1,32	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	12		5,70	
Nitrobenzène dans l'eau	13		9,94	
Particules minérales dans l'eau	6		2,20	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	4		1,93	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	12		5,92	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	10		52,60	
Eau dans huile de transformateur	7		35,02	
Eau dans terpène	7		43,15	
Terpène dans l'eau	6		11,32	
Microémulsions				
Saumure dans huile	11		67,83	
Huile dans saumure	14		160,14	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	12	11	75,63	98,45
2,45 GHz	13	11	57,00	81,09
5,56 GHz	13	11	54,01	80,34
11,00 GHz	13	11	49,61	79,02
22,00 GHz	12	12	42,57	75,41
Charbon type "Dahm"	12	11	19,94	60,68
Charbon type "Illinois"	13	12	19,03	60,28
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	14	13	28,25	61,36
Grains de blé type "Scoutland"	14	13	24,27	57,70
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	13	11	8,03	30,65
11,50 GHz	13	3	8,02	19,90
22,00 GHz	13	12	8,83	73,17
Kynar 2,45 GHz	13	12	8,99	40,63
11,50 GHz	12	12	6,24	46,06
22,00 GHz	13	12	10,88	56,06
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	12		31,01	
9,375 GHz	12		25,54	
KCl 20 MHz	13		19,96	
(100 μm) 9,375 GHz	13		21,54	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	11		25,67	
NaCl 20 MHz	14		28,11	
(100 μm) 9,375 GHz	12		27,14	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	13		27,16	

Modèle de Clausius-Mossotti	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	7		0,54	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	9		2,85	
Nitrobenzène dans l'eau	6		0,62	
Particules minérales dans l'eau	8		3,90	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	11		4,31	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	8		3,57	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	8		41,37	
Eau dans huile de transformateur	5		19,37	
Eau dans terpène	5		24,44	
Terpène dans l'eau	10		12,15	
Microémulsions				
Saumure dans huile	10		67,44	
Huile dans saumure	4		51,41	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	11	10	62,11	94,20
2,45 GHz	10	10	43,24	75,37
5,56 GHz	10	10	40,09	73,31
11,00 GHz	10	10	35,59	70,29
22,00 GHz	10	11	28,26	67,24
Charbon type "Dahm"	10	10	12,56	45,82
Charbon type "Illinois"	10	11	8,76	40,71
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	10	10	7,11	20,40
Grains de blé type "Scoutland"	10	10	6,28	19,96
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	8	2	2,83	16,10
11,50 GHz	8	5	1,90	22,06
22,00 GHz	6	2	2,00	69,61
Kynar 2,45 GHz	10	9	5,52	24,78
11,50 GHz	10	10	5,24	29,07
22,00 GHz	9	10	5,54	40,05
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	10		16,56	
9,375 GHz	10		17,89	
KCl 20 MHz	10		5,51	
(100 μm) 9,375 GHz	10		8,25	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	9		8,35	
NaCl 20 MHz	10		6,68	
(100 μm) 9,375 GHz	9		10,87	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	9		11,64	

Modèle de Onsager	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	7		0,54	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	9		2,85	
Nitrobenzène dans l'eau	6		0,62	
Particules minérales dans l'eau	8		3,90	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	11		4,31	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	8		3,57	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	8		41,37	
Eau dans huile de transformateur	5		19,37	
Eau dans terpène	5		24,44	
Terpène dans l'eau	10		12,15	
Microémulsions				
Saumure dans huile	10		67,44	
Huile dans saumure	4		51,41	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	11	10	62,11	94,20
2,45 GHz	10	10	43,24	75,37
5,56 GHz	10	10	40,09	73,31
11,00 GHz	10	10	35,59	70,29
22,00 GHz	10	11	28,26	67,24
Charbon type "Dahm"	10	10	12,55	45,82
Charbon type "Illinois"	10	11	8,76	40,71
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	10	11	7,11	20,40
Grains de blé type "Scoutland"	10	10	6,28	19,96
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	8	2	2,83	16,10
11,50 GHz	8	5	1,90	22,06
22,00 GHz	6	2	2,00	69,60
Kynar 2,45 GHz	10	9	5,52	24,78
11,50 GHz	10	10	5,24	29,07
22,00 GHz	9	10	5,54	40,05
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	10		16,56	
9,375 GHz	10		17,89	
KCl 20 MHz	10		5,51	
(100 μm) 9,375 GHz	10		8,25	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	9		8,35	
NaCl 20 MHz	10		6,68	
(100 μm) 9,375 GHz	9		10,87	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	9		11,64	



Modèle de Lichtnecker-Röther I	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	10		1,21	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	11		3,68	
Nitrobenzène dans l'eau	10		2,12	
Particules minérales dans l'eau	12		16,98	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	7		3,08	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	11		4,47	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	3		19,49	
Eau dans huile de transformateur	4		12,48	
Eau dans terpène	3		8,18	
Terpène dans l'eau	3		10,86	
Microémulsions				
Saumure dans huile	7		65,76	
Huile dans saumure	10		75,86	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	8	8	37,14	57,62
2,45 GHz	8	8	25,52	43,53
5,56 GHz	9	8	24,24	42,72
11,00 GHz	9	8	22,13	41,38
22,00 GHz	6	8	15,96	44,29
Charbon type "Dahm"	9	7	10,78	29,63
Charbon type "Illinois"	9	9	7,99	31,48
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	9	4	5,53	8,88
Grains de blé type "Scoutland"	9	4	5,19	9,49
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	10	3	3,88	16,15
11,50 GHz	10	4	2,76	20,89
22,00 GHz	9	1	6,34	69,50
Kynar 2,45 GHz	12	10	6,64	25,24
11,50 GHz	11	11	5,82	29,78
22,00 GHz	12	11	6,45	40,58
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	6		8,69	
9,375 GHz	9		13,50	
KCl 20 MHz	9		4,26	
(100 μm) 9,375 GHz	9		7,05	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	7		6,75	
NaCl 20 MHz	8		3,93	
(100 μm) 9,375 GHz	8		7,97	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	7		8,66	

Modèle de Lichtnecker-Röther II	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	12		2,67	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	13		6,35	
Nitrobenzène dans l'eau	11		3,03	
Particules minérales dans l'eau	11		12,34	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	13		9,02	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	13		7,24	
Eau-Huile				
Emulsions				
Eau dans kérosène	14		120,33	
Eau dans huile de transformateur	14		206,26	
Eau dans terpène	14		163,37	
Terpène dans l'eau	13		17,68	
Microémulsions				
Saumure dans huile	3		27,24	
Huile dans saumure	3		46,40	
Poudre-Air				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	13	13	75,09	125,57
2,45 GHz	11	13	51,60	98,28
5,56 GHz	12	13	49,49	90,17
11,00 GHz	12	13	46,41	86,03
22,00 GHz	14	10	50,39	62,37
Charbon type "Dahm"	13	13	26,91	102,95
Charbon type "Illinois"	12	10	16,76	36,07
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	12	11	10,63	37,36
Grains de blé type "Scoutland"	12	11	11,70	43,66
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	12	12	5,64	45,44
11,50 GHz	12	13	5,30	65,60
22,00 GHz	11	11	6,34	71,40
Kynar 2,45 GHz	9	11	4,64	38,15
11,50 GHz	8	8	3,67	21,25
22,00 GHz	3	2	2,67	15,60
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	13		33,24	
9,375 GHz	14		40,54	
KCl 20 MHz	12		11,74	
(100 μm) 9,375 GHz	12		14,00	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	10		19,93	
NaCl 20 MHz	11		9,07	
(100 μm) 9,375 GHz	11		14,76	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	11		29,90	

Modèle de Landau-Lifshitz II	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	11		1,32	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	8		2,38	
Nitrobenzène dans l'eau	9		0,95	
Particules minérales dans l'eau	7		3,12	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	10		4,01	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	9		3,67	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	13		70,99	
Eau dans huile de transformateur	13		114,83	
Eau dans terpène	13		96,05	
Terpène dans l'eau	11		12,74	
Microémulsions				
Saumure dans huile	14		113,41	
Huile dans saumure	13		109,88	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	7	7	27,77	56,37
2,45 GHz	7	7	17,33	42,29
5,56 GHz	7	7	15,19	35,74
11,00 GHz	7	6	12,94	30,42
22,00 GHz	4	4	18,17	9,97
Charbon type "Dahm"	5	5	3,64	12,74
Charbon type "Illinois"	5	5	1,62	5,39
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	8	9	3,22	18,27
Grains de blé type "Scoutland"	7	8	3,10	17,65
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	3	8	0,55	18,86
11,50 GHz	5	10	0,57	34,03
22,00 GHz	5	5	1,71	69,84
Kynar 2,45 GHz	13	7	8,99	14,35
11,50 GHz	7	7	3,42	18,49
22,00 GHz	7	8	4,06	32,57
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	9		13,31	
9,375 GHz	5		4,23	
KCl 20 MHz	7		3,81	
(100 μm) 9,375 GHz	6		3,01	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	6		6,29	
NaCl 20 MHz	9		4,48	
(100 μm) 9,375 GHz	7		4,43	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	7		7,78	

Modèle de Wiener (c. parallèles)	Classification		Erreur Moyenne	
<b>Cas Canoniques</b>	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	13		4,11	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	14		10,57	
Nitrobenzène dans l'eau	12		6,24	
Particules minérales dans l'eau	13		51,17	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	14		8,54	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	14		11,75	
<b>Eau-Huile</b>				
<b>Emulsions</b>				
Eau dans kérosène	12		58,23	
Eau dans huile de transformateur	8		42,26	
Eau dans terpène	10		48,68	
Terpène dans l'eau	14		53,85	
<b>Microémulsions</b>				
Saumure dans huile	12		69,69	
Huile dans saumure	12		80,02	
<b>Poudre-Air</b>				
<b>Minéraux</b>	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	14	12	79,64	99,20
2,45 GHz	14	12	61,19	82,17
5,56 GHz	14	12	68,70	81,79
11,00 GHz	13	13	48,46	77,78
22,00 GHz				
Charbon type "Dahm"	14	12	29,62	74,82
Charbon type "Illinois"	14	13	25,80	70,16
<b>Céréales</b>				
Grains de blé type "Scout66"	13	12	23,64	54,95
Grains de blé type "Scoutland"	13	12	22,62	56,17
<b>Plastiques</b>				
Rexolite 1422 2,45 GHz	14	8	10,39	32,94
11,50 GHz				
22,00 GHz				
Kynar 2,45 GHz	14	13	14,89	63,58
11,50 GHz	14	13	14,36	62,02
22,00 GHz	14	13	13,67	63,73
<b>Matériaux Céramiques</b>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	14		35,09	
9,375 GHz	13		35,33	
KCl 20 MHz	14		19,75	
(100 μm) 9,375 GHz	14		25,33	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	12		30,29	
NaCl 20 MHz	13		21,67	
(100 μm) 9,375 GHz	13		28,90	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	12		35,57	

Modèle de Kraszewski	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	9		0,61	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	5		0,98	
Nitrobenzène dans l'eau	6		0,62	
Particules minérales dans l'eau	2		0,33	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	8		3,62	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	5		1,20	
Eau-Huile				
Emulsions				
Eau dans kérosène	7		40,33	
Eau dans huile de transformateur	11		80,92	
Eau dans terpène	12		74,84	
Terpène dans l'eau	7		11,43	
Microémulsions				
Saumure dans huile	5		69,12	
Huile dans saumure	5		72,96	
Poudre-Air				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	5	5	20,35	36,37
2,45 GHz	5	5	13,90	28,95
5,56 GHz	5	5	13,12	24,80
11,00 GHz	5	5	12,24	24,41
22,00 GHz	7	5	17,01	10,19
Charbon type "Dahm"	7	6	6,23	27,58
Charbon type "Illinois"	7	3	4,18	2,43
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	7	8	3,19	16,35
Grains de blé type "Scoutland"	8	9	3,71	18,39
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	6	10	0,85	21,87
11,50 GHz	7	12	1,30	40,86
22,00 GHz	8	10	2,69	70,35
Kynar 2,45 GHz	3	4	1,30	4,61
11,50 GHz	3	3	2,01	9,70
22,00 GHz	1	4	2,32	25,82
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	8		12,56	
9,375 GHz	6		10,18	
KCl 20 MHz	8		4,17	
(100 μm) 9,375 GHz	8		3,83	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	8		7,11	
NaCl 20 MHz	7		3,53	
(100 μm) 9,375 GHz	6		4,17	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	8		10,57	



Modèle de Wiener (c. perpendiculaires)	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	12		2,67	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	13		6,35	
Nitrobenzène dans l'eau	11		3,03	
Particules minérales dans l'eau	11		12,34	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	13		9,02	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	13		7,24	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	14		120,33	
Eau dans huile de transformateur	14		206,26	
Eau dans terpène	14		163,37	
Terpène dans l'eau	13		17,68	
Microémulsions				
Saumure dans huile	3		27,24	
Huile dans saumure	3		46,40	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	13	13	75,09	125,57
2,45 GHz	11	13	51,60	98,28
5,56 GHz	12	13	49,49	90,17
11,00 GHz	12	13	46,41	86,03
22,00 GHz	14	10	50,39	62,37
Charbon type "Dahm"	13	13	26,91	102,55
Charbon type "Illinois"	12	10	16,76	36,07
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	12	11	10,63	37,36
Grains de blé type "Scoutland"	12	11	11,70	43,66
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	12	12	5,64	45,44
11,50 GHz	12	13	5,30	65,60
22,00 GHz	11	14	6,34	71,40
Kynar 2,45 GHz	9	11	4,64	38,15
11,50 GHz	8	8	3,67	21,25
22,00 GHz	3	2	2,67	15,60
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	13		33,24	
9,375 GHz	14		40,54	
KCl 20 MHz	12		11,74	
(100 μm) 9,375 GHz	12		14,00	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	10		19,93	
NaCl 20 MHz	11		9,07	
(100 μm) 9,375 GHz	11		14,76	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	11		29,90	

Modèle de Looyenga	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	3		0,17	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	4		0,66	
Nitrobenzène dans l'eau	5		0,60	
Particules minérales dans l'eau	12		5,10	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	3		1,83	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	6		2,18	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	4		20,17	
Eau dans huile de transformateur	11		80,92	
Eau dans terpène	7		54,49	
Terpène dans l'eau	6		7,21	
Microémulsions				
Saumure dans huile	7		60,27	
Huile dans saumure	11		70,06	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	2	3	4,74	11,79
2,45 GHz	1	3	3,36	11,21
5,56 GHz	1	2	0,89	3,82
11,00 GHz	1	3	0,60	2,91
22,00 GHz	3	6	8,89	12,86
Charbon type "Dahm"	1	3	0,14	5,70
Charbon type "Illinois"	1	6	0,24	10,28
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	3	5	1,05	8,96
Grains de blé type "Scoutland"	1	5	0,81	9,73
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	4	6	0,74	18,18
11,50 GHz	2	9	0,50	33,14
22,00 GHz	1	7	1,48	70,04
Kynar 2,45 GHz	5	5	3,06	6,64
11,50 GHz	5	5	3,07	15,28
22,00 GHz	6	6	3,72	3,92
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	3		5,34	
9,375 GHz	3		1,25	
KCl 20 MHz	3		1,41	
(100 μm) 9,375 GHz	3		0,44	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	3		2,52	
NaCl 20 MHz	3		1,25	
(100 μm) 9,375 GHz	3		0,21	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	3		3,97	



Modèle MTC	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	2		0,04	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	1		0,01	
Nitrobenzène dans l'eau	1		0,01	
Particules minérales dans l'eau	1		0,06	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	1		0,01	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	1		0,02	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	1		0,06	
Eau dans huile de transformateur	1		0,18	
Eau dans terpène	1		0,06	
Terpène dans l'eau	1		0,10	
Microémulsions				
Saumure dans huile	1		0,05	
Huile dans saumure	1		48,85	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	4	2	14,35	9,19
2,45 GHz	2	1	4,07	1,89
5,56 GHz	3	1	4,33	3,00
11,00 GHz	3	2	2,91	2,02
22,00 GHz	1	2	5,50	2,53
Charbon type "Dahm"	3	1	0,61	0,27
Charbon type "Illinois"	4	1	1,19	0,61
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	1	1	0,86	0,64
Grains de blé type "Scoutland"	3	1	1,34	0,84
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	11	1	4,28	15,57
11,50 GHz	11	1	5,05	6,77
22,00 GHz	12	3	6,51	69,62
Kynar 2,45 GHz	2	1	0,46	0,22
11,50 GHz	2	1	1,97	0,91
22,00 GHz	10	1	5,59	11,55
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	2		0,01	
9,375 GHz	2		0,13	
KCl 20 MHz	2		0,10	
(100 μm) 9,375 GHz	1		0,04	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	1		0,24	
NaCl 20 MHz	1		0,10	
(100 μm) 9,375 GHz	2		0,10	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	1		0,23	

Modèle GEM	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	1		0,03	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	3		0,20	
Nitrobenzène dans l'eau	2		0,10	
Particules minérales dans l'eau	3		0,45	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	2		0,82	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	3		0,61	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	2		8,85	
Eau dans huile de transformateur	2		4,88	
Eau dans terpène	2		8,17	
Terpène dans l'eau	2		0,69	
Microémulsions				
Saumure dans huile	2		0,04	
Huile dans saumure	6		85,76	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	1	1	2,35	6,01
2,45 GHz	3	2	4,13	3,82
5,56 GHz	2	3	0,95	4,02
11,00 GHz	2	1	1,52	0,68
22,00 GHz	2	1	6,52	2,41
Charbon type "Dahm"	2	2	0,37	0,86
Charbon type "Illinois"	2	2	0,34	1,95
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"				
Grains de blé type "Scoutland"				
Plastiques	2	2	0,98	1,30
	2	2	0,99	2,99
Rexolite 1422 2,45 GHz	1	4	0,33	16,25
11,50 GHz	4	2	0,55	16,98
22,00 GHz	10	8	2,75	70,19
Kynar 2,45 GHz	1	2	0,41	2,05
11,50 GHz	1	2	1,22	4,99
22,00 GHz	2	4	2,40	15,89
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	1		0,00	
9,375 GHz	1		0,04	
KCl 20 MHz	1		0,05	
(100 μm) 9,375 GHz	1		0,03	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	2		0,13	
NaCl 20 MHz	2		0,79	
(100 μm) 9,375 GHz	2		0,53	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	1		0,04	

Modèle de Bruggeman-Hanaï	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	5		0,39	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	7		2,03	
Nitrobenzène dans l'eau	4		0,43	
Particules minérales dans l'eau	6		2,43	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	9		3,64	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	7		2,77	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	5		28,67	
Eau dans huile de transformateur	3		6,78	
Eau dans terpène	4		9,95	
Terpène dans l'eau	2		0,36	
Microémulsions				
Saumure dans huile	7		83,78	
Huile dans saumure	5		69,79	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	9	8	41,76	75,78
2,45 GHz	9	9	26,00	55,71
5,56 GHz	8	9	24,18	52,77
11,00 GHz	8	9	21,26	49,37
22,00 GHz	5	9	14,66	50,06
Charbon type "Dahm"	8	8	8,12	30,01
Charbon type "Illinois"	8	8	4,57	26,91
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	6	3	2,43	3,17
Grains de blé type "Scoutland"	6	3	2,04	3,85
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	7	5	1,78	16,67
11,50 GHz	6	6	0,90	26,07
22,00 GHz	3	4	1,54	69,72
Kynar 2,45 GHz	8	8	4,58	17,85
11,50 GHz	9	9	4,24	23,13
22,00 GHz	8	8	4,69	35,85
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	4		5,93	
9,375 GHz	8		11,98	
KCl 20 MHz	7		3,57	
(100 μm) 9,375 GHz	4		1,46	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	2		2,27	
NaCl 20 MHz	4		1,28	
(100 μm) 9,375 GHz	7		9,43	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	4		4,06	

Modèle de Böttcher	Classification		Erreur Moyenne	
Cas Canoniques	Réelle		(%)	
Billes de verre dans le CCl <sub>4</sub>	3		0,23	
Chlorure d'ammonium dans le CCl <sub>4</sub>	6		1,20	
Nitrobenzène dans l'eau	8		0,67	
Particules minérales dans l'eau	4		1,29	
Lamelles de verre dans le nitrobenzène	6		1,93	
Lamelles de verre dans le CCl <sub>4</sub>	6		2,79	
<b>Eau-Huile</b>				
Emulsions				
Eau dans kérosène	6		28,90	
Eau dans huile de transformateur	9		49,55	
Eau dans terpène	6		50,94	
Terpène dans l'eau	4		0,91	
Microémulsions				
Saumure dans huile	8		65,76	
Huile dans saumure	12		76,33	
<b>Poudre-Air</b>				
Minéraux	Réelle	Imag.	Réelle	Imag.
Ilménite 1,0 GHz	3	4	9,95	24,27
2,45 GHz	4	4	5,61	17,53
5,56 GHz	4	4	4,50	13,41
11,00 GHz	4	8	3,41	8,41
22,00 GHz	4	3	12,87	7,35
Charbon type "Dahm"	4	4	2,50	6,08
Charbon type "Illinois"	3	6	0,58	10,16
Céréales				
Grains de blé type "Scout66"	4	6	2,05	15,44
Grains de blé type "Scoutland"	5	6	1,80	12,51
Plastiques				
Rexolite 1422 2,45 GHz	5	7	0,75	18,25
11,50 GHz	3	7	0,54	32,77
22,00 GHz	2	6	1,53	69,89
Kynar 2,45 GHz	6	6	3,62	10,44
11,50 GHz	6	6	3,26	17,06
22,00 GHz	6	7	3,87	31,73
Matériaux Céramiques				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné 20 MHz	5		8,17	
9,375 GHz	4		3,19	
KCl 20 MHz	6		3,56	
(100 μm) 9,375 GHz	5		2,38	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	4		1,18	
NaCl 20 MHz	6		4,60	
(100 μm) 9,375 GHz	6		3,06	
(10 - 25 μm) 9,375 GHz	5		4,64	

### V.3.1 - Modèle de McLachlan

Le paramètre  $v_c$  du modèle de McLachlan indique la tendance à s'agréger des systèmes analysés. Les valeurs calculées pour les microémulsions eau-huile (sauf pour le cas du système eau-kérosène) sont assez proches des valeurs expérimentales prévues pour le seuil de percolation (Tableaux V-1-13). Par rapport à l'estimation de la forme des inclusions, caractérisée par le facteur de dépolarisation  $N$  obtenu par le modèle de McLachlan, la valeur  $N=0,0316$  a été trouvée pour le système saumure dans l'eau. Pour ce système, étant donné que l'intervalle des permittivités étudiées est assez proche du seuil de percolation, le phénomène de la formation d'agrégats laisse prévoir une déviation importante de la forme sphérique pour les inclusions. Cette "distribution de formes" a été confirmée par Clarkson<11>, en étudiant le même système.

### V.3.2 - Modèle Greffe Multicouches - MTC

Ce modèle, de caractère asymétrique par rapport à l'inversion des phases, a donné de bons résultats pour les cas canoniques, et pour les émulsions eau-huile. Dans ce dernier cas, sa performance a été plus efficace quand la phase dispersée est la phase conductrice. Pour le système saumure dans huile, le lissage sur les points expérimentaux est bon, avant la transition de percolation.

Pour le système eau dans terpène, les résultats ont montré aussi un bon accord avec les mesures expérimentales, avant l'inversion des phases. Dans ce cas, le paramètre  $R/A$  suit assez bien les valeurs de  $(\phi)^{-1/3}$ . Si on ne considère pas l'inversion des phases et que l'on continue l'analyse avec les mêmes paramètres au-delà du seuil de percolation, les permittivités calculées seront encore en bon accord avec les valeurs physiques, mais le paramètre  $R/a$  devient constant et s'écarte de  $(\phi)^{-1/3}$ .

Ce comportement a été vérifié très clairement pour le système saumure dans huile ainsi que pour le système terpène dans eau. Pour l'émulsion eau dans terpène il y a eu apparition d'un plateau dans le graphique  $R/a$  en fonction de la fraction volumique après la percolation, mais d'une façon moins significative.

Cette anomalie sur le paramètre  $R/a$  pourrait s'expliquer à partir du fait que la définition de  $R/a$  est donnée pour des inclusions sphériques. Au voisinage

du seuil de percolation, dans le cas des émulsions, des effets dynamiques comme des morcellements et des changements de forme des gouttellettes ont été observés <11>, ce qui peut entraîner un écart entre  $R/a$  et  $1/\phi^3$ .

Alors, le modèle MTC, pour les inclusions sphériques, modélise bien les permittivités quasi-statiques, comme les émulsions des cas canoniques. Pour les systèmes eau-huile, il est plus efficace quand la phase dispersée est la phase aqueuse.

Pour les systèmes poudre-air, le modèle MTC modélise mieux les milieux plus conducteurs, comme les charbons, par rapport aux systèmes qui présentent des permittivités diélectriques plus élevées, comme l'ilménite. Les bons résultats pour les charbons peuvent être dûs au fait que ces matériaux forment une couche autour des particules, ce qui est prévu par ce modèle.

Les matériaux céramiques à faibles pertes, comme l'alumine, le chlorure de potassium et le chlorure de sodium en poudre sont aussi bien modélisés par le modèle MTC, présentant des écarts plus élevés pour ceux qui ont des granulométries plus fines.

### V.3.3 - Modèle de Looyenga

Ce modèle (équation II.1.1.7.3) a été développé parallèlement par Looyenga pour des systèmes à inclusions sphériques, et par Landau et Lifshitz pour tous les mélanges isotropes à deux composants, indépendamment de leur structure microscopique.

Bien que les modèles symétriques ne soient pas recommandés pour l'analyse des propriétés diélectriques des émulsions, le modèle de Looyenga a donné de bons résultats pour ce type de mélanges dans les cas des systèmes étudiés. La restriction à son utilisation pour ce type de système, provient du contraste diélectrique entre les deux phases, car il ne modélise pas bien les émulsions à fort contraste diélectrique.

Le Tableau V-1-2 montre que pour l'analyse des cas canoniques, les erreurs moyennes du modèle de Looyenga augmentent avec le contraste diélectrique (c.d.) entre les phases, étant plus faibles pour les billes de verre dans le tetrachlorure de carbone (c.d. = 2,062) et plus importantes pour les particules

minérales dans l'eau (c.d. = 13,413). D'autre part, pour des systèmes anisotropes, comme ceux qui ont des lamelles ou des bâtonnets de verre comme phase dispersée, entre tous les modèles qui ne prennent pas en compte la morphologie du système, c'est le modèle de Looyenga qui donne les erreurs moyennes les plus faibles.

## Poudres

Pour la modélisation des systèmes poudre-air, le modèle de Looyenga présente de très bonnes performances par rapport à d'autres modèles déduits pour des mélanges à inclusions sphériques, malgré la différence entre les permittivités des deux phases. Cela pourrait être dû au fait que, pendant le compactage de la poudre en vue des mesures, les particules changent de forme et le modèle de Looyenga n'est prévu que pour tous les types de sphéroïdes.

Sur le tableau qui montre la performance du modèle de Looyenga au début de cette section, on peut remarquer les bons résultats obtenus par cette loi de mélange pour les systèmes ilménite-air. L'échantillon analysé est constitué d'un mélange d'oxydes de fer et de titane, dont la formule peut être représentée par  $\text{TiFeO}_3$ . Ses propriétés diélectriques mesurées dans l'intervalle de 1 à 22 GHz montrent une permittivité réelle qui décroît avec la fréquence, tandis que le facteur de pertes augmente jusqu'à la fréquence de 2,45 GHz et décroît ensuite, ce qui laisse prévoir un phénomène de relaxation diélectrique présentant une fréquence de relaxation caractéristique entre 2,45 et 5,5 GHz. Le rapport entre les parties imaginaires et réelles de la permittivité pour chaque fraction volumique n'est pas négligeable, ce qui rend ce système intéressant pour une étude en fonction de la fréquence, et pour des applications en absorption hyperfréquence.

Le modèle de Looyenga a bien modélisé la permittivité réelle de ce système. Pour la partie imaginaire, les erreurs moyennes relatives ont été plus élevées, mais ce problème s'est présenté aussi pour tous les autres modèles utilisés pour analyser les poudres.

Pour vérifier la raison de la bonne performance du modèle de Looyenga pour le cas du mélange ilménite-air, on a étudié d'abord l'allure de la fonction  $\epsilon_M''$  en fonction de  $\epsilon_M'$ , pour les fractions volumiques de 0,463, 0,484, 0,479, 0,505 et 0,547 pour les fréquences de 1; 2,45; 5,5; 11 et 22 GHz. Le comportement des

courbes laisse prévoir une relaxation diélectrique de ce mélange pour une fréquence de relaxation proche de 2,45 GHz.

Les modèles qui décrivent la relaxation diélectrique ( Debye, Debye corrigé par la conductivité, Cole-Cole et Cole-Davidson) sont applicables seulement dans le cas des corps purs. Pour étudier les paramètres de la relaxation du mélange ilménite-air, on a tracé les graphiques  $\log(\epsilon_M'')$  en fonction du  $\log(\text{fréquence})$ , pour chaque fraction volumique et pour l'ilménite pure. L'allure des courbes est la même soit pour le mélange ilménite-air, soit pour l'ilménite pure, ce qui montre que, comme la phase continue ne présente pas de pertes par relaxation, le mélange suit le comportement diélectrique de la phase dispersée. Alors, on a appliqué les modèles de Debye, Debye corrigé par la conductivité, Cole-Cole et Cole-Davidson aux données des variations de la permittivité en fonction de la fréquence du mélange. Les résultats sont montrés sur le Tableau V-3-2.

Les résultats du Tableau V-3-2 peuvent être affectés d'erreurs importantes, étant donné le faible rapport entre le nombre de points disponibles et le nombre de paramètres optimisés. Un critère pour évaluer les résultats est la comparaison entre ceux obtenus par optimisation et ceux(( obtenus graphiquement pour le temps de relaxation  $\tau_{cc} = (1/2\pi f_{cc})$ . D'après le graphique, la fréquence caractéristique de relaxation est proche de 2,0 GHz pour le solide et ne change pas de façon importante dans l'intervalle de fraction volumiques étudié, ce qui donne  $\tau_{cc} \cong 0,0796$  s, ce qui coïncide avec l'ordre de grandeur retrouvée par les modèles de Cole-Cole et Cole-Davidson pour  $\phi = 0,526$ . Néanmoins, la valeur de  $\epsilon_\infty$ , qui devrait être constante sur tout l'intervalle de fractions volumiques étudié varie quelque peu entre les quatre modèles.

D'après ces résultats, on ne peut pas conclure que la relaxation du système ilménite-air suit un des quatre modèles ici étudiés. Néanmoins, le temps de relaxation caractéristique peut être estimé avec une bonne précision par le modèle de Debye.



Figure V-3-1 : Diagrammes de Cole-Cole pour le système  
Ilménite-air

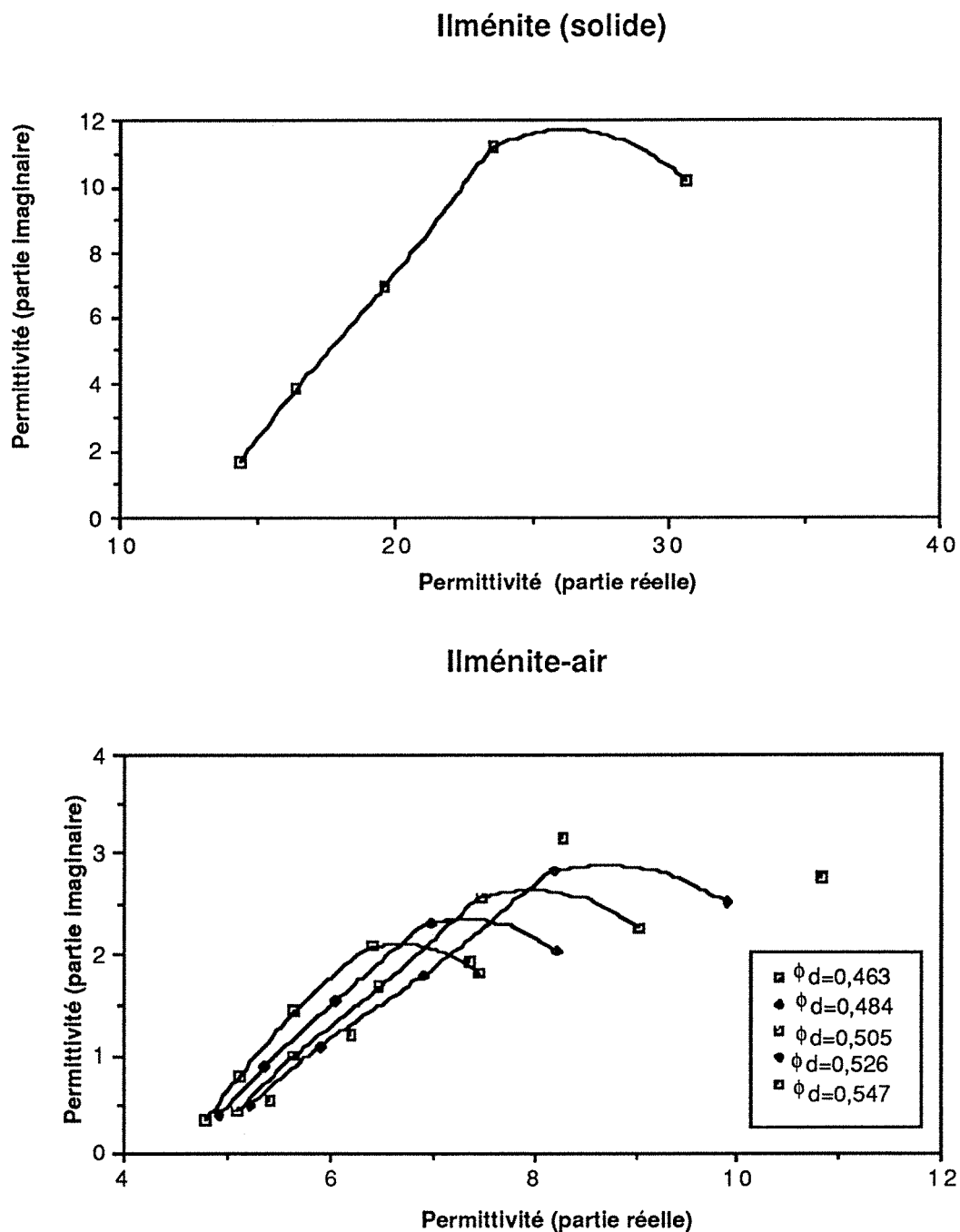
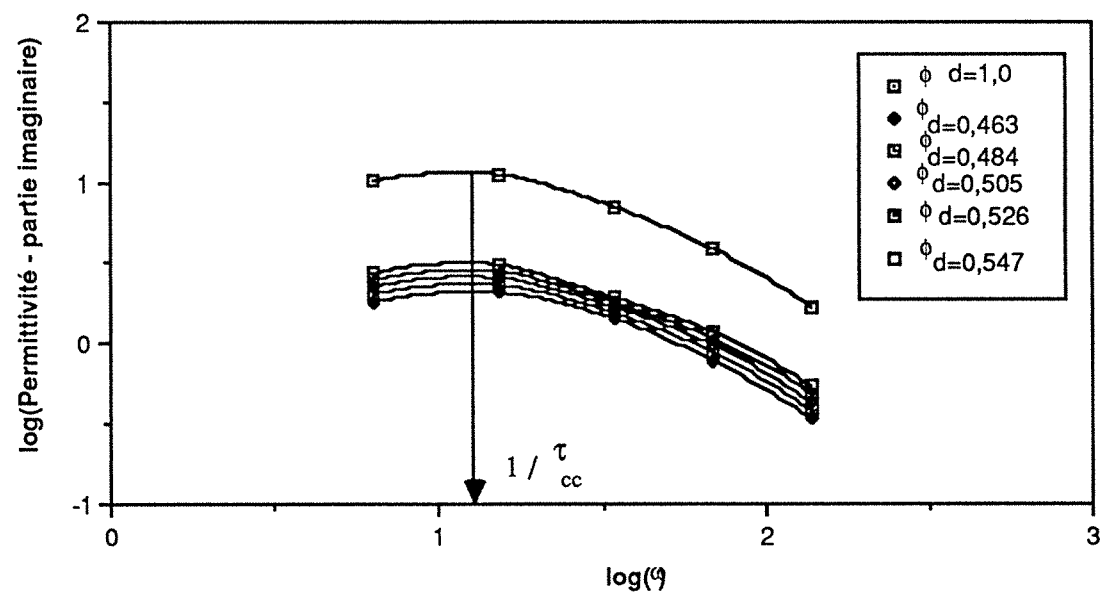


Figure V-3-2 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour le système ilménite-air



**Tableau V-3-2 : Ilménite en poudre**  
**Paramètres obtenus par optimisation pour les modèles**  
**de Debye, Debye avec correction par la conductivité, Cole-Cole**  
**et Cole-Davidson**

Fréquences de mesure : 1,0 2,45 5,5 11,7 et 22,0 GHz

$\phi$  => fraction volumique de l'ilménite

$\tau$  => temps de relaxation ( $10^{-9}$  s )

cond => conductivité

$\alpha$  => exposant du modèle de Cole-Davidson

h => exposant de "l'arc Cole-Cole"

$\phi = 0,463$						
	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$	$\tau$	cond	$\alpha$	h
Debye	4,815	4,352	0,0833			
Debye corrigé par la conductivité	4,834	4,248	0,0819	0,700		
Cole-Cole	4,733	3,908	0,0801			0,0254
Cole Davidson	5,192	4,223	0,0763		1,049	
$\phi = 0,484$						
	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$	$\tau$	cond	$\alpha$	h
Debye	5,081	4,861	0,0835			
Debye corrigé par la conductivité	5,069	4,833	0,0830	0,0962		
Cole-Cole	5,080	4,895	0,0826			0,0
Cole Davidson	5,782	5,589	0,0864		1,061	
$\phi = 0,505$						
	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$	$\tau$	cond	$\alpha$	h
Debye	5,532	5,404	0,0832			
Debye corrigé par la conductivité	5,438	4,097	0,0667	5,839		
Cole-Cole	5,382	5,156	0,0859			0,0369
Cole Davidson	5,370	5,360	0,0800		1,021	
$\phi = 0,526$						
	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$	$\tau$	cond	$\alpha$	h
Debye	5,628	5,978	0,0827			
Debye corrigé par la conductivité	5,627	5,514	0,0776	1,987		
Cole-Cole	5,614	5,330	0,123			0,242
Cole Davidson	6,330	7,419	0,108		0,972	
$\phi = 0,547$						
	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$	$\tau$	cond	$\alpha$	h
Debye	5,870	6,568	0,0813			
Debye corrigé par la conductivité	6,215	4,723	0,0620	0,126		
Cole-Cole	6,594	4,370	0,0860			0,226
Cole Davidson	5,867	6,572	0,0857		0,982	

Pour vérifier le comportement de ce modèle sur un système poudre-air aux conditions limites de haute fréquence (équation III-3-48), on a choisit parmi les données disponibles, le système pyroxène-air (Tableau P-VII de l'Annexe II). Ce système se caractérise par des permittivités réelles qui ne varient pas dans l'intervalle de fréquences de 1 à 22 GHz, ce qui conduit à conclure que pour  $\omega \Rightarrow \infty$  il sera le même. Ce système ne présente donc pas de relaxation diélectrique et présente seulement des pertes par conduction. Comme on peut vérifier sur le Tableau V-3-1, il y a un excellent accord entre les valeurs calculées par l'équation (III-3-48) et celles mesurées expérimentalement. L'intérêt de l'équation (III-3-48) est que en connaissant la permittivité de la poudre à une fraction volumique donnée, on peut obtenir la permittivité du solide, pour les matériaux qui présentent des pertes seulement par conduction, d'une façon assez simple.

Tableau V - 3 - 1 : Comparaison entre les permittivités limites aux hautes fréquences mesurées et calculées par Looyenga

$\phi_d$	$\epsilon_{M\infty}$ calculée [1]	$\epsilon_{M\infty}$ mesurée [2]	$\delta(\%)$
0,424	2,71	2,72	0,40
0,489	2,79	2,80	0,36
0,455	2,88	2,87	0,31
0,470	2,97	2,96	0,34
0,485	3,05	3,04	0,66

[1] Ces valeurs sont calculées à partir de l'équation (V.3.4).

[2] Des permittivités mesurées constantes dans l'intervalle de 1 à 22 GHz, sauf pour la permittivité de 3,04 qui a été obtenue à 22 GHz (pour l'intervalle de 1,0 à 11,7 GHz la valeur mesurée est de 3,05).

### V.3.4 - Modèle de Böttcher

#### Poudres ou Grains

Le modèle de Böttcher (ou Bruggeman symétrique) est souvent employé pour analyser des permittivités de mélanges sous forme de poudre, et a été le

premier à être utilisé comme base pour l'extrapolation qui détermine la permittivité d'un solide à partir de la permittivité de la poudre.

Dube et Parshad <77> ont étudié la performance de ce modèle pour des matériaux transparents ou absorbants dans le domaine des fréquences radio et dans le domaine des microondes. L'équation de Böttcher donne de bons résultats pour les permittivités au dessous de 7, mais il y a des écarts importants pour les permittivités élevées et pour les fractions volumiques au dessous de 5. Pour les pertes diélectriques les erreurs trouvées ont été de 10% à 30% pour la résine de phenol-formaldehyde et pour le verre.

On a repris les systèmes étudiés par Böttcher et Parshad et on a comparé les résultats obtenus par le modèle de Böttcher à ceux donnés par d'autres modèles. On a vérifié que pour ces systèmes la performance du modèle de Böttcher est inférieure à celle de celui de Looyenga.

Pour d'autres systèmes en poudre, comme les charbons "Dahm" et "Illinois", ainsi que pour les grains de céréales, les erreurs par rapport aux données expérimentales ont été inférieures à 3% pour la partie réelle de la permittivité. Pour le plastique Kynar en poudre, les écarts trouvés par Böttcher ont été entre 3% et 4%. Pour les pertes diélectriques, les erreurs trouvées ont été très élevées, pour tous les systèmes analysés.

## Emulsions

Le modèle de Böttcher, étant donné que c'est un modèle symétrique, n'est pas recommandé pour modéliser les propriétés diélectriques des émulsions.

Néanmoins, en utilisant sa version modifiée pour les ellipsoïdes orientés, Clarkson <11>, a réussi à analyser la microémulsion saumure-huile, en retrouvant la fraction volumique critique et la hauteur du pic de percolation.

On a repris ce système, ainsi que les émulsions eau dans terpène et eau dans huile de transformateur, en calculant les valeurs des facteurs de dépolarisation  $A_a$  à partir de l'équation (II-1-7-3), adaptée par Hsu aux ellipsoïdes orientés. Pour les microémulsions, les valeurs obtenues pour  $A_a$  ont été négatives, ce qui a conduit à considérer pour les analyses, les valeurs de  $A_b$  et  $A_c$ , calculées selon l'équation V-2-1-1-2-7.

Les facteurs de dépolarisation résultants, qui sont montrés dans la Figure V.3.3, augmentent quand le seuil de percolation s'approche, atteint un maximum à la fraction volumique critique, et redescendent brusquement ensuite.

La Figure V.3.4, représentant les dérivées des facteurs de dépolarisation en fonction de la fraction volumique, montre que les maxima de ces courbes correspondent aux fractions volumiques où la percolation a lieu pour ces systèmes.

L'augmentation des facteurs de dépolarisation avec la fraction volumique jusqu'à  $\phi_{cc}$ , est prévue par la théorie de Granqvist et Hunderi<sup><18></sup> décrite dans la section V.2.1.1.2, qui considère les valeurs trouvées pour  $A_a$  comme des "facteurs de dépolarisation effectifs", qui représentent non la géométrie de l'inclusion, mais un ensemble de sphères identiques, qui forment des agrégats, dont la configuration correspond à des "chaînes" loin de la percolation, et qui s'approchent de la configuration cfc aux environs de  $\phi_{cc}$ .

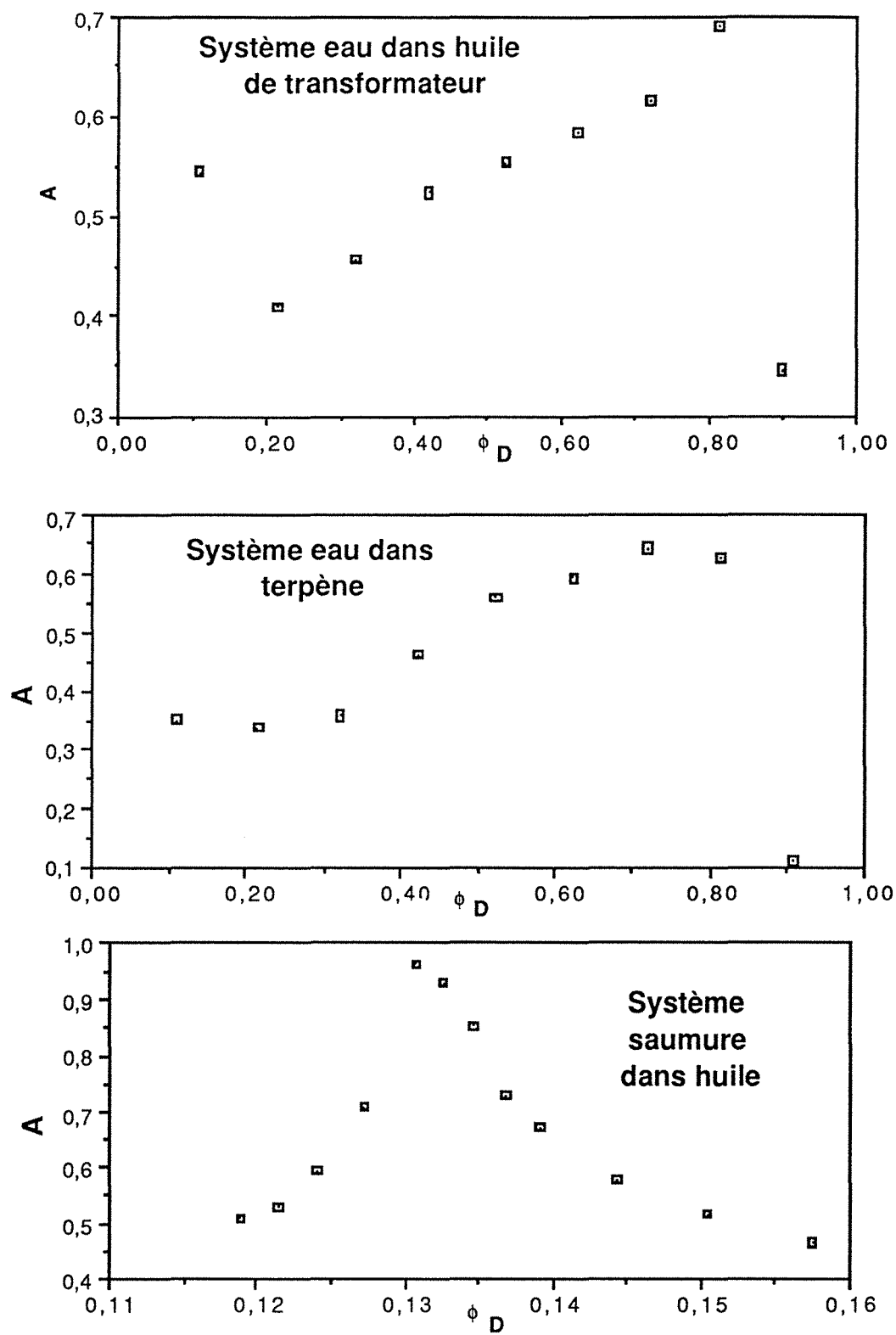


Fig. V-3-3 : Facteurs de dépolariation en fonction de la fraction volumique

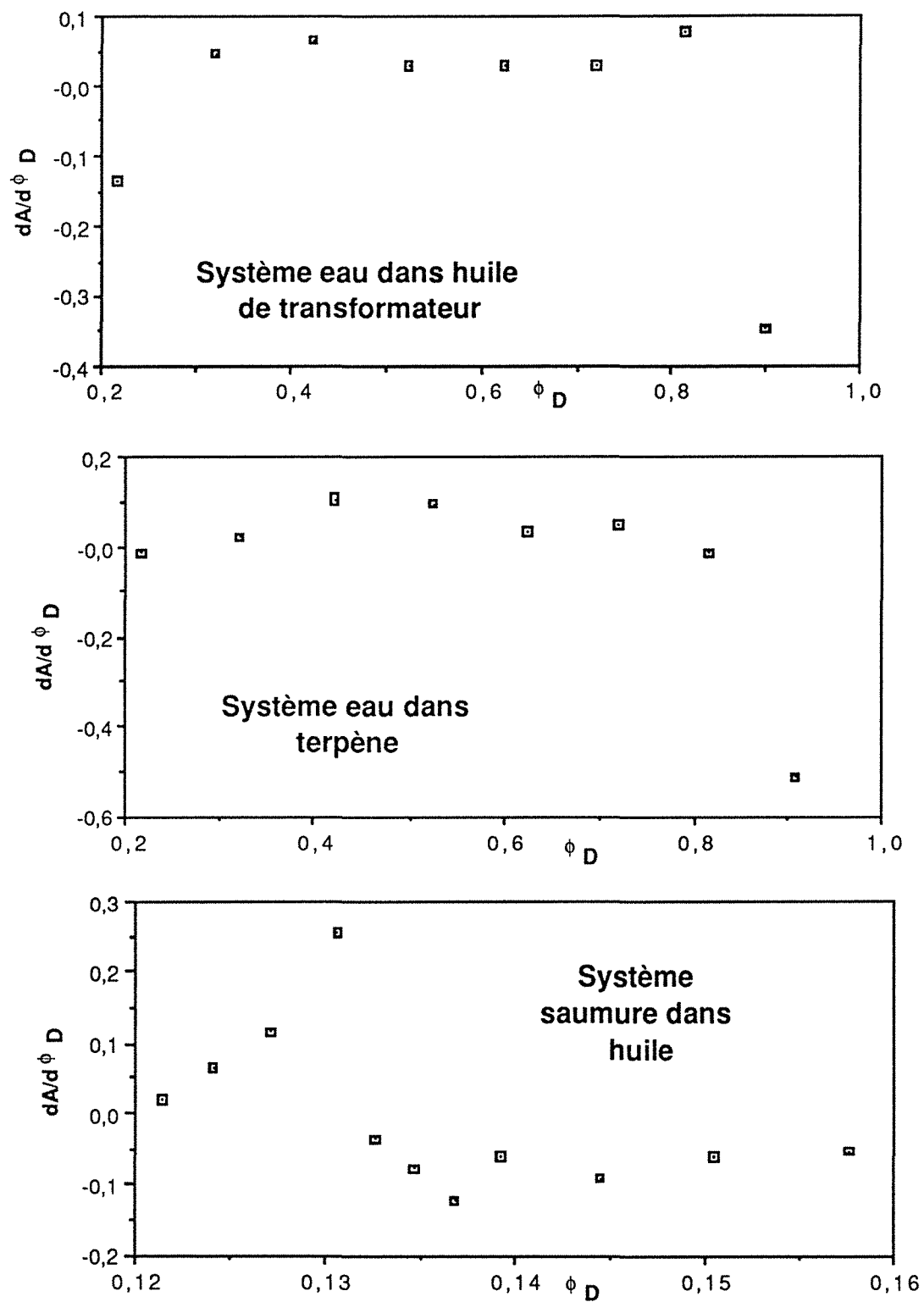


Fig. V-3-4 : Dérivées des facteurs de dépolarisation par rapport à la fraction volumique



### V.3.5 - Modèle de Bruggeman-Hanaï

#### Emulsions

Ce modèle, développé pour décrire les propriétés diélectriques de mélanges qui présentent une isotropie statistique et dont les particules sont assimilables à des sphères, est largement employé pour modéliser les propriétés diélectriques des émulsions.

Son application aux cas canoniques a montré qu'il décrit aussi bien les données expérimentales concernant les émulsions à fort ou à faible contraste diélectrique, dès que les inclusions sont sphériques.

Pour les mélanges eau-huile, ce modèle est recommandé pour les émulsions huile dans eau, caractérisées par une phase dispersée non polaire et non conductrice (comme le système terpène dans eau), et pour les systèmes eau dans huile, dont la phase dispersée est polaire et conductrice (eau dans terpène, eau dans kérosène, eau dans huile de transformateur). Ces résultats se trouvent dans les Tableaux V-1-9 à V-1-12.

Pour ces systèmes, dont le seuil de percolation est connu, on a calculé les valeurs des facteurs de dépolarisation  $A_a$  en fonction de la fraction volumique, obtenus par l'inversion de l'équation II-1-7-1 et les résultats sont présentés dans les Figures V-3-5 et V-3-6. Les valeurs numériques obtenues sont différentes de celles calculées à partir de l'équation de Böttcher-Hsu pour le même système, mais l'allure des courbes, ainsi que les points d'inflexion qui ont lieu à la fraction volumique qui correspond à la percolation, sont les mêmes.

L'amélioration de la représentation des permittivités des systèmes anisotropes par l'introduction de l'exposant  $A_a$  a pu être constatée par l'analyse des systèmes lamelles de verre dans le tetrachlorure de carbone, lamelles de verre dans le nitrobenzène et bâtonnets de verre dans le tetrachlorure de carbone (MIXT6, MIXT7 et MIXT8), résultats qui se trouvent dans le Tableau V-3-3. Pour ces trois systèmes, les facteurs de dépolarisation sont respectivement 0,863, 0,863 ( $\gamma = 0,098$ ) et 0,00284 ( $\gamma = 8$ ). Ce qui permet de retrouver par voie diélectrique l'anisotropie géométrique des matériaux inclus.

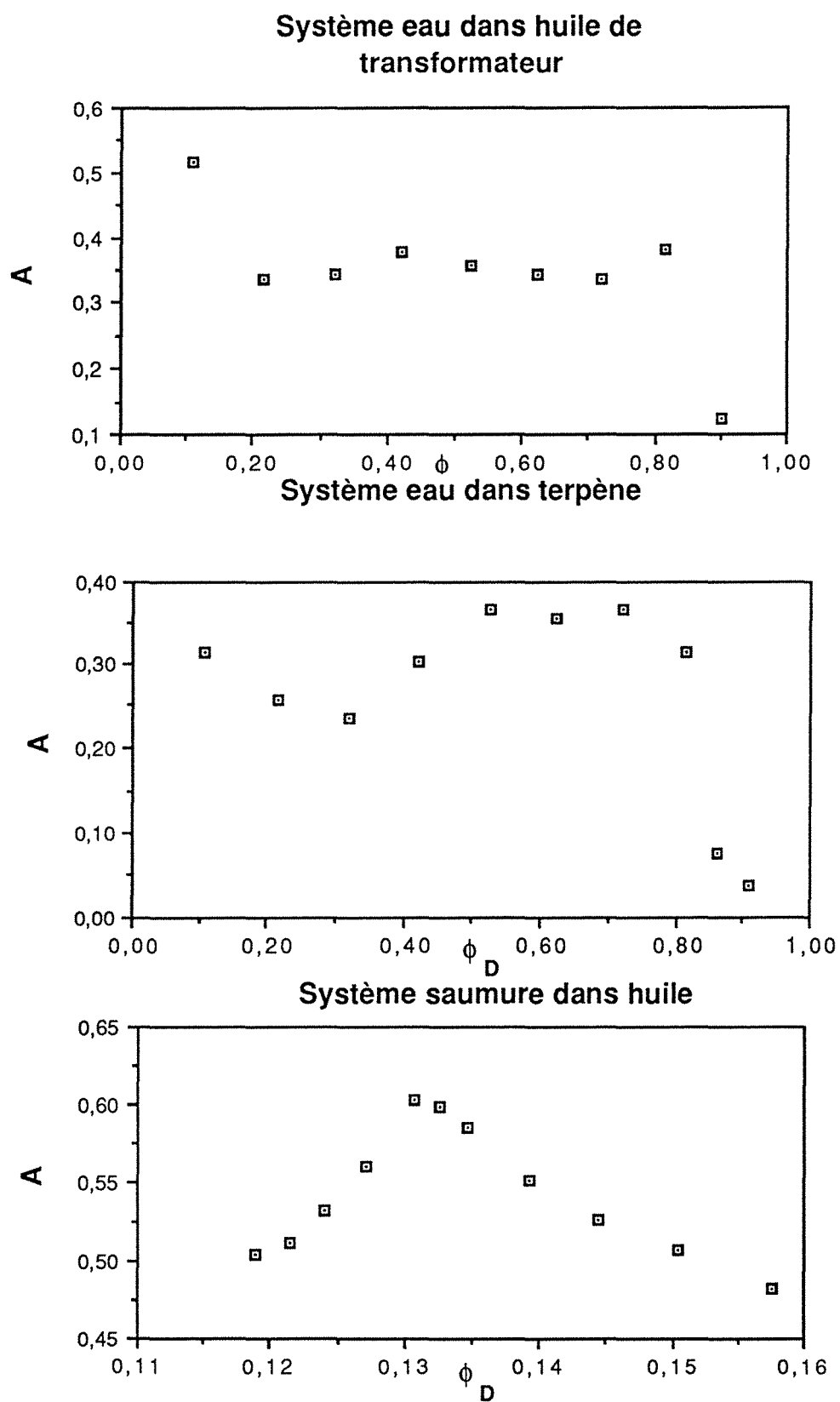
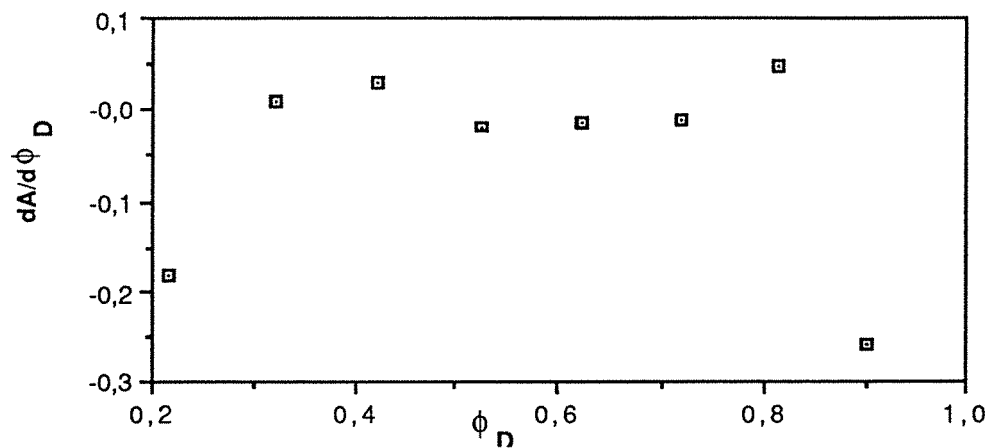
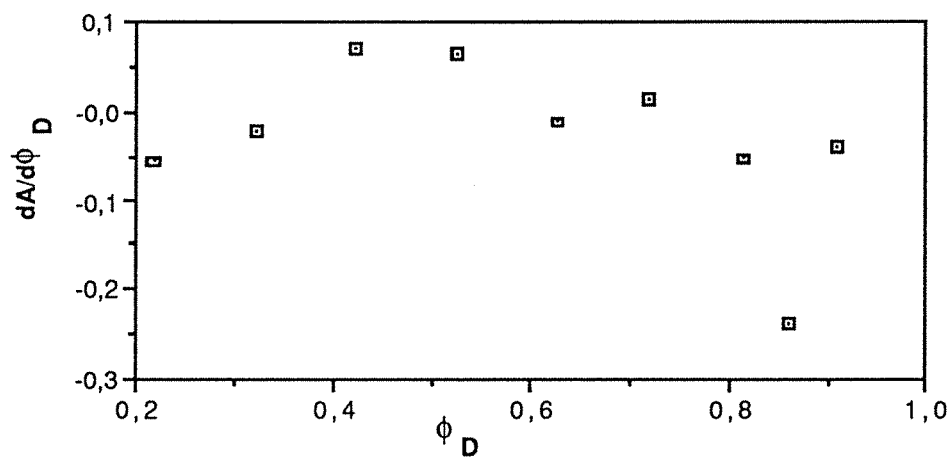


Fig. V-3-5 : Facteurs de dépolarisation en fonction de la fraction volumique (calculés par Bruggeman asymétrique)

## Système eau dans huile de transformateur



## Système eau dans terpène



## Système saumure dans huile

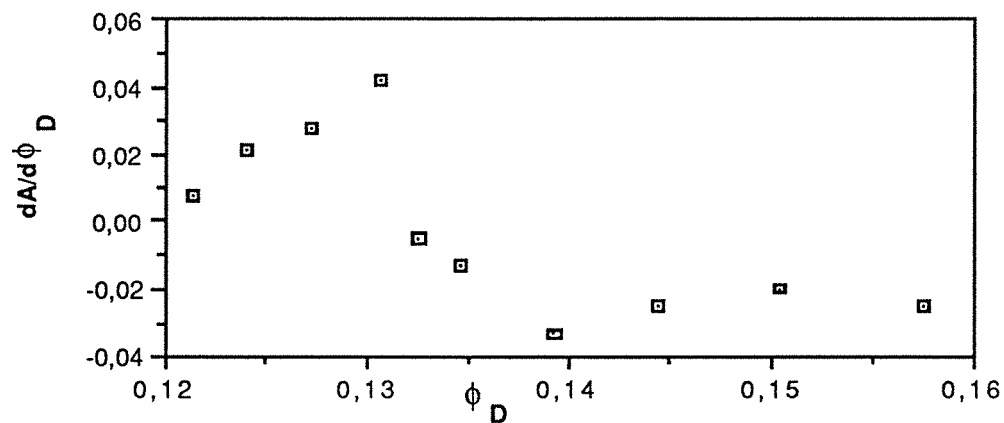


Fig. V-3-6 : Dérivées des facteurs de dépolarisation par rapport à la fraction volumique (calculés par Bruggeman asymétrique)

### Lamelles de verre dans le tetrachlorure de carbone

#### Permittivités statiques

$\phi_D$	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	$\Delta_M(\%)$
<b>Expérimental</b>	2.41	2.60	2.79	2.99	3.18	3.39	3.59	3.81	
<b>Bruggeman</b>	2.38	2.53	2.70	2.88	3.06	3.26	3.47	3.69	3.11
<b>Bruggeman adapté aux sphéroïdes</b>	2.41	2.59	2.79	2.99	3.20	3.42	3.64	3.87	0.42

### Lamelles de verre dans le nitrobenzène

#### Permittivités statiques

$\phi_D$	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	$\Delta_M(\%)$
<b>Expérimental</b>	32.23	30.10	26.30	23.00	20.00	
<b>Bruggeman</b>	32.86	31.09	27.73	24.59	21.65	5.18
<b>Bruggeman adapté aux sphéroïdes</b>	32.35	30.16	26.16	22.63	19.52	1.04

### Batônnets de verre dans le tetrachlorure de carbone

#### Permittivités statiques

$\phi_D$	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	$\Delta_M(\%)$
<b>Expérimental</b>	2.39	2.57	2.73	2.90	3.08	3.28	3.48	3.69	
<b>Bruggeman</b>	2.37	2.53	2.69	2.86	3.04	3.23	3.43	3.64	1,43
<b>Bruggeman adapté aux sphéroïdes</b>	2.39	2.55	2.72	2.90	3.09	3.29	3.49	3.71	0.36

Tableau V-3-3 : Comparaison entre les modèle de Bruggeman et Bruggeman adapté aux sphéroïdes pour plusieurs systèmes

Pour ce modèle, on a étudié aussi les équations limites aux hautes et basses fréquences, en prenant en compte les facteurs de dépolarisation  $A_a$  (équations III-3-52 et III-3-53). Ces équations, appliquées à une microémulsion eau dans undécane<85>, sont en bon accord avec les données expérimentales, en adoptant  $A_a = 1/3$ , comme le montrent les Tableaux V-3-4 et V-3-5. Néanmoins, pour le système saumure dans l'huile, dont les points expérimentaux disponibles sont proches de la percolation, les résultats obtenus pour la permittivité ne représentent pas le pic observé expérimentalement, si l'on fixe la valeur de  $A_a$ , ce qui semble confirmer l'existence d'une "distribution de tailles de particules", et par conséquent un facteur  $A_a$  variable près de la fraction volumique critique. Le Tableau V-3-6 présente les résultats obtenus pour les permittivités aux basses fréquences de ce système, en adoptant  $A_a = 0,867$  ( $\gamma = 0,1$ ). On peut observer que la valeur de la permittivité, à la fraction volumique critique est retrouvée, mais ni la fraction volumique critique elle-même, ni le pic de percolation ne sont obtenus.

Tableau V-3-4 : Système eau-undécane  
Valeurs de  $\epsilon_{M_\infty}$  d'après l'expérience et d'après le calcul

$\phi_D$	0,037	0,054	0,087	0,103	0,130
$\epsilon_{M_\infty}$ expérimentale	2,5	2,5	2,7	2,8	3,1
$\epsilon_{M_\infty}$ calculée	2,49	2,62	2,88	3,02	3,28

Tableau V-3-5 : Système eau-undécane

Valeurs de  $\sigma_M$  d'après l'expérience, de  $\sigma_C$ d'après le calcul et de  $\epsilon_{MS}$  d'après le calcul et expérience

$\phi_D$	0,037	0,054	0,087	0,103	0,130
$\epsilon_{MS}$ expérimentale	5,45	8,05	5,59	5,09	4,06
$\epsilon_{MS}$ calculée	5,5	7,8	5,4	5,0	4,2
$\sigma_M (10^5 \Omega^{-1} m^{-1})$	2,37	4,10	0,89	0,65	0,34
$\sigma_C (10^5 \Omega^{-1} m^{-1})^*$	2,39	4,25	0,82	0,57	0,26

$$^* \sigma_D = 1,9 \cdot 10^5 \Omega^{-1} m^{-1}$$

Tableau V-3-6 : Système saumure - huile

Permittivité et conductivités limites aux basses fréquences

$\phi_D$	$\sigma_{Ms}$ expérimentale	$\sigma_{Ds}$ expérimentale	$\epsilon_{Ms}$ calculée	$\sigma_{Cs}$ calculée
0.1576	0.0715	10.67	1330.	1.0670E-04
0.1504	0.05036	10.75	931.9	1.0750E-04
0.1444	0.0313	10.84	575.6	1.0840E-04
0.1392	0.0168	11.05	303.5	1.1050E-04
0.1368	0.01243	11.04	224.9	1.1040E-04
0.1347	0.00669	11.09	120.6	1.1090E-04
0.1326	0.00446	11.20	79.61	1.1200E-04
0.1307	0.00250	11.22	44.55	1.1220E-04
0.1272	0.000455	11.36	8.010	1.1360E-04
0.1241	0.000182	11.42	3.187	1.1420E-04
0.1214	0.0000785	11.54	1.360	1.1540E-04
0.1189	0.0000624	11.61	1.075	1.1610E-04

## Poudres

Le modèle de Bruggeman ne se trouve pas parmi les plus performants pour modéliser les propriétés diélectriques des poudres, étant donné son caractère asymétrique.

Pour les systèmes pulvérisés ou granulaires étudiés dans ce travail, ce modèle donne des résultats assez médiocres pour l'ilménite, dans tout l'intervalle de fréquences allant de 1 à 22 GHz.

Néanmoins, pour les grains de céréales, les erreurs obtenues sont inférieures à 5%, pour la partie réelle comme pour la partie imaginaire.

Dans le cas des charbons, des plastiques et des matériaux céramiques, les parties réelles de la permittivité ont été modélisées par Bruggeman avec des erreurs inférieures à 12%. Pour les parties imaginaires, les erreurs varient entre 16% et 70%. Donc, ce modèle ne doit pas être utilisé pour obtenir les facteurs de pertes de ces matériaux.





## Emulsions

les systèmes dénommés émulsions peuvent être caractérisés par le diamètre moyen des micelles :

**Emulsions** =>

- des suspensions ( $1 - 10^{-1}$  mm)
- des émulsions proprement dites ( $10^{-2} - 10^{-3}$  mm)
- des microémulsions ( $10^{-3} - 10^{-4}$  mm)
- des phases colloïdales ( $10^{-4} - 10^{-5}$  mm)

**Microémulsions** =>

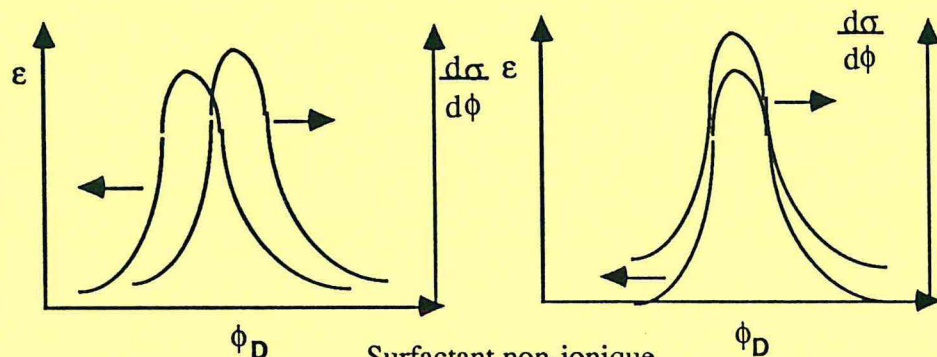
définie comme un fluide de phase unique, thermodynamiquement stable, isotrope, qui est composé de deux liquides non miscibles comme l'eau et les hydrocarbures et un ou plusieurs surfactants. Quelques systèmes demandent aussi l'addition d'alcool et/ou de sel pour atteindre la stabilité.

Paramètres qui la caractérisent :

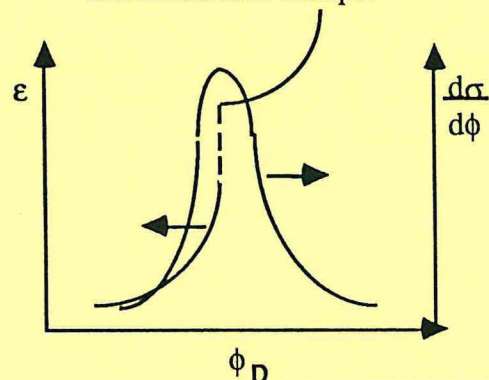
- n => rapport molaire eau (+sel) / surfactant
- S => salinité du milieu
- T => température
- type d'huile
- caractère ionique ou non-ionique du surfactant

### Types de percolation

Surfactant ionique

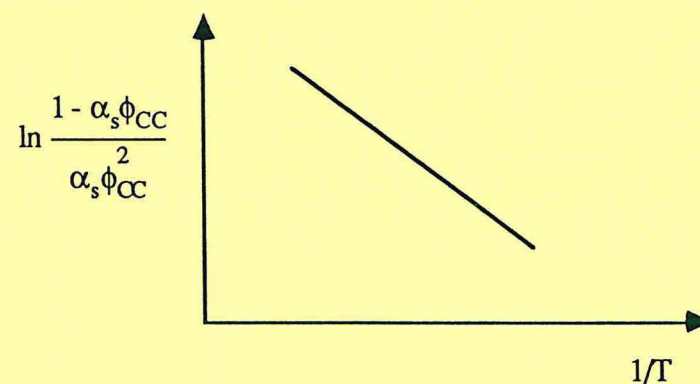


Surfactant non-ionique



### Dépendance de la température

$$\frac{1 - \alpha_s \phi_{CC}}{\alpha_s \phi_{CC}} = I_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$



## Poudres

### Poudres

Milieu poudre : mélange air-particules

Permittivité de l'air :  $1,0 + 0j$

$$\phi_D = \frac{\rho_D}{\rho} \quad \begin{array}{l} \rho \Rightarrow \text{densité du matériau solide} \\ \rho_D \Rightarrow \text{densité du matériau en poudre} \end{array}$$

#### Détermination de la permittivité du matériau pulvérisé ou granulaire

Kraszewski

$$\epsilon_M^{1/2} = \frac{\epsilon_D^{1/2} - 1}{\rho_D} \rho + 1$$

Looyenga

$$\epsilon_M^{1/3} = \frac{\epsilon_D^{1/3} - 1}{\rho_D} \rho + 1$$

Extrapolation des densités du matériau en poudre pour déterminer la permittivité du matériau solide

$$\epsilon'_M = ap^2 + bp + 1 \quad \Rightarrow \quad \epsilon'_M{}^{1/2} = mp + 1 \quad (a = m^2, b = 2m)$$

$$\epsilon''_M = cp^2 + dp \quad \Rightarrow \quad (\epsilon'_M + e)^{1/2} = c^{1/2} + e^{1/2} \quad (e = d^2/4c)$$

Détermination de la permittivité et du facteur de pertes pour plusieurs céréales en fonction du degré d'humidité

$$\epsilon' = \left( 1 + \frac{0,504 M \rho}{\sqrt{M + \log f}} \right)^2$$

où

$M \Rightarrow$  degré d'humidité du milieu

$\rho \Rightarrow$  densité du milieu en  $g/cm^3$

$f \Rightarrow$  fréquence

$$\epsilon'' = 0,146 \rho^2 + 0,004615 M^2 \rho^2 (0,32 \log f + 1,743 / \log f - 1)$$



# SYSTEMES ETUDIES

## Cas canoniques

Description		Caractère électrique		Caractère diélectrique	
phase dispersée	phase continue	phase dispersée	phase continue	phase dispersée	phase continue
billes de verre	tetrachlorure de carbone	isolante	isolante	apolaire	apolaire
chlorure d'ammonium	tetrachlorure de carbone	conductrice	isolante	apolaire	apolaire
nitrobenzène	eau	isolante	conductrice	polaire	polaire
particules minérales	eau	conductrice	conductrice	polaire	polaire
lamelles de verre	nitrobenzène	isolante	isolante	apolaire	apolaire
lamelles de verre	tetrachlorure de carbone	isolante	isolante	apolaire	apolaire

## Eau-Huile

Description		Type de surfactant	Caractère électrique		Caractère diélectrique	
phase dispersée	phase continue		phase dispersée	phase continue	phase dispersée	phase continue
eau	terpène	non ionique	conductrice	isolante	polaire	apolaire
terpène	eau	non ionique	isolante	conductrice	apolaire	polaire
eau	kérosène	non ionique	conductrice	isolante	polaire	apolaire
eau	huile de transformateur	non ionique	conductrice	isolante	polaire	apolaire
saumure	huile	ionique	conductrice	isolante	polaire	apolaire
huile	saumure	ionique	isolante	conductrice	apolaire	polaire

# SYSTEMES ETUDIES

## Poudre - Air

Phase continue : air (isolante, apolaire)

### Minéraux

Description de la phase dispersée	Caractère électrique de la phase dispersée	Caractère diélectrique de la phase dispersée	Intervalle de fractions volumiques	Fréquences de mesure (GHz)	Commentaires
ilménite	conducteur	polaire	0,463-0,547	1,0-22,0	relaxation à ~ 2 GHz
pyroxène	conducteur	apolaire	0,424-0,485	1,0-22,0	faibles pertes de 1 à 22 GHz
charbon type "Dahm"	conducteur	apolaire	0,269-0,408	11,7	
charbon type "Illinois"	conducteur	apolaire	0,380-0,562	11,7	

### Céréales

grains de blé "Scout66"	conducteur	apolaire	0,51-0,88	9,4	
grains de blé "Scoutland"	conducteur	apolaire	0,42-0,82	11,7	

### Plastiques

Rexolite 1422	isolante	apolaire	0,357-0,993	2,45-22,0	faibles pertes
Kynar	isolante	apolaire	0,225-0,823	2,45-22,0	fortes pertes

### Matériaux céramiques

alumina calcinée	conducteur	polaire	0,296-0,578	20 MHz 9,375 GHz	
chlorure de potassium	conducteur	polaire	0,511-0,636	20 MHz 9,375 GHz	
chlorure de sodium	conducteur	polaire	0,572-0,833	20 MHz 9,375 GHz	



# ANALYSES

Types de Systèmes	Paramètres Calculés	Etudes Réalisées	Résultats
Cas canoniques	- Permittivité statique du mélange à partir des 16 modèles	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Comparaison entre les écarts obtenus par les 16 modèles par rapport aux données mesurées</li> <li>- Influence du contraste diélectrique entre les phases sur la performance des modèles</li> <li>- Influence de la forme des inclusions sur la performance des modèles</li> <li>- Comportement des modèles près du seuil de percolation</li> <li>- Détermination des facteurs de dépolarisation à partir des modèles de Böttcher, Bruggeman asymétrique et McLachlan</li> </ul>	<p>Tableaux V.1.5 à V.1.8 Figures 5-1-1 à 5-1-10</p> <p>Tableau V-1-2</p> <p>Tableaux V-1-7 et V-1-8 Tableau V-3-3</p> <p>Figures 5-1-7 à 5-1-10</p> <p>Figures V-3-5 et V-3-6 Tableau V-1-13</p>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Comparaison entre les écarts obtenus par les 16 modèles par rapport aux permittivités mesurées pour la phase dispersée</li> <li>- Détermination des paramètres de McLachlan</li> </ul>	<p>Tableau V-1-14</p> <p>Tableau V-1-13</p>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Comparaison entre les valeurs de <math>s</math> trouvées dans ce travail et ceux de la littérature</li> </ul>	Tableau V-1-16

# ANALYSES

Types de Systèmes	Paramètres Calculés	Etudes Réalisées	Résultats
Poudre - Air	- Permittivité complexe du mélange à partir des 16 modèles	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Comparaison entre les écarts obtenus par les 16 modèles par rapport aux données mesurées</li> <li>- Comportement des modèles en fonction de la variation de la fréquence</li> </ul>	<p>Tableau V-2-1</p> <p>Figures 5-2-10 à 5-2-19</p>
	- Permittivité de la phase dispersée	- Obtention de la permittivité d'un solide à partir des permittivités de la poudre par optimisation	Tableau V-2-1
	- $\epsilon_s$ , $\epsilon_\infty$ , $\tau$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vérification de ces paramètres obtenus à partir des conditions limite de fréquence par le modèle de Looyenga</li> <li>- Vérification de la validité des modèles prévus pour la relaxation des corps purs pour les mélanges poudre-air</li> </ul>	<p>Tableau V-3-1</p> <p>Tableau V-3-2</p>

## VI - conclusion générale

---

Le but de ce travail a été de présenter à un utilisateur intéressé par l'application des lois de mélange, un outil d'orientation et de calcul, en lui proposant un éventail de possibilités pour l'analyse de ses données, d'après les multiples théories existantes, à l'aide d'une interface graphique conviviale.

Dans cet objectif, seize lois de mélange ont été programmées, avec leurs versions adaptées aux cas des inclusions non sphériques, comme c'est le cas des lois concernant les modèles de Böttcher et de Bruggeman-Hanai. Les sorties de ce logiciel permettent d'analyser comparativement la performance des modèles introduits pour un système donné, ainsi que de dégager des paramètres qui peuvent fournir des indications à propos de la percolation, tels que les exposants critiques et le seuil de percolation.

A partir des résultats obtenus par ce logiciel, quelques études ont été effectuées comme l'influence du contraste diélectrique entre les phases ou de la forme des inclusions sur la performance des modèles, ainsi que la détermination des exposants critiques et des prévisions pour le seuil de percolation.

Pour réaliser ces analyses, les systèmes choisis ont été les cas canoniques (systèmes polaire-polaire, apolaire-apolaire et polaire-apolaire), les émulsions eau-huile (avec des agents surfactants ioniques et non-ioniques) et les systèmes en poudre ou en grains (minéraux, céréales, matériaux céramiques). Pour ce dernier cas, des études en fonction de la fréquence ont été effectuées.

Le choix des systèmes étudiés est effectué suivant un certain nombre de critères :

- afin de valider un modèle, il faut choisir des matériaux à comportements classiques qui deviennent, pour certains, des références de normes internationales. Ce sont les matériaux modèles;

- il faut que pour un composite donné on ait assez de données en compositions et en fréquences, ce qui est encore rare, parce que les compositions sont en général calibrées par les fabricants et non retouchables par les utilisateurs, et, en plus, parce que les mesures hyperfréquences en continu sont récentes. Auparavant seules certaines fréquences correspondant à des normes méthodologiques étaient accessibles.

Dans ces études, on a pu constater, par exemple, que:

- les modèles sensibles à la morphologie donnent des résultats excellents pour les systèmes étudiés en général, pour les basses ainsi que pour les fréquences élevées; néanmoins la précision de ces performances peut être affectée par le faible rapport entre le nombre de paramètres optimisés et le nombre de points expérimentaux disponibles pour ces systèmes;

- pour la détermination de la permittivité statique des cas canoniques, la plupart des modèles, à l'exception des modèles de Wiener, ont présenté de faibles écarts par rapport aux permittivités mesurées; certains modèles, comme ceux de Higuchi et de Looyenga peuvent bien interpréter le comportement diélectrique de ces systèmes, même si la forme des inclusions n'est pas sphérique; dans ce dernier cas, si les dimensions des inclusions sont connues, l'introduction des facteurs de dépolarisation dans le modèle de Bruggeman asymétrique adapté aux ellipsoïdes améliore nettement la performance de celui-ci;

- les modèles de Böttcher, Looyenga, Wagner et GEM représentent mieux les permittivités des systèmes eau-huile quand la phase dispersée est la phase huile; d'autres modèles comme MTC et Lichtnecker-Röther I présentent des comportements contraires, c'est à dire, qu'ils donnent des écarts plus faibles par rapport aux données expérimentales quand la phase dispersée est la phase aqueuse; les permittivités limites aux hautes et basses fréquences pour ces systèmes peuvent être calculées avec une bonne précision par le modèle de Bruggeman-Hanaï;

- pour les cas des systèmes pulvérisés ou granulaires, l'extrapolation "cubique", pour la détermination de la permittivité d'un solide à partir de celles de la poudre, s'approche plus des données mesurées que l'extrapolation "quadratique"; le modèle de Looyenga est le plus indiqué pour interpréter ce type



de systèmes aux conditions limites de fréquence ainsi qu'aux fréquences intermédiaires;

- aucun modèle parmi ceux qui ont été vérifiés dans ce travail n'est capable de modéliser le pic de percolation pour les microémulsions eau-huile dont l'agent de surface a un caractère ionique; néanmoins, les paramètres de la percolation peuvent être estimés par quelques uns de ces modèles : McLachlan donne des indications à propos du seuil de percolation au moyen de son paramètre  $v_{CC}$ ; si la fraction volumique critique est contenue dans l'intervalle de fractions volumiques étudiées, elle peut être obtenue par la variation des "facteurs de dépolarisation effectifs", calculés par les lois de Bruggeman-Hanaï ou Böttcher; ou au moyen de la variation du paramètre  $R/a$  du modèle MTC. Les valeurs calculées pour l'exposant critique  $s$  ont confirmé celles retrouvées dans la littérature.

Toutes les conclusions à propos de ces études ont été introduites dans le logiciel sous la forme d'une "aide en ligne". Dans ce fichier les bases théoriques pour le développement des modèles sont aussi présentées, ainsi que les renseignements qui permettent la "navigation" dans le logiciel, lui-même.

Ainsi, l'utilisateur possède "un système expert" complet, lui permettant d'interpréter au mieux ses résultats expérimentaux suivant certains choix qui lui sont personnels, et de pouvoir prédire les comportements à venir.



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- <1> Grosse, C., Greffe, J.L.  
"Permittivité Statique des Emulsions"  
J. Chim. Phys., 76(4) 305 (1979)
- <2> Sihvola, A., Nyfors, E., Tiuri, M.  
"Mixing Formulae and Experimental Results for the Dielectric Constant of Snow"  
J. of Glaciology, 31 (108) 163 (1985)
- <3> Stauffer, D.  
"Introduction to Percolation Theory"  
Taylor & Francis éd. London and Philadelphia (1985)
- <4> Vlack, H. Van  
"Propriedades Elétricas e Magnéticas e Suas Aplicações. In: Propriedades dos Materiais Cerâmicos"  
Ed. Edgar Blucher Ltda, p.156 (1973)
- <5> Coelho, R.,  
"Fundamental Studies in Engineering : I - Physics of Dielectrics for the Engineer"  
Elsevier Scientific Publishing Company (1979)
- <6> Kreyszig, E.  
"Matemática Superior"  
Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. (Vols 1,2,3)
- <7> Stephens, J.R.  
"Composites boost 21st-century aircraft engines"  
Advanced Materials and Processes 4 / 90
- <8> Rodgers, S.  
"Tooling Materials for Composite Manufacture"  
Advanced Materials and Processes 4 / 90
- <9> Epstein, R.E., Foster, R.F., Mc Kay, R.A.  
"Microwave Dielectric Properties of Ionic and Nonionic Microemulsions"  
J. of Colloid and Interface Science, 95 (1) 218-227 (1983)
- <10> Peyrelasse, J., Moha-Ouchane, M., Boned, C.  
"Dielectric relaxation and percolation phenomena in ternary microemulsions"  
Physical Review A, 38 (2) 904-917 (1988)
- <11> Clarkson, M.T.  
"Electrical Conductivity and Permittivity Measurements Near the Percolation Transition in a Microemulsion. II- Interpretation."  
Physical Reviews 37 (6) 2079-2090 (1988)
- <12> Nishijima, S., Okada, T., Hagihara, T.  
"Thermo-stimulated current and dielectric loss in composite materials"  
Adv. Cryogenic Eng., 32, 187-193 (1986)
- <13> Coutts, T.J.  
"Percolation conduction in mixed insulator-conductor systems"  
Thin solids films, 38, 313-321 (1976)

- <14> Song, Y., Noh, T.W., Lee, S.I., Gaines, J.R.  
"Experimental study of the tree dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold"  
Physical Review B., 33 (2) 904-908 (1986)
- <15> Balberg, I.  
"Recent developments in continuum percolation"  
Philosophical Magazine B 56 (6) 991-1003 (1987)
- <16> Benguigui, L.  
"Dielectric scaling near a percolation threshold"  
J. Phys. Lett. 46, L1015-L1021 (1985)
- <17> Benguigui, L., Yacubowicz, J., Narkis, M.  
"On the percolative behavior of carbon black cross-linked polyethylene systems"  
J. Polymer Science: Part B. Polymer Physics, 25, 127-135 (1987)
- <18> Granqvist, C.G., Hunderi, O.  
"Optical properties of ultrafine gold particles"  
Physical Reviews B., 16 (8) xxx (1977)
- <19> Bose, T.K., Chahine, R.  
"Measurement of the dielectric properties of water-oil emulsions by time-domain reflectrometry"  
IEEE Transactions on Electric Insulation, Vol. EI-20 (6) 935-938 (1985)
- <20> Stroud, D., Bergman, D.J.  
"Frequency dependence of the polarization catastrophe at a metal-insulator transition and related problems"  
Physical Review B., 25 (3) 2061-2062 (1982)
- <21> Mc Lachlan, D.S.  
"Equations for the conductivity of macroscopic mixtures"  
J. Phys. c: Solid State Physics, 19, 1339-1354 (1986)
- <22> Efros, A.L., Shklovskii  
"Critical Behavior of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Nonmetal Transition Threshold"  
Physica Status Solid: B, 76, 475 (1976)
- <23> Barriol, J.  
"Les Moments Dipolaires"  
Gauthier-Villars (196- )
- <24> Lord Rayleigh  
"On the influence of obstacles arranged in regular order upon the properties of a medium".  
Phil. Mag., 1892, 34, 481-502
- <25> Wiener, O.  
Die theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung.  
Abh. Math. Phys. säch. Wiss., 1912, 32, 509-604.
- <26> Mossotti, O.F.  
Discussioni analitiche sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di più corpi elettrici disseminati in esso.  
Mem. di Matem. e Fisica di Modena, 1846, 24, 49-74.

- <27> Clausius, R.  
Die Mechanische Wärmetheorie.  
Zweite Auflage, Abschnitt III, 62-97, Druck und Verlag, Braunschweig, 1876.
- <28> Onsager, L.  
Electric moments of molecules in liquids.  
J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1486-1493
- <29> Wagner, K. W.  
Erklärung der dielektrischen Nach-wirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen.  
Arch. Elektrotech., 1914, 2, 371-387.
- <30> Bruggeman, D.A.G.  
Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen  
Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen.  
Ann. der Phys., 1935, 24, 636-664.
- <31> Hanai, T.  
Theory of the dielectric dispersion due to the interface polarization and its application to emulsions.  
Kolloid Zeitschrift, 1960, 171, 23-31.
- <32> Kubo, M. et Nakamura, S.  
Dielectric constant of dispersions of spherical particles.  
Bull. Chem. Soc. Jap., 1953, 26, 318-322.
- <33> Böttcher, C.J.F.  
The dielectric constant of crystalline powders.  
Reç. Trav. Chim., 1945, 64, 47-51.
- <34> Lichtenecker, K. et Rother, K.  
Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung.  
Phys. Zeitschr., 1931, 32, 255-260.
- <35> Landau, L. et Lifshitz, F.  
Electrodynamique des milieux continus, 68-70.  
Ed. M. I. R., Moscou, 1969.
- <36> Looyenga, H.  
Dielectric constants of heterogeneous mixtures.  
Physica, 1965, 31, 401-406.
- <37> Kumar, S. et Cukier, R. I.  
Simulation of the frequency-dependent dielectric constant of a composite material.  
J. Phys. Chem., 1989, 93(10), 4334-7.
- <38> Leal Neto, R.M.  
Combustíveis Nucleares e Dispersão (notas de aula).  
IPEN-CNEN/SP, 1987.
- <39> Landauer, R.  
Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media.  
Ed. J.C. Garland and D.B. Tanner (AIP, New York, 1978).

- <40> Pike, C.E. et Seager, C.H.  
Phys. Rev., Sect. B, 1974, 10, 1421.
- <41> Broadbent, S.R. et Hammersley, J.M.  
Proc. Camb. Phil. Soc., 1957, 53, 629.
- <42> Abeles, B., Pinch, H.L. et Gittleman, J.I.  
Phys. Rev. Lett., 1975, 35, 247.
- <43> Kirkpatrick, S.  
Rev. Mod. Phys., 1973, 45, 574.
- <44> Kapitulnik, A. et Deutscher, G.  
Phys. Rev. Lett., 1982, 49, 1444.
- <45> Bergman, D.J. et Imry, Y.  
Phys. Rev. Lett., 1977, 39, 1222.
- <46> Scher, H. et Zallen, R.  
J. Chem. Phys., 1970, 53, 3759.
- <47> Lagues, M.  
Electrical conductivity of microemulsions: a case of stirred percolation.  
J. Phys. Lett., 1979, 40, L331.
- <48> Higuchi, W.I.  
A new relationship for the dielectric properties of two phases mixtures.  
J. of Phys. Chem., 1958, 62, 649-653.
- <49> Kraszewski, A.; Kulinski, S.; Matuszewski, M.  
Dielectrics properties and a model of biphasic water suspension at 9,4 GHz.  
J. of Appl. Phys., Vol. 47, n° 4, Avril 1976.
- <50> Kraszewski, A.  
Prediction of the dielectric properties of two-phases mixtures.  
J. of Microwave Power, 12, (3), 1977.
- <51> Issac, I.  
Modélisation hyperfréquence et mesures des propriétés radioélectriques  
de matériaux composites.  
Thèse soutenue le 28 octobre 1991  
Doctorat de l'Université Paul Sabatier
- <52> Greffe, J. L. & Galinier, D.  
Simulation de matériaux multicouches.  
Rapport Interne, 1990.
- <53> Shivola, A.; Kong, J.A.  
Effective permittivity of dielectric mixtures.  
IEEE Trans., G.E.; 420-429, 1988.
- <54> Clausse, M.  
Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions.  
Thèse soutenue le 26 janvier 1971.  
Université de Pau-Adour.

- <55> Halloy, C. P. J.  
Propriétés diélectriques de milieux diphasés: Etude de la relaxation diélectrique des émulsions.  
Thèse soutenue le 21 juillet 1983.  
Institut National Polytechnique de Lorraine.
- <56> Clausse, M.  
Theoretical conditions for the existence of a dielectric relaxation due to Maxwell-Wagner effect in heterogeneous binary systems and especially in emulsions.  
Coll. & Polym. Sci., 253, 1020-1024, 1975.
- <57> Sihvola, A.; Kong, J. A.  
Effective permittivity of dielectric mixtures.  
Rapport Technique M.I.T.  
Août 1986.
- <58> Maxwell-Garnett, J. C.  
Colours in metal glasses and in metal films.  
Transactions of the Royal Society, Vol. CCIII, 385-420, 1904  
London.
- <59> Reynolds, J. A.  
Thèse 1955.  
London.
- <60> Polder, D.; Van Santen, J. H.  
Physica, 12, 257, 1953.
- <61> Fricke, H.  
J. Phys. Chem., 57, 934, 1953.
- <62> Boned, C.; Peyrelasse, J.  
Coll. & Polym. Sci., 261, 600, 1983.
- <63> Sheng, P.  
Lecture Notes in Physics, 154, 239, 1982.
- <64> Perrin, J.; Despax, B.; Kay, E.  
Phys. Rev. B, 32, 719, 1985.
- <65> Lal, K.; Parshad, R.  
J. Phys. D, 10, L39, 1973.
- <66> Bilboul, R. R.  
J. Phys. D, 2, 921, 1969.
- <67> van Dijk, M.A.  
Dielectric study of percolation phenomena in a microemulsion.  
Phys. Rev. Letters, 55 (9), 1003, 1985.
- <68> van Dijk, M.A.; Casteleijn, J.G.H.; Levine, Y.K.  
Percolation in oil-continuous microemulsions. A dielectric study of aerosol OT/water/isooctane.  
J. Chem. Phys., 85 (1), 626, 1986.
- <69> Eicke, H.F.; Hilfiker, R.; Thomas, H.  
Chem. Phys. Lett., 125, 295, 1986.

- <70> Grest, G.S.; Webman, S.A.; Safran, S.A.; Bug, L.R.  
Phys. Rev. A, 33, 2842, 1986.
- <71> Gefen, Y.; Aharony, A.; Alexander, S.  
Phys. Rev. Lett., 50, 77, 1983.
- <72> Bhattacharya, S.; Stokes, J.P.; Kim, M.W.; Huang, J.S.  
Phys. Rev. Lett., 55, 1884, 1985.
- <73> Luck, J.M.  
J. Phys. A, 18, 2061, 1985.
- <74> Nelson, S.O.; You, T.S.  
Use of Dielectric Mixture Equations for Estimating Permittivities of Solids from Data on Pulverized Samples.  
Paper S8.7, Symposium S, Physical Phenomena in Granular Materials, 1990  
1990 Spring Meeting, Materials Research Society, April 16-21, San Francisco, California, USA.
- <75> Kent, M.  
J. Microwave Power, 12, 341, 1977.
- <76> Klein, A.  
J. Microwave Power, 16, 289, 1981.
- <77> Dube, D.C.; Parshad R.  
Study of Böttcher formula for dielectric correlation between powder and bulk.  
J. Phys. D: Appl. Phys., 3, 677-684, 1970.
- <78> Dube, D.C.  
Study of Landau-Lifshitz-Looyenga's formula for dielectric correlation between powder and bulk.  
J. Phys. D: Appl. Phys., 3, 1648-1652, 1970.
- <79> Bánhegyi, G.  
Numerical analysis of complex dielectric mixture formulae.  
Colloid and Polymer Science, 266 (1), 11-28, 1988.
- <80> Kraszewski, A. ; Nelson, S.O.  
Composite model of the complex permittivity of cereal grain.  
J. Agric. Engng. Res. , 43, 211-219, 1989.
- <81> Weast, R.C.  
"CRC Handbook of Chemistry and Physics".  
CRC Press, Inc. Boca Raton, 1985-1986.
- <82> von Hippel, A.R.  
Dielectrics and Waves.  
Wiley, New York, 1954.
- <83> van Beek, L.K.H.  
Dielectric Behaviour of Heterogeneous Systems.  
Prog. Dielectrics, 7, 69, 1967.
- <84> Nelson, S. ; Lindroth, D. ; Blake, R.  
Dielectric Properties of Selected and Purified Minerals at 1 to 22 GHz.  
J. of Microwave Power , 24, (4) 1989.



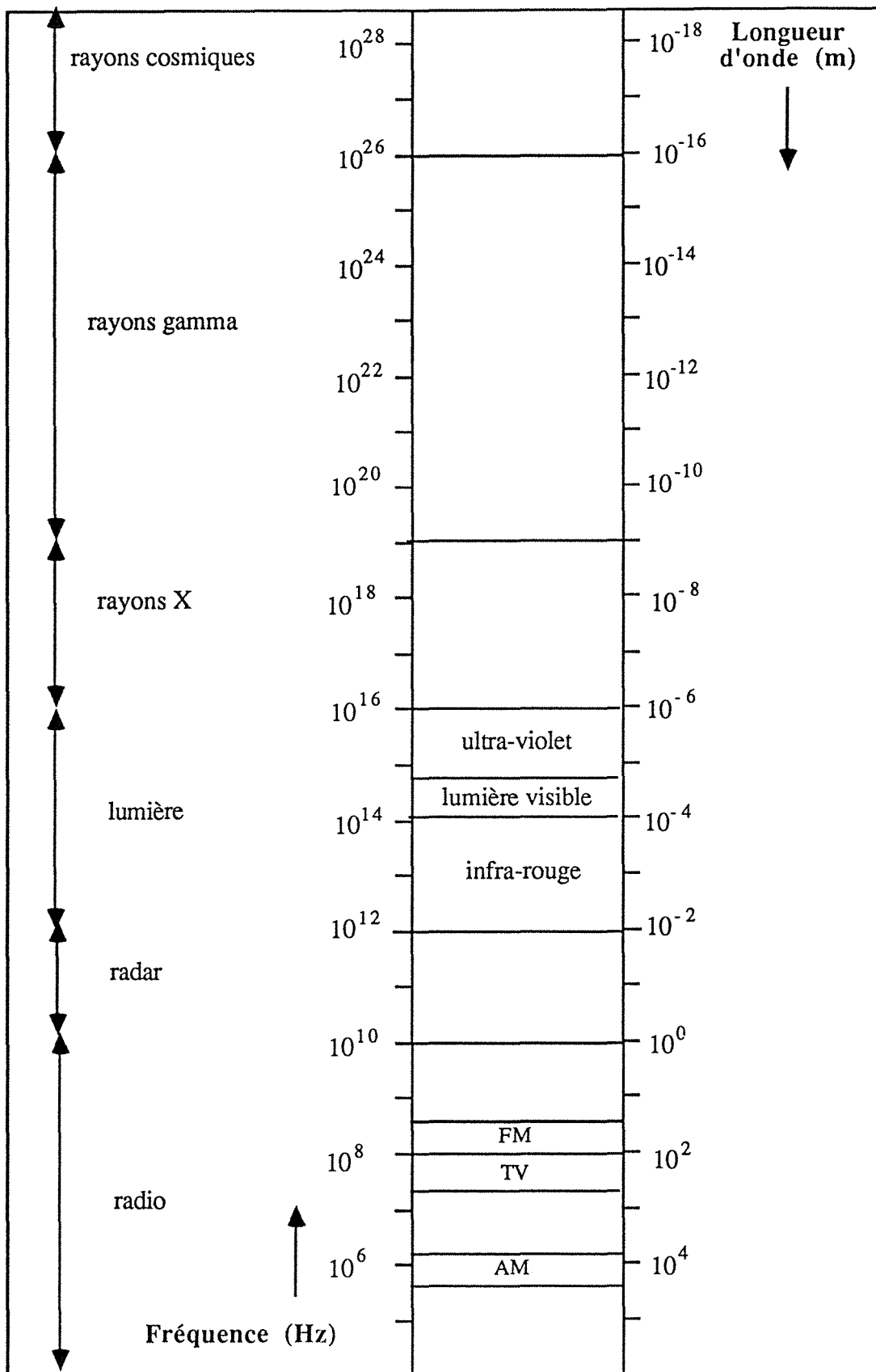
- <85> Naiki, T.; Fujita, K.; Matsumura, S.  
Dielectric Behaviour of Two Phases Mixtures.  
Mem. Fac. Ind. Arts., Kyoto Techn. Univ., 8, 1-19, 1959.
- <86> McLachlan, D. S.  
An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotrope  
grains structure.  
J. Phys. C : Solid State Phys., 20, 865-877, 1987.
- <87> McLachlan, D. S.  
The complex permittivity of emulsions : an effective media-percolation  
transition.  
Solid State Comm., 72, 8, 1989.



## **ANNEXE I : Le Spectre Electromagnétique**



# ANNEXE I : Le Spectre Electromagnétique





## **ANNEXE II : Données des Systèmes Etudiés**





Tableau I : MIXT1

Billes de verre ( $\epsilon_D = 4,594$ ) dans le  $\text{CCl}_4$  ( $\epsilon_c = 2,228$ )

fraction volumique	permittivité mesurée
0,05	2,317
0,10	2,411
0,15	2,510
0,20	2,611
0,25	2,714
0,30	2,824
0,35	2,949

Tableau II : MIXT3

Chlorure d'ammonium ( $\epsilon_D = 6,84$ ) dans le  $\text{CCl}_4$  ( $\epsilon_c = 2,23$ )

fraction volumique	permittivité mesurée
0,05	2,39
0,10	2,56
0,20	2,92
0,30	3,31
0,40	3,71
0,50	4,13

Tableau III : MIXT4

Nitrobenzène ( $\epsilon_D = 35,15$ ) dans l'eau ( $\epsilon_c = 78,0$ )

fraction volumique	permittivité mesurée
0,50	54,0
0,60	49,7
0,70	45,9
0,80	42,3
0,95	37,2

Tableau IV : MIXT5

Particules minérales ( $\epsilon_D = 4,6$ ) dans l'eau ( $\epsilon_c = 61,7$ )

fraction volumique	permittivité mesurée
0,06	56,2
0,085	54,2
0,15	48,8
0,20	45,0
0,26	40,5
0,30	37,5
0,35	34,3
0,42	30,0

Tableau V : MIXT6

Lamelles de verre ( $\epsilon_D = 7,248$ ) dans le  $\text{CCl}_4$  ( $\epsilon_c = 2,228$ )

fraction volumique	permittivité mesurée
0,05	2,42
0,10	2,60
0,15	2,79
0,20	2,99
0,25	3,18
0,30	3,38
0,35	3,58
0,40	3,80

Tableau VI : MIXT7

Lamelles de verre ( $\epsilon_D = 7,248$ ) dans nitrobenzène ( $\epsilon_c = 34,69$ )

fraction volumique	permittivité mesurée
0,05	32,23
0,10	30,10
0,20	26,30
0,30	23,00
0,40	20,00

Tableau VII : MIXT8

Batônnetts de verre ( $\epsilon_D = 7,034$ ) dans le  $\text{CCl}_4$  ( $\epsilon_c = 2,228$ )

fraction volumique	permittivité mesurée
0,05	2,39
0,10	2,57
0,15	2,73
0,20	2,90
0,25	3,08
0,30	3,28
0,35	3,48
0,40	3,69

Tableau VIII : Eau ( $\epsilon_D \cong 80,0$ ) dans kérosène ( $\epsilon_c = 2,4$ )

Point d'inversion de phases : 81,5%

fraction volumique	permittivité mesurée
0,109	5,3
0,216	6,5
0,321	9,2
0,422	13,5
0,524	18,0
0,624	26,4
0,720	42,8

Tableau IX : Eau ( $\epsilon_D \cong 80,0$ ) dans "transformer-oil" ( $\epsilon_c = 2,6$ )

Point d'inversion de phases : 82 %

fraction volumique	permittivité mesurée
0,109	3,2
0,216	4,9
0,321	6,8
0,422	8,9
0,524	13,5
0,624	20,6
0,720	30,5
0,815	39,5
0,899	68,3

Tableau X : Eau ( $\epsilon_D \equiv 80,0$ ) dans terpène ( $\epsilon_c = 2,6$ )  
 Point d'inversion de phases : 85 %

fraction volumique	permittivité mesurée	
0,109	3,6	
0,216	5,7	
0,321	9,2	
0,422	10,9	
0,524	13,2	
0,624	20,0	
0,720	28,1	
0,815	45,0	42,1
0,861		66,3
0,908		72,0

Tableau XI : Saumure ( $\epsilon_D \equiv 80,0$ ) dans l'huile ( $\epsilon_c = 2,0$ )  
 Point de la transition de percolation : 13 %

fraction volumique	permittivité mesurée
0,1189	12,3
0,1214	14,8
0,1241	21,7
0,1272	31,1
0,1307	44,0
0,1326	42,8
0,1347	39,5
0,1368	33,0
0,1392	29,0
0,1444	21,5
0,1504	15,75
0,1576	10,4

Tableau P-I &lt;78&gt;

Système	$\phi_D$	$\epsilon_p$	$\epsilon_s$
KCl	0.522	2.46	4.84
	0.741	3.40	-
NaCl	0.724	3.92	-
	0.833	4.57	5.90
LiF	0.556	4.25	-
	0.653	5.17	9.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (calciné)	0.528	3.98	8.6
	0.578	4.50	10.55

Constantes diélectriques à 20 MHz (25-28 °C)

Diamètre moyen de la poudre: 100  $\mu\text{m}$

$\phi_D \Rightarrow$  fraction volumique

$\epsilon_p \Rightarrow$  permittivité statique de la poudre

$\epsilon_s \Rightarrow$  permittivité du solide obtenue par extrapolation

Tableau P-II &lt;78&gt;

Système	$\phi_D$	$\epsilon_p$	$\epsilon_s$
KCl	0.511	2.43	4.75
	0.559	2.62	
	0.579	2.70	
	0.636	2.96	
KBr	0.596	2.85	4.90
	0.625	2.98	
	0.679	3.21	
	0.719	3.42	
NaCl	0.572	3.11	5.90
	0.620	3.37	
	0.679	3.70	
LiF	0.521	3.88	9.00
	0.572	4.30	
	0.588	4.48	
	0.673	5.22	
	0.726	5.75	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (calciné)	0.296	2.33	9.00
	0.318	2.46	
	0.343	2.62	
	0.380	2.86	
SrO	0.313	3.21	13.30
	0.325	3.30	
	0.331	3.37	
	0.340	3.46	
	0.344	3.51	

Constantes diélectriques à 9.375 GHz (25-28 °C)

Diamètre moyen de la poudre: 100  $\mu$ m

$\phi_D$  => fraction volumique

$\epsilon_p$  => permittivité statique de la poudre

$\epsilon_s$  => permittivité du solide obtenue par extrapolation

Tableau P-III &lt;78&gt;

Système	$\phi_D$	$\epsilon_p$	$\epsilon_s$
KCl	0.551	2.53	4.75
	0.570	2.60	
	0.586	2.68	
	0.609	2.77	
NaCl	0.475	2.54	5.90
	0.499	2.66	
	0.513	2.72	
LiF	0.392	2.74	
	0.447	3.08	
	0.504	3.51	
	0.591	4.22	
	0.630	4.51	

Constantes diélectriques à 9.375 GHz (25-28 °C)

Diamètre moyen de la poudre: 10-25  $\mu\text{m}$

$\phi_D$  => fraction volumique

$\epsilon_p$  => permittivité statique de la poudre

$\epsilon_s$  => permittivité du solide obtenue par extrapolation

Tableau P-VII : Permittivités complexes du système pyroxène-air &lt;84&gt;

Température : 24 ° C

$\frac{f}{\phi_D}$ (GHz)	1,0	2,45	5,5	11,7	22,0
0,424	2,72 0,040	2,72 0,046	2,72 0,054	2,72 0,061	2,72 0,068
0,439	2,80 0,046	2,80 0,040	2,80 0,032	2,80 0,025	2,80 0,024
0,455	2,87 0,054	2,87 0,042	2,87 0,034	2,87 0,027	2,87 0,026
0,470	2,96 0,061	2,96 0,043	2,96 0,035	2,96 0,028	2,96 0,028
0,485	3,05 0,068	3,05 0,045	3,05 0,036	3,05 0,030	3,04 0,030
1,000	7,18 0,22	7,18 0,17	7,18 0,14	7,18 0,11	7,18 0,10

Tableau P-VII : Permittivités complexes du système ilménite-air &lt;84&gt;

Température : 24 ° C

$\frac{f}{\phi_D}$ (GHz)	1,0	2,45	5,5	11,7	22,0
0,463	7,45 1,82	8,21 2,04	9,03 2,27	9,90 2,52	10,82 2,77
0,484	8,21 2,04	6,97 2,32	6,05 1,55	5,36 0,88	4,91 0,38
0,505	9,03 2,27	7,47 2,57	6,47 1,68	5,64 0,98	5,09 0,43
0,526	9,90 2,52	8,20 2,83	6,91 1,80	5,90 1,08	5,23 0,49
0,547	10,82 2,77	8,36 3,11	7,37 1,93	6,21 1,19	5,41 0,54
1,000	30,70 10,2	23,6 11,2	19,6 7,0	16,4 3,9	14,3 1,7



## **ANNEXE III : Caractéristiques des Systèmes Etudiés**

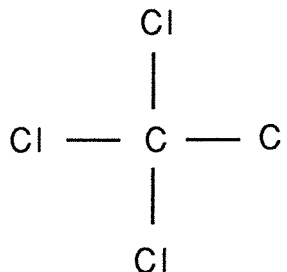


Identification de l'échantillon : MIXT1

Description : Billes de verre dans le  $\text{CCl}_4$

Propriétés de la phase continue :

Formule Structurale :



Permittivité : 2,228 (à 20 ° C) <81>

Propriétés de la phase dispersée :

Composition : verre de borosilicate

Géométrie : sphérique

Diamètre moyen : 6  $\mu\text{m}$

Permittivité\* : 4,594 (fréquence de mesure : 1 MHz)

Système :

Contraste diélectrique entre les phases (c.d.) : 2,062

\* La permittivité du verre de borosilicate à 25 ° C et 1 MHz est de 4,0 <82>.

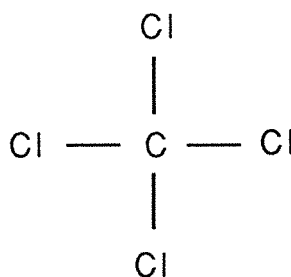
<MIXT3>

Identification de l'échantillon : MIXT3

Description : Chlorure d'ammonium dans le  $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$

Propriétés de la phase continue :

Formule Structurale :



Permittivité : 2,228 (à 20 ° C) <81>

Propriétés de la phase dispersée :

Composition :  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Géométrie : sphérique

Diamètre moyen : 0,15  $\mu\text{m}$

Permittivité\* : 6,84 <83>

Système :

Contraste diélectrique entre les phases : 3,067

\*La permittivité de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est de 7,0 à 108 Hz dans l'intervalle de température de 17 à 22 ° C. <81>

<MIXT4>

**Identification de l'échantillon :** MIXT4

**Description :** nitrobenzène dans l'eau <79>

**Propriétés de la phase continue :**

Composition :  $\text{H}_2\text{O}$

Permittivité aux basses fréquences : 78,0

Conductivité :  $7,286 \times 10^7 \text{ W}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

**Propriétés de la phase dispersée :**

Composition :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$

Formule Structurale :



Permittivité statique : 35,15 à 20 ° C

Conductivité :  $0,6249 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 20 ° C

Forme des micelles: sphérique

**Système :**

Contraste diélectrique entre les phases : 2,22

Des agents de surface non ioniques ont été introduits comme émulsifiants.

Les propriétés diélectriques se sont montrées indépendantes de l'agitation.

<MIXT5>

**Identification de l'échantillon :** MIXT5

**Description :** Particules minérales dans l'eau <49>

**Propriétés de la phase continue :**

Composition : H<sub>2</sub>O

Permittivité : 61,7 - 32,5 j à 20 ° C (fréquence de mesure 9,4 GHz)

**Propriétés de la phase dispersée :**

Composition\* : SiO<sub>2</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (cristaux).

Permittivité statique : 4,6 - 0,08 j à 20 ° C (fréquence de mesure 9,4 GHz)

Forme des micelles: sphérique

Diamètre de micelles : 0,01 µm

**Système :**

Contraste diélectrique entre les phases : 13,413

Cette solution est une matière première de l'industrie du ciment.

\* Le pourcentage de chaque composant dépend de l'origine du matériau.

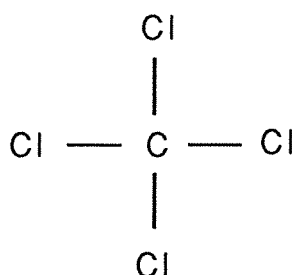
<MIXT6>

Identification de l'échantillon : MIXT6

Description : Lamelles de verre dans le  $\text{CCl}_4$

Propriétés de la phase continue :

Formule Structurale :



Permittivité : 2,228 (à 20 ° C) <81>

Propriétés de la phase dispersée :

Composition : verre de borosilicate

Forme des micelles : lamelles

"Diamètre" moyen : 48  $\mu\text{m}$

Epaisseur : 4,7  $\mu\text{m}$

$\langle \gamma \rangle = 0,098$

$\langle A_a \rangle = 0,86$  et  $\langle A_b \rangle = \langle A_c \rangle = 0,07$

Permittivité : 7,248 (fréquence de mesure : 1 MHz)

Système :

Contraste diélectrique entre les phases : 3,253

<MIXT7>

Identification de l'échantillon : MIXT7

Description : Lamelles de verre dans le nitrobenzène

Propriétés de la phase continue :

Composition :  $C_6H_5NO_3$

Formule Structurale :



Permittivité statique : 35,15 à 20 ° C

Conductivité :  $0,6249 \times 10^{-5} \text{ W}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 20 ° C

Propriétés de la phase dispersée :

Composition : verre de borosilicate

Forme des micelles : lamelles

"Diamètre" moyen : 48 mm

Épaisseur : 4,7 mm

$\langle \gamma \rangle = 0,098$

$\langle A_a \rangle = 0,86$  et  $\langle A_b \rangle = \langle A_c \rangle = 0,07$

Permittivité : 7,248 (fréquence de mesure : 1 MHz)

Système :

Contraste diélectrique entre les phases : 4,786



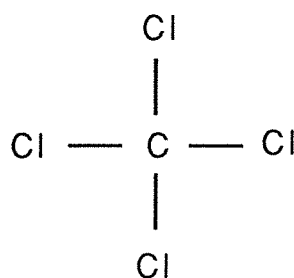
<MIXT8>

Identification de l'échantillon : MIXT8

Description : Batonnets de verre dans le  $\text{CCl}_4$

Propriétés de la phase continue :

Formule Structurale :



Permittivité : 2,228 (à 20 ° C) <81>

Propriétés de la phase dispersée :

Composition : verre de borosilicate

Géométrie de l'inclusion : batonnets

Epaisseur : 10 mm

Longueur : 80 mm

$\langle \gamma \rangle = 8$

$\langle A_a \rangle = 0,026$  et  $\langle A_b \rangle = \langle A_c \rangle = 0,487$

Permittivité : 7,034 (fréquence de mesure : 1 MHz)

Système :

Contraste diélectrique entre les phases : 3,157

**Identification des échantillons : Mélanges eau-huile <85>**  
**Emulsions**

**Description :** Eau - kérosène  
 Eau - huile de transformateur  
 Eau - terpène

**Phase aqueuse :**

Eau distillée => obtenue en utilisant une résine d'échange d'ions

Permittivité à 2,0 MHz (20 ° C)  $\cong$  81,0

**Phase huile :**

HUILE	Permittivité *
kérosène	2,09
terpène	2,20
huile de transformateur	2,28

Emulsifiant : Oleate de polyéthylène glycol\*\*  
 Poids moléculaire : 200  
 10% en volume de la phase huile

\* à 2 MHz et 20 ° C

\*\* Noigen ES 90 => marque déposée de Daiich Kogyo Seiyaku Co., Ltd. (Kyoto, Japon)

**Identification des échantillons : Mélanges eau-huile <11>  
Microémulsions**

**Description : Saumure - huile**

**Phase aqueuse :**

Saumure => NaCl + H<sub>2</sub>O

le rapport g NaCl / 100 g de H<sub>2</sub>O a varié de 1 à 12

Permittivité à 100,0 KHz ( $25 \pm 2$  ° C)  $\approx 80,0$

Conductivité : 10 S.m<sup>-1</sup> à  $25 \pm 2$  ° C

**Phase huile :**

toluène

Emulsifiants : sodium-dodecyl-phosphate  
butanol

Permittivité de la phase huile  $\approx 2,0$

Conductivité de la phase huile  $\approx 10^{-5}$  S.m<sup>-1</sup>

**Système :**

COMPOSANTS	Percentage en poids
toluène	47,25
saumure	46,80
sodium-dodecyl-phosphate	1,99
butanol	3,96

## Identification des échantillons : Mélanges Poudre-Air<74> Plastiques

**Description :** Rexolite 1422\*\* => copolymère du styrène branché  
thermodurcissable  
utilisé comme isolant pour les composants haute  
fréquences

Kynar (PVDF) => "polyvinylidene fluoride"  
thermoplastique; présente une très bonne  
résistance chimique

### Distribution de tailles des particules

% en poids

Taille* Matériau (µm)	176	125	88	62	44	31	22	16	11	7,8	5,5	3,9	2,8
Rexolite 1422	16,9	26,2	19,3	13,5	7,0	3,1	3,3	2,4	1,3	4,1	0,5	0	2,4
Kynar	17,3	26,6	14,0	10,1	3,9	4,7	3,3	3,3	7,9	3,5	2,0	1,6	1,8

\* Correspond à la limite supérieure des tailles des particules; la limite inférieure est la taille

indiquée sur la prochaine colonne; la dernière colonne contient toutes les  
particules dont

les diamètres sont au dessous de 2,8 mm.

\*\*marque déposée

**Identification des échantillons : Mélanges Poudre-Air<84>**  
Minéraux

**Description :** Ilménite ( $\text{TiFeO}_3$ )

Origine : Dubuth, MN  
Mineral Resources Research Center  
University of Minnesota  
Minneapolis, MN

Composition :  $\text{SiO}_2$  (0,28%)  
 $\text{TiO}_2$  (48,80%)  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,42%)  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5,52%)  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,10%)  
 $\text{V}_2\text{O}_3$  (0,28%)  
 $\text{FeO}$  (40,30%)  
 $\text{NiO}$  (0,50%)  
 $\text{MgO}$  (2,59%)  
 $\text{CaO}$  (0,84%)

**Distribution de tailles des particules**

% en poids

Taille* Matériau (µm)	176	125	88	62	44	31	22	16	11	7,8	5,5	3,9	2,8
Ilménite	0,9	14,6	26,0	15,1	11,6	8,9	5,2	4,8	3,9	3,0	2,0	2,2	1,2

\* Correspond à la limite supérieure des tailles des particules; la limite inférieure est la taille indiquée sur la prochaine colonne; la dernière colonne contient toutes les particules dont les diamètres sont au dessous de 2,8 µm.



## **ANNEXE IV : Fichier GUIDE.MAK**





## FICHER GUIDE.MAK

### <Revue Bibliographique>

Voir:

- <Bibliographie>
- <Lois de mélange du type phénoménologique>
- <Lois de mélange du type moléculaire>
- <Lois de mélange du type général>
- <Lois de mélange sensibles à la morphologie>

### <Lois de mélange du type phénoménologique>

Voir:

- <Modèle de Wiener>
- <Modèle de Wagner>
- <Modèle de Bruggeman asymétrique>
- <Modèle de Higuchi>
- <Modèle de Kraszewski>
- <Modèle de Landau-Lifshitz (faibles concentrations)>
- <Modèle de Looyenga>

### <Lois de mélange du type moléculaire>

Voir:

- <Modèle de Clausius-Mossotti>
- <Modèle de Onsager>
- <Modèle de Böttcher>

### <Lois de mélange du type général>

Voir:

- <Modèles de Lichtnecker-Röther>
- <Modèle de Landau-Lifshitz>

### <Lois de mélange sensibles à la morphologie>

Voir:

- <Modèle de McLachlan (GEM)>
- <Modèle Greffe Multicouches (MTC)>

<Modèles>

Voir:

- <Modèle de Wiener>
- <Modèle de Wagner>
- <Modèle de Bruggeman asymétrique>
- <Modèle de Higuchi>
- <Modèle de Kraszewski>
- <Modèle de Landau-Lifshitz (faibles concentrations)>
- <Modèle de Looyenga>
- <Modèle de Clausius-Mossotti>
- <Modèle de Onsager>
- <Modèle de Böttcher>
- <Modèles de Lichtnecker-Röther>
- <Modèle de Landau-Lifshitz>
- <Modèle de McLachlan (GEM)>
- <Modèle Greffe Multicouches (MTC)>

<Milieu composite>

Voir:

<Modèles>

<Equation>

Voir:

<Modèles>

<Bibliographie>

Voir:

<Modèles>

<Equations générales des champs électromagnétiques>

Voir:

<Etablissement des lois de mélange>

<Equations au passage des surfaces de discontinuité>

Voir:

<Etablissement des lois de mélange>

<Equations de liaison entre le vecteur déplacement, le vecteur densité de courant et le champ électrique>

Voir:

<Etablissement des lois de mélange>

<Exposants critiques>

Voir:

<Percolation>

<Emulsions>

<Fraction volumique critique>

Voir:

<Percolation>

<Emulsions>

<Dépendance de la fréquence de la conductivité et de la permittivité près de la fraction volumique critique>

Voir:

<Percolation>

<Emulsions>

<Dépendance de la température de la fraction volumique critique>

Voir:

<Percolation>

<Emulsions>

<Modèle de Debye>

Voir:

<Relaxation Diélectrique>

<Diagrammes de Cole-Cole>

Voir:

<Modèle de Debye>

<Modèle de Debye corrigé par la conductivité>

<Arc Cole-Cole>

<Arc de Cole-Davidson>

<Modèle de Debye corrigé par la conductivité>

Voir:

<Relaxation Diélectrique>

<Arc Cole-Cole>

Voir:

<Relaxation Diélectrique>

<Arc de Cole-Davidson>

Voir:

<Relaxation Diélectrique>

<Influence de la température sur le temps de relaxation>

Voir:

<Relaxation Diélectrique>

<Effet Maxwell-Wagner>

Voir:

<Relaxation Diélectrique>

## &lt;Emulsions&gt;

Voir:

<Systèmes Étudiés>  
<Analyses>

## &lt;Eau-huile&gt;

Voir:

<Emulsions>  
<Systèmes étudiés>  
<Analyses>

## &lt;Cas canoniques&gt;

Voir:

<Emulsions>  
<Systèmes étudiés>  
<Analyses>

## &lt;Microémulsions&gt;

Voir:

<Emulsions>  
<Systèmes étudiés>  
<Analyses>

## &lt;Poudre-air&gt;

Voir:

<Poudres>  
<Analyses>

## &lt;Détermination de la permittivité du matériau pulvérisé ou granulaire&gt;

Voir:

<Poudres>  
<Analyses>



<Extrapolation des densités du matériau en poudre pour déterminer la permittivité du matériau solide>

Voir:

<Poudres>  
<Analyses>

<Détermination de la permittivité et du facteur de pertes pour plusieurs céréales en fonction du degré d'humidité>

Voir:

<Poudres>  
<Analyses>

<Type de surfactant>

Voir:

<Emulsions>  
<Systèmes étudiés>

<Caractère électrique>

Voir:

<Systèmes étudiés>

<Caractère diélectrique>

Voir:

<Systèmes étudiés>

<Minéraux>

Voir:

<Systèmes étudiés>

<Céréales>

Voir:

<Systèmes étudiés>  
<Plastiques>

Voir:

<Systèmes étudiés>

<Matériaux céramiques>

Voir:

<Systèmes étudiés>

<Types de Systèmes>

Voir:

<Systèmes étudiés>  
<Analyses>

<Paramètres calculés>

Voir:

<Analyses>

<Permittivité statique du mélange à partir des 16 modèles>

Voir:

<Analyses>

<Permittivité de la phase dispersée>

Voir:

<Analyses>

<Paramètre  $s$  de la percolation>

Voir:

<Analyses>

<Permittivité complexe du mélange à partir des 16 modèles>

Voir:

<Analyses>

< $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $\tau$ >

Voir:

<Analyses>

<Etudes Réalisées>

Voir:

<Analyses>

<Comparaison entre les écarts obtenus par les 16 modèles par rapport aux données expérimentales>

Voir:

<Analyses>

<Comparaison des modèles en fonction de la variation de la fréquence>

Voir:

<Analyses>

<Obtention de la permittivité d'un solide à partir de l'extrapolation des densités du même matériau sous la forme poudre>

Voir:

<Analyses>



<Vérification de la validité des modèles prévus pour la relaxation des corps purs pour les mélanges poudre-air>

Voir:

<Analyses>

<Comparaison entre les écarts obtenus par les 16 modèles par rapport aux données mesurées>

Voir:

<Analyses>

<Influence du contraste diélectrique entre les phases sur la performance des modèles>

Voir:

<Analyses>

<Influence de la forme de l'inclusion sur la performance des modèles>

Voir:

<Analyses>

<Comportement des modèles près du seuil de percolation>

Voir:

<Analyses>

<Détermination des facteurs de dépolarisation à partir des modèles de Bruggeman asymétrique, Böttcher et McLachlan>

Voir:

<Analyses>

<Comparaison entre les écarts obtenus par les 16 modèles par rapport aux permittivités mesurées pour la phase dispersée>

Voir:

<Analyses>

<Détermination des paramètres de McLachlan>

Voir:

<Analyses>

<Comparaison entre les valeurs de  $s$  trouvées dans ce travail et celles de la littérature>

Voir:

<Analyses>

<Facteurs de dépolarisation>

Voir:

<Effet Maxwell-Wagner>  
<Modèle de Bruggeman asymétrique>  
<Modèle de Böttcher>  
<Modèle de McLachlan>  
<Analyses>

<Température>

Voir:

<Influence de la température sur le temps de relaxation>  
<Dépendance de la température de la fraction volumique critique>

## **ANNEXE V : Méthodes Numériques**



## ANNEXE V-1: Méthode des tolérances flexibles

## I: INTRODUCTION

Les problèmes de programmation non linéaire avec contraintes sont beaucoup plus complexes à résoudre que les problèmes sans contrainte. Trois procédures sont couramment utilisées:

- 1) Les méthodes d'approximation linéaire
- 2) Les méthodes faisant appel aux fonctions de pénalité
- 3) Les méthodes utilisant les tolérances flexibles

## I-1: Méthodes d'approximation linéaire

Comme les méthodes de programmation linéaire se sont montrées efficaces pour résoudre les problèmes, avec contraintes, linéaires, une des approches paraissant évidente est de transformer, par linéarisation du modèle, le problème original non linéaire en un problème linéaire.

Soit le modèle non linéaire initial:

$$\text{Minimiser:} \quad f(\mathbf{x}) \quad \mathbf{x} \in E^n$$

avec les  $m$  contraintes d'égalité linéaires et / ou non linéaires:

$$h_j(\mathbf{x}) = 0 \quad j = 1, \dots, m$$

et les  $(p-m)$  contraintes d'inégalité linéaires et/ou non linéaires:

$$g_j(\mathbf{x}) \geq 0 \quad j = m+1, \dots, p$$

Le problème non linéaire est alors linéarisé en remplaçant les fonctions non linéaires par leur approximation obtenue par un développement en série de Taylor d'ordre 1 autour d'un point de coordonnées  $\mathbf{x}^{(k)}$ .

Le modèle linéarisé s'écrit:

$$\text{Minimiser} \quad f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}^{(k)}) + \nabla^T f(\mathbf{x}^{(k)}) (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(k)})$$

$$\text{Avec les contraintes d'égalité} \quad h_i(\mathbf{x}) = h_i(\mathbf{x}^{(k)}) + \nabla^T h_i(\mathbf{x}^{(k)}) (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(k)}) = 0$$

et les contraintes d'inégalité  $g_i(\mathbf{x}) = g_i(\mathbf{x}^{(k)}) + \nabla^T g_i(\mathbf{x}^{(k)}) (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(k)}) \geq 0$

## I-2: Méthodes faisant appel aux fonctions de pénalité

Un grand nombre de méthodes utilisant les fonctions de pénalité ont été développées. Elles utilisent toutes le même principe: transformer le problème avec contraintes en une séquence de problèmes sans contraintes. L'exemple suivant permet de décrire ce principe:

Soit la fonction objectif suivante à minimiser

$$f(\mathbf{x}) = (x_1 - 3)^2 + (x_2 - 2)^2$$

assujettie à la contrainte d'égalité:

$$h(\mathbf{x}) = x_1 + x_2 - 4 = 0$$

On peut alors écrire une nouvelle fonction objectif sans contrainte en ajoutant une pénalité égale au carré de la contrainte. La nouvelle fonction objectif s'écrit alors:

$$P(\mathbf{x}) = (x_1 - 3)^2 + (x_2 - 2)^2 + (x_1 + x_2 - 4)^2$$

Pendant la recherche de l'optimum de  $P(\mathbf{x})$ , la fonction de pénalité permet de forcer  $\mathbf{x}$  à respecter dans une certaine mesure la contrainte et  $h(\mathbf{x})$  est satisfaite quand  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}^*$ . La pénalité devient alors négligeable et  $P(\mathbf{x}^*) \rightarrow f(\mathbf{x}^*)$ . La minimisation de  $P(\mathbf{x})$  peut se faire par tout algorithme d'optimisation sans contrainte.

## I-3: Méthodes utilisant les tolérances flexibles

Reprenons la formulation générale du problème de programmation non linéaire:

$$\text{Minimiser: } f(\mathbf{x}) \quad \mathbf{x} \in E_n$$

avec les  $m$  contraintes d'égalité linéaires et / ou non linéaires:

$$h_j(\mathbf{x}) = 0 \quad j = 1, \dots, m$$

et les  $(p-m)$  contraintes d'inégalité linéaires et/ou non linéaires:

$$g_j(x) \geq 0 \quad j = m+1, \dots, p$$

Dans beaucoup de méthodes, un temps CPU considérable est consacré à la satisfaction rigoureuse des contraintes. Dans l'algorithme à tolérance flexible, la fonction objectif est améliorée en utilisant l'information provenant de points faisables mais aussi de certains points non faisables mais pas trop éloignés du domaine de faisabilité. A l'optimum toutes les contraintes sont respectées.

Le problème original est transformé en un problème plus simple, ayant la même solution:

$$\text{Minimiser: } f(x) \quad x \in E^n$$

$$\text{assujettie à: } \Phi(x) - T(x) \geq 0$$

où  $\Phi$  est le critère de tolérance, fonction positive décroissante et  $T$  est une fonction positive mesurant le degré de violation des contraintes. La minimisation de  $f(x)$  est effectuée par une méthode de minimisation sans contrainte.

## II: Méthode des tolérances flexibles: Algorithme FLEXIPLEX

L'algorithme FLEXIPLEX utilise la méthode de Nelder-Mead pour la minimisation sans contrainte de la fonction objectif. Il s'agit d'une des méthodes de recherche directe d'un optimum. Les méthodes de recherche directe du minimum sans contraintes d'une fonction objectif sont des méthodes d'optimisation ne nécessitant pas le calcul des dérivées. Les directions de recherche du minimum sont déterminées uniquement par des évaluations successives de la fonction objectif.

### II-1: Méthode de Nelder et Mead

Nelder et Mead ont développé une méthode qui s'est avérée efficace et facile à implanter sur ordinateur. Cette méthode fait intervenir la notion de simplexe. Un simplexe est un polyèdre régulier dans l'espace à  $n$  dimensions. La figure (I) ci-dessous représente deux simplexes, l'un dans l'espace à deux dimensions (a), l'autre dans l'espace à trois dimensions (b).

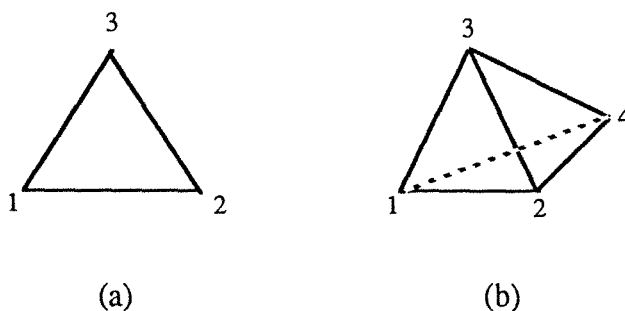


Figure I: Représentations d'un simplexe en deux et trois dimensions

Lors de la recherche du minimum de la fonction objectif  $f(x)$ , différents vecteurs  $x$  sont choisis aux sommets du simplex. La fonction objectif est évaluée en chacun de ces sommets et une projection est faite du point où la fonction objectif a la valeur la plus élevée (point A de la figure II ci-dessous) en passant par le centroïde du simplex. Le point A est supprimé et un nouveau simplex est formé, contenant les anciens points restants et le nouveau point B situé sur la ligne de projection et à une distance particulière du centroïde. La poursuite de cette procédure et l'application de règles pour la réduction de la taille du simplex et la prévention d'oscillations au voisinage du minimum, conduit à une technique de minimisation par recherche directe où la taille du pas à toute étape  $k$  est fixée mais où la direction de recherche peut varier.

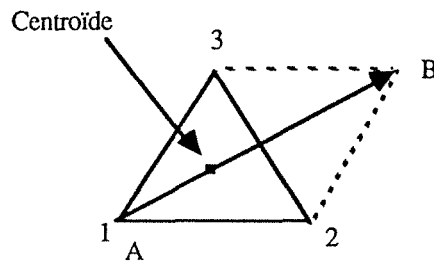


Figure II: Représentation d'une étape de modification du simplex

Cette technique présente un certain nombre de difficultés pratiques, en particulier l'absence d'accélération de la recherche. Plusieurs améliorations ont été proposées dont celle de Nelder et Mead qui permet de modifier la forme du simplex. La méthode n'est plus une méthode de simplex mais une méthode de polyèdre flexible.

La méthode de Nelder et Mead minimise une fonction objectif de  $n$  variables indépendantes en utilisant  $(n+1)$  sommets d'un polyèdre flexible. A chaque sommet est défini un vecteur  $x$ . Le point où la valeur de  $f(x)$  est la plus élevée est projeté sur une trajectoire passant par le centroïde des points restants. On améliore ainsi par applications successives de cette procédure la fonction objectif, jusqu'au minimum. Comme le polyèdre est constitué de  $(n+1)$  sommets, soit  $x_{n+2}$  le centroïde de tous les sommets excepté  $x_h$ . Les coordonnées du centroïde sont données par la relation:

$$x_{n+2,j}^{(k)} = \frac{1}{n} \left[ \left( \sum_{i=1}^{n+1} x_{ij}^{(k)} \right) - x_{hj}^{(k)} \right] \quad j=1, \dots, n$$

l'indice  $j$  représente chaque direction.

La méthode du polyèdre flexible, à l'opposé de la méthode rigide du simplex, a été conçue pour s'auto adapter à la topographie de la fonction objectif. Un coefficient de réflexion est utilisé pour projeter le sommet le moins bon, un coefficient de dilatation est utilisé pour pratiquer une élongation du vecteur de recherche si la réflexion a produit un point où la valeur de la fonction objectif est



plus petite que la valeur la plus petite trouvée jusque là. Un coefficient de contraction est utilisé pour réduire le vecteur de recherche si la réflexion n'a pas produit un point où la valeur de la fonction objectif est inférieure à la deuxième valeur la plus élevée jusqu'à là obtenue.

## II-2: Critère de tolérance $\Phi$

Le critère de tolérance  $\Phi$  doit être une fonction positive décroissante. Cette fonction agit comme un critère de tolérance quant à la violation des contraintes lors de la recherche de l'optimum, mais aussi comme critère d'arrêt de cette recherche. Il existe plusieurs définitions de  $\Phi$ , pour l'algorithme FLEXIPLEX il s'écrit:

$$\Phi^{(k)} = \min \left\{ \Phi^{(k-1)}, \frac{m+1}{r+1} \left[ \sum_{i=1}^{r+1} \sum_{j=1}^n (x_{ij}^{(k)} - x_{r+2,j}^{(k)})^2 \right]^{1/2} \right\}$$

$$\Phi^{(0)} = 2(m+1)t$$

où  $t$  représente la taille initiale du polyèdre de recherche,  $m$  le nombre de contraintes d'égalité,  $r$  le nombre de degrés de liberté de  $f(x)$  ( $=n-m$ ).  $x_{ij}(k)$  pour  $j=1, \dots, n$  sont les coordonnées du point correspondant au centroïde défini par Nelder et Mead avec  $n=r$ .

## II-3: Critère de violation des contraintes

Dans l'algorithme FLEXIPLEX, le critère de violation des contraintes  $T(x)$  s'écrit:

$$T(x) = + \left[ \sum_{i=1}^m h_i^2(x) + \sum_{i=m+1}^p U_i g_i^2(x) \right]^{1/2}$$

où  $U_i$  est un opérateur tel que  $U_i = 0$  quand  $g_i(x) \geq 0$  et  $U_i = 1$  quand  $g_i(x) < 0$ .

## II-4: Le concept de "presque faisabilité"

Partant du critère de violation des contraintes, il est possible de définir le concept de point presque faisable. Un point faisable est un point pour lequel  $T(x^{(k)}) = 0$ , un point non faisable est un point pour lequel  $T(x^{(k)}) > \Phi^{(k)}$  et un point presque faisable sera un point pour lequel  $0 \leq T(x^{(k)}) \leq \Phi^{(k)}$ . La région de presque faisabilité est donc donnée par la relation:

$$\Phi^{(k)} - T(x) \geq 0$$



**ANNEXE VI :   Modélisation mathématique  
du modèle Greffe Multicouches  
(MTC)**



## ANNEXE VI: Modélisation mathématique du modèle Greffe Multicouches

### Modèle I : expressions des potentiels

Les solutions en potentiels de l'équation de LAPLACE, quasi-stationnaire, se simplifient dans le cas présent suivant :

- (1)  $V_1 = (A_1 r + \frac{B_1}{r^2}). \cos \phi$ , pour :  $0 < r < a$
- (2)  $V_2 = (A_2 r + \frac{B_2}{r^2}). \cos \phi$ , pour :  $a < r < a + \Delta a$
- (3)  $V_3 = (A_3 r + \frac{B_3}{r^2}). \cos \phi$ , pour :  $a + \Delta a < r < R$
- (4)  $V_4 = (A_4 r + \frac{B_4}{r^2}). \cos \phi$ , pour :  $R < r$

Les  $A_i$  et  $B_i$  sont des paramètres qui sont à déterminer par les conditions aux limites et par les conditions de passage.

### Modèle II : expression du potentiel

Le potentiel est uniforme dans tout l'espace considéré (même constante diélectrique uniforme apparente). Il vaut :

- (5)  $V = -Er \cos \phi$ , quelque soit  $r$

Conditions immédiates : Des conditions immédiates sont les suivantes :

- (6)  $B_1 = 0$  (le potentiel doit être fini à l'origine)
- (7)  $A_4 = -E$  (car  $V_4 = V$ , pour  $r = R$ )
- (8)  $B_4 = 0$  (car  $V_4 = V$ , pour  $R < r$ )

### Conditions de passage du milieu 1 au milieu 2

Continuité du potentiel en  $r = a$  :  $V_1(a) = V_2(a)$ , soit :

$$(9) \quad A_1 a = A_2 a + \frac{B_2}{a^2}$$

Continuité du déplacement électrique normal pour  $r = a$  :  $D_{n,1}(a) = D_{n,2}(a)$ , soit :

$$(10) \quad \epsilon_1 A_1 = \epsilon_2 \left( A_2 - \frac{2B_2}{a^3} \right)$$

Par combinaison des équations (9) et (10), on en déduit qu'il faut que :

$$(11) \quad \epsilon_1 A_2 a^3 + \epsilon_1 B_2 = \epsilon_2 A_2 a^3 - 2 \epsilon_2 B_2 \quad (= \epsilon_1 A_1 a^3)$$

ou que :

$$(12) \quad (\epsilon_1 - \epsilon_2) a^3 A_2 + (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) B_2 = 0$$

Cette relation lie  $A_2$  et  $B_2$ , et  $A_1$  n'y est plus présent.

Conditions de passage du milieu 2 au milieu 3 :

Continuité du potentiel en  $r = a + \Delta a$  :  $V_2(a + \Delta a) = V_3(a + \Delta a)$ , soit :

$$(13) \quad A_2(a + \Delta a) + \frac{B_2}{(a + \Delta a)^2} = A_3(a + \Delta a) + \frac{B_3}{(a + \Delta a)^2}$$

Continuité du déplacement électrique normal en  $r = a + \Delta a$  :

$D_{n,2}(a + \Delta a) = D_{n,3}(a + \Delta a)$ , soit :

$$(14) \quad \epsilon_2 \left[ A_2 - \frac{2B_2}{(a + \Delta a)^3} \right] = \epsilon_3 \left[ A_3 - \frac{2B_3}{(a + \Delta a)^3} \right]$$

Par combinaison des équations (13) et (14), on en déduit les expressions de  $A_2$  et  $B_2$  en fonction chacun de  $A_3$  et  $B_3$  :

$$(15) \quad A_2 = \frac{2\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{3\varepsilon_3} A_3 + 2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{3\varepsilon_2 (a + \Delta a)^3} B_3$$

et :

$$(16) \quad B_2 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{3\varepsilon_2} (a + \Delta a)^3 A_3 + \frac{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3}{3\varepsilon_2} B_3$$

et ces expressions remplacées dans celle qui lie  $A_2$  à  $B_2$  (12), lient  $A_3$  et  $B_3$ .

Conditions de passage du milieu 3 au milieu 4 :

Continuité du potentiel pour  $r = R$  :  $V_3(R) = V_4(R)$ , soit :

$$(17) \quad A_3 R + \frac{B_3}{R^2} = -ER$$

Continuité du déplacement électrique normal en  $r = R$ , soit :

$$(18) \quad \varepsilon_3 \left( A_3 - \frac{2B_3}{R^3} \right) = -\varepsilon_4 E$$

d'où l'on tire (17) et (18) :

$$(19) \quad A_3 = -\frac{2\varepsilon_3 + \varepsilon_4}{3\varepsilon_3} E$$

et :

$$(20) \quad B_3 = \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_3}{3\varepsilon_3} ER^3$$

Conclusion du calcul :

En remplaçant  $A_3$  (19) et  $B_3$  (20) par leurs valeurs dans les expressions de  $A_2$  (15) et de  $B_2$  (16) et celles-ci dans la relation qui les lie (12), on trouve, tous calculs faits :

$$\begin{aligned}
& - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (2\varepsilon_2 + \varepsilon_3) (2\varepsilon_3 + \varepsilon_4) \left(\frac{a}{R}\right)^3 \\
(21) \quad & + 2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (\varepsilon_2 - \varepsilon_3) (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) \left(\frac{a}{R}\right)^3 \left(\frac{R}{a + \Delta a}\right)^3 \\
& - (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) (\varepsilon_2 - \varepsilon_3) (2\varepsilon_3 + \varepsilon_4) \left(\frac{a + \Delta a}{R}\right)^3 \\
& + (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) = 0
\end{aligned}$$

Cette équation, implicite, lie la permittivité du coeur  $\varepsilon_1$  à la permittivité, apparente,  $\varepsilon_4$ . Elle contient des paramètres ajustables :  $\varepsilon_2$ , permittivité de la "croûte" de l'inclusion, et  $R$ , rayon moyen de la sphère au-delà de laquelle d'autres inclusions peuvent être présentes. Si l'on admet, ce qui paraît le plus vraisemblable, que la permittivité du coeur  $\varepsilon_1$ , la permittivité de la croûte  $\varepsilon_2$  et celle de la résine  $\varepsilon_3$  ne dépendent pas de la taille de l'inclusion, il est alors clair que cette équation montre que la permittivité apparente et mesurée  $\varepsilon_4$  en dépend. Ce qui montre, implicitement mais catégoriquement, que la permittivité mesurée d'un composite dépend de la granulométrie.



## **ANNEXE VII: Modèle de Bruggeman-Hanaï : séparation des parties réelle et imaginaire**



# ANNEXE VII: Séparation des parties réelle et imaginaire de l'équation de Bruggeman-Hanaï

Equation de Bruggeman-Hanaï :

$$\left( \frac{\epsilon_D^* - \epsilon_M^*}{\epsilon_D^* - \epsilon_C^*} \right) \left( \frac{\epsilon_C^*}{\epsilon_M^*} \right)^{\frac{1}{3}} = (1 - \phi)$$

où :

$$\frac{\epsilon_D^* - \epsilon_M^*}{\epsilon_D^* - \epsilon_C^*} = \frac{(\epsilon_D' - \epsilon_M') + j(\epsilon_D'' - \epsilon_M'')}{(\epsilon_D' - \epsilon_C') + j(\epsilon_D'' - \epsilon_C'')}$$

et,

$$\frac{\epsilon_C^*}{\epsilon_M^*} = \frac{(\epsilon_C' + j\epsilon_C'')(\epsilon_C' - j\epsilon_C'')}{(\epsilon_M' + j\epsilon_M'')(\epsilon_M'' - j\epsilon_M'')} = \frac{(\epsilon_C'\epsilon_M' + \epsilon_C''\epsilon_M'') + j(-\epsilon_C'\epsilon_M'' + \epsilon_C''\epsilon_M')}{\epsilon_M'^2 + \epsilon_M''^2}$$

En considérant que :

$$p = \frac{\epsilon_C'\epsilon_M' + \epsilon_C''\epsilon_M''}{\epsilon_M'^2 + \epsilon_M''^2}, \quad q = \frac{-\epsilon_C'\epsilon_M'' + \epsilon_C''\epsilon_M'}{\epsilon_M'^2 + \epsilon_M''^2}$$

$$a = \epsilon_D' - \epsilon_M', \quad b = \epsilon_D'' - \epsilon_M'', \quad c = \epsilon_D' - \epsilon_C', \quad d = \epsilon_D'' - \epsilon_C''$$

on obtient :

$$\frac{\epsilon_D^* - \epsilon_M^*}{\epsilon_D^* - \epsilon_C^*} = \frac{(a + jb)}{(c + jd)} = \frac{ac + bd}{c^2 + d^2} + j \frac{cb - da}{c^2 + d^2}$$

La séparation des parties réelle (e) et imaginaire (f) de cette expression donne :

$$e = \frac{a c + b d}{c^2 + d^2} \quad f = \frac{c b - d a}{c^2 + d^2}$$

alors,

$$\frac{\epsilon_D^* - \epsilon_M^*}{\epsilon_D^* - \epsilon_C^*} = (e + j f)$$

En écrivant l'équation de Bruggeman-Hanaï sous la forme :

$$\left( \frac{\epsilon_D^* - \epsilon_M^*}{\epsilon_D^* - \epsilon_C^*} \right)^3 \left( \frac{\epsilon_C^*}{\epsilon_M^*} \right) = (1 - \phi)^3$$

et en sachant que :

$$\left( \frac{\epsilon_D^* - \epsilon_M^*}{\epsilon_D^* - \epsilon_C^*} \right)^2 = (e + j f)(e + j f) = (e^2 - f^2) + j(2 e f)$$

on a :

$$\left( \frac{\epsilon_D^* - \epsilon_M^*}{\epsilon_D^* - \epsilon_C^*} \right)^3 = (g, h)(e, f) = (g e - h f) + j(g f + e h)$$

où la partie réelle r et la partie imaginaire s sont :

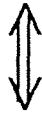
$$r = g e - h f, \quad s = g f + e h$$

On a donc la séparation des parties réelle et imaginaire de l'équation de Bruggeman-Hanaï :

$$\left( \frac{\epsilon_D^* - \epsilon_M^*}{\epsilon_D^* - \epsilon_C^*} \right)^3 \left( \frac{\epsilon_C^*}{\epsilon_M^*} \right) = (r + j s)(p + j q) = (r p - q s) + j(r q + s p)$$

Alors,

$$\left( \frac{\varepsilon_D^* - \varepsilon_M^*}{\varepsilon_D^* - \varepsilon_C^*} \right)^3 \left( \frac{\varepsilon_C^*}{\varepsilon_M^*} \right) = (1 - \phi)^3$$



$$\begin{aligned} r p - s q &= (1 - \phi)^3 \\ r q + s p &= 0 \end{aligned}$$

Système d'équations résolu numériquement par l'algorithme CONLES :

$$\begin{aligned} r p - s q - (1 - \phi)^3 &= 0 \\ r q + s p &= 0 \end{aligned}$$



## **ANNEXE VIII: Interface Graphique**





## INTERFACE GRAPHIQUE

L'ensemble des programmes et sous-programmes qui composent cette interface graphique a pour but de permettre à l'utilisateur de choisir l'analyse qu'il souhaite accomplir parmi les possibilités offertes par le programme, d'introduire les données relatives aux systèmes qu'il souhaite étudier et de vérifier les résultats obtenus, soit sous la forme de listes, soit sous la forme de graphiques. La description qui suit permettra à ceux qui se serviront de ce programme de comprendre sa structure, en vue de l'introduction de nouveaux modules avec des nouveaux modèles, ou d'ajouter des nouveaux éléments aux modèles déjà présents dans le code.

L'interface est composé des deux "projets Visual Basic" : DONNEE.MAK et MEL.MAK. Le premier permet la manipulation de données et le second leur analyse et l'interprétation des résultats obtenus.

### LE PROJET MEL.MAK

Le projet MEL.MAK est composé des fichiers suivants:

- MEL.BAS
- ANALYSE.FRM
- FEUILRES.FRM
- GRAPH.FRM

Chaque fichier FRM correspond à une "feuille", c'est à dire un écran graphique, composé par des objets, tels que des zones de listes, des étiquettes, des boutons de commande et des groupes de menus. Le fichier MEL.BAS est le fichier de démarrage, qui a pour fonction de charger certaines variables et de contenir des sous-programmes qui pourront être appelés par l'ensemble des feuilles.

Le fichier de démarrage MEL.BAS contient les sous-programmes suivants:

- AppelFor
- ChargeMenu
- CherchNbPoints
- GrFich1
- GrTxt
- GrTxt1
- OptFichGraph
- OuvTransf

### **Le Sous-Programme *AppelFor***

Ce sous-programme fait partie du groupe de sous-programmes qui interviennent quand on souhaite calculer la "Permittivité de l'inclusion" , la "Permittivité d'un solide à partir de la permittivité de sa poudre", la "Permittivité du mélange", la "Variation de la Permittivité en fonction de la Fréquence" ou la vérification de la "Percolation" . Il accomplit les tâches suivantes:

- l'appel du sous-programme OuvTransf,
- l'appel du "projet" DONNEE, qui permet l'introduction des données relatives au système à être analysé,
- l'appel du code NDP-FORTRAN, qui effectue les calculs, soit par optimisation, soit par inversion directe des modèles pour la détermination de la **permittivité de l'inclusion**; ou, soit par extrapolation des densités , soit par inversion directe des modèles, pour le cas de la détermination de la **permittivité du solide à partir de la permittivité de la poudre**;

Lorsque la **permittivité du mélange** est demandée, le calcul peut être accompli par un ou plusieurs modèles; si l'utilisateur demande le calcul par tous les modèles introduits, il aura, à la fin une comparaison entre les erreurs relatives obtenues pour chaque modèle pour l'ensemble de points expérimentaux introduits;

Par la variation de la permittivité en fonction de la fréquence, les résultats peuvent être obtenus au moyen de 4 modèles: Debye, Debye corrigé par la conductivité, Cole-Cole et Cole-Davidson.

- l'appel du sous-programme CherchNbPoints, qui ouvre les fichiers de résultats pour y chercher le nombre de points du système analysé,
- le chargement des caractéristiques du système étudié, ainsi que des résultats obtenus par les calculs NDP-FORTRAN et du type d'analyse choisie sur la feuille FeuilRes, qui sera affichée sur l'écran.

Programmes externes appelés:

- DONNEE,
- GENER,

Sous-programmes appelés:

- OuvTransf
- CherchNbPoints

Fichiers manipulés :

- "emul.g" => contient la liste des résultats obtenus pour les calculs des permittivités et des erreurs relatives pour les modèles sélectionnés,
- "identbh1.r" => présente les résultats des calculs de la variation de la permittivité en fonction de la fréquence,
- "identw.r" => contient les résultats des calculs,
- "trnom.d" => récupère le nom du fichier de données pour l'affichage sur la feuille FeuilRes.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- komp% => variable de type entier qui indique si c'est la première analyse dans la feuille( komp%= 0 non ; komp% =1 oui),
- npts% => variable de type entier qui contient le nombre de points expérimentaux du système étudié,
- posgraph% => variable de type entier qui indique s'il est possible de tracer des graphiques pour le type d'analyse choisi.

### **Le Sous-Programme *CherchNbPoints***

La fonction de ce sous-programme est de ouvrir les fichiers de résultats "emul.g" (dans le cas de la détermination de la permittivité d'un mélange) et "identw.r" (dans le cas du calcul de la permittivité d'une inclusion) pour vérifier le nombre de points expérimentaux du système analysé.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- npts% => variable de type entier qui contient le nombre de points expérimentaux du système étudié.

Fichiers manipulés :

- "identw.r" => contient les résultats des calculs,
- "emul.g" => contient la liste des résultats obtenus pour les modèles sélectionnés.

### **Le Sous-Programme *ChargeMenu***

Etant donné que les noms des 16 modèles introduits font partie de plusieurs menus, pour alléger la programmation, en économisant ainsi de l'espace mémoire, on a opté pour l'introduction des "groupes de menus", qui sont chargés seulement au moment où les feuilles qui les contiennent sont visualisées. Ce chargement est exécuté par le sous-programme ChargeMenu, tant

pour le cas de la détermination de la permittivité d'un mélange (les 16 modèles sont chargés), que pour le cas de la détermination de la permittivité d'une inclusion par optimisation, où le menu pour le tracé des graphiques contient seulement les modèles sélectionnés.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- nombopt% => variable de type entier qui contient les modèles  
sélectionnés pour le calcul de la permittivité de l'inclusion  
par optimisation,
- model\$( ) => tableau de type chaîne de caractères qui contient les 16  
modèles disponibles pour le calcul,
- modele\$( ) => tableau de type chaîne de caractères qui contient les  
modèles sélectionnés pour le calcul de la permittivité de  
l'inclusion par optimisation,

### **Le Sous-Programme *GrFich***

GrFich est appelé quand il y a un changement, soit du type d'analyse (la permittivité de l'inclusion remplacée par permittivité du solide, par exemple), soit du système qui sera analysé. Ce sous-programme au moyen de sa fenêtre d'avertissement "*Souhaitez-vous enregistrer les résultats déjà à l'écran?*" permet à l'utilisateur d'enregistrer sur un fichier les résultats déjà obtenus ou de les effacer. Une autre fonction de ce sous-programme est de "nettoyer" la fenêtre de résultats qui est affichée sur l'écran pour qu'elle puisse recevoir les résultats du nouveau système ou type d'analyse.

Fichiers manipulés :

- "identw.r" => contient les résultats des calculs; ce fichier sera effacé si l'utilisateur choisit l'option "non" de la fenêtre d'avertissement.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme:

- grav% => variable introduite dans le fichier "transf.d", indiquera au projet DONNEE, que l'enregistrement de résultats a été demandé
- komp% => variable de type entier qui indique si c'est la première analyse dans la feuille ( komp%= 0 non ; komp% =1 oui),
- npts% => variable de type entier qui contient le nombre de points expérimentaux du système étudié.

### **Le Sous-Programme *GrTxt***

Pour le développement de ce sous-programme, dont la finalité est le tracé des graphiques, on a utilisé le jeu d'outils graphiques du Visual Basic. Pour l'exécuter, il faut introduire le fichier "CHART.BI", et compiler avec la bibliothèque "CHART.QLB".

La procédure pour le tracé de graphiques, originaire du jeu d'outils graphiques a été adaptée à ce logiciel en remplaçant ses paramètres initiaux (légendes, échelle du graphe, couleurs) par ceux qui caractérisent les paramètres de ce programme et en introduisant les données pour les abscisses et les ordonnées obtenues à partir du programme GrTxt1.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme:

- ki% => variable de type entier qui indique le nombre de modèles sur le graphe.
- npts% => nombre de points expérimentaux,

- `abscisses( )` => tableau de type chaîne de caractères qui contient les abscisses du graphe,
- `ordonnees( )` => tableau de type chaîne de caractères qui contient les ordonnées du graphe,
- `serlabel( )` => tableau de type chaîne de caractères qui contient les modèles sur le graphe.

### Le Sous-Programme *GrTxt1*

Le sous-programme *GrTxt1* a la fonction de préparer la liste des modèles choisis pour les calculs, d'afficher cette liste sur une zone de listes présente sur l'écran, ainsi que de la transmettre à la procédure *GrTxt*, chargée du tracé de graphiques. La séquence d'évènements suivie par ce sous-programme est :

- fermeture de la fenêtre de résultats, pour pouvoir la réouvrir ensuite avec la nouvelle configuration requise pour la présentation de la liste des modèles sur le graphique,

- vérification si un type de graphique a été bien choisi; dans la négative, un message s'affiche en demandant l'introduction d'un type de graphique; autrement, il vérifie si ce type de graphique a été choisi précédemment ou s'il s'agit d'un nouveau type,

- vérification aussi si le modèle sélectionné est déjà sur le graphique. Si non, il détermine la position de ce modèle comme le dernier sur la liste de modèles déjà introduits.

- les données pour le tracé des graphiques sont obtenues à partir du fichier "emul.g".

- le sous-programme *GrTxt1* permet au programme de se positionner, en vue de la lecture sur le fichier "emul.g", exactement sur l'enregistrement qui contient le modèle sélectionné, pour récupérer les valeurs des paramètres qui permettront le tracé de graphiques.

- si on souhaite supprimer un modèle du graphique, ce sont les paramètres `typeajout%` et `lim%` qui interviennent, le premier pour indiquer le nom du modèle et le deuxième pour déterminer le nombre maximal d'éléments sur le graphique. Dès qu'un élément sur la liste est enlevé, automatiquement ceux qui le suivent sont repositionnés.

- quand la fenêtre se ferme, toutes les variables, et les tableaux utilisés dans ce sous-programme sont remis à zéro.

Ce sous-programme introduit quatre types d'avertissement :

- "Choisissez un type de graphe!" s'affiche quand un modèle est choisi avant qu'un type de graphe ait été sélectionné, et le bouton "TRACER" est actionné,

- "Ce modèle n'est pas sur le graphique!" apparaît quand on clique sur la liste vide,

- "Ce modèle est déjà sur le graphique!" s'affiche quand on essaye d'introduire un modèle déjà présent sur la liste

- "Le système ne contient que des données réelles!" Cette fenêtre d'avertissement s'affiche quand on demande comme type de graphe "permittivité imaginaire" ou "erreurs relatives (imag.)" alors que le système ne contient que des données réelles.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme:

- `ind%` => variable de type entier qui indique la position du modèle à enlever de la zone de liste `ListeMod`,

- `ki%` => variable de type entier qui indique le nombre de modèles sur le graphe,

- `kl%` => variable de type entier qui indique le dernier type de graphe choisi



- km% => variable de type entier qui donne le numéro du modèle sélectionné (varie de 1 à 16),
- kx% => variable de type entier qui fournit le type de graphe choisi,
- lim% => variable de type entier qui donne le nombre de modèles sur la zone de liste,
- remp1% => variable de type entier qui indique si le fichier "dev.r" est déjà ouvert (remp1%=0 non, remp2%=1 oui).
- remp2% => variable de type entier qui indique si le fichier "dev.r" est déjà ouvert (remp2% = 0 non, remp2% = 1 oui),
- typeajout% => variable de type entier; elle indique s'il s'agit d'ajouter un élément ou de l'enlever (>=2). Dans ce dernier cas, il contient aussi le numéro de l'élément à enlever,
- er\$ => variable de type chaîne de caractères qui représente la permittivité mesurée (réelle ou imaginaire),
- f\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la fraction volumique,
- loi\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient le nom du modèle choisi pour le tracé des graphiques,
- ps\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la permittivité calculée (partie réelle),
- ts\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la permittivité mesurée (réelle ou imaginaire),

- `abscisses( )` => tableau de type chaîne de caractères qui contient les abscisses du graphe,
- `mlab( )` => tableau de type entier qui donne la position des modèles sélectionnés sur le graphe,
- `ordonnees( )` => tableau de type chaîne de caractères qui contient les ordonnées du graphe,
- `serlabel( )` => tableau de type chaîne de caractères qui contient les modèles sur le graphe.

### Le Sous-Programme *OptFichGraph*

Les résultats obtenus par optimisation dans le cas du calcul de la "Permittivité du mélange" peuvent être vérifiés graphiquement. Le bouton de commande GRAPHE de la fenêtre de résultats FeuilRes, offre cette possibilité. Pour exécuter cette fonction, le sous-programme OptFichGraph cherche sur la liste de résultats affichée à l'écran, ceux dont les calculs ont été faits par optimisation. Ensuite, il enregistre les noms des modèles trouvés, ainsi que les permittivités et erreurs relatives calculées, pour les parties réelle et imaginaire et les enregistre sur le fichier "emul.g".

Fichiers manipulés :

- "identw.r" => contient les résultats des calculs; ce fichier sera effacé si l'utilisateur choisit l'option "non" de la fenêtre d'avertissement.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme:

- komp% => variable de type entier qui indique si c'est la première analyse dans la feuille ( komp%= 0 non ; komp% =1 oui),
- npts% => variable de type entier qui contient le nombre de points expérimentaux du système étudié,
- grav% => variable que introduite dans le fichier "transf.d", indiquera au projet DONNEE, que l'enregistrement de résultats a été demandé

Fichiers manipulés :

- "emul.g" => fichier qui contient les noms des modèles et les résultats des calculs de la permittivité et des erreurs relatives,
- "identaux.g" => fichier auxiliaire pour la séparation des parties réelle et imaginaire; il est effacé à la fin de ce sous-programme,

Variables qui interviennent dans ce sous-programme:

- CherchMod\$ => nom du modèle sélectionné pour le calcul de la permittivité de l'inclusion par optimisation,
- kontmod% => nombre de modèles sélectionnés pour le calcul de la permittivité de l'inclusion par optimisation,
- kontpar% => variable auxiliaire pour indiquer s'il s'agit de la partie réelle ou imaginaire.

### Le Sous-Programme *OuvTransf*

Ce sous-programme transmet au code DONNEE les choix de l'utilisateur concernant le type d'analyse, le modèle et la demande d'enregistrement de résultats, si c'est le cas.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme:

- grav% => variable de type entier qui indique si l'enregistrement de résultats a été demandé ou non,
- md% => variable de type entier qui transfère le type de modèle,
- n% => type d'analyse choisie.

### LA FEUILLE ANALY.FRM

La fonction de cette feuille est de proposer à l'utilisateur les types d'analyses par différentes méthodes et par plusieurs modèles, que le programme est capable d'accomplir quand le calcul de la permittivité du solide à partir de la permittivité de la poudre ou de la permittivité de l'inclusion est demandé.

Les sous-programmes appelés quand on clique sur l'option de la barre de menus "Permittivité de l'inclusion" ou "Permittivité du solide" transfèrent au programme le type d'analyse choisi, tandis que la sélection de "Optimisation" ou "Inversion" active les sous-programmes qui vérifient d'abord si un changement de type d'analyse ou de système à analyser n'a pas eu lieu (si oui, le programme demande s'il faut enregistrer les données déjà obtenues). Ensuite les paramètres qui définissent le type d'analyse et le modèle choisi sont passés au sous-programme AppelFor, qui a comme fonction d'appeler le code FORTRAN qui fait les calculs.

Les résultats de ces calculs sont montrés sur la zone de liste ListRes.

Objets qui composent cette feuille :

## Eléments de Menu :

meth1( ) => méthode choisie pour l'analyse (Inversion directe de modèles)

meth2( ) => méthode choisie pour l'analyse (Optimisation)

mnuGroupeMod( ) => modèles pour le calcul par inversion directe

mnuGroupeOpt( ) => modèles pour le calcul par optimisation

mnuGroupeSol( ) => modèles pour le calcul de la permittivité du solide  
par inversion directe

mts1( ) => indique le calcul de la permittivité du solide par inversion  
directe

mts2( ) => indique le calcul de la permittivité du solide par extrapolation  
de densités

op1( ) => première option de la barre de menus (Permittivité de  
l'inclusion)

op2( ) => deuxième option de la barre de menus (Permittivité du solide)

## Sous-programmes appelés :

AppelFor

GrFich1

## LA FEUILLE GRAPH.FRM

La fonction de la feuille GRAPH.FRM est de présenter les résultats des analyses dans le cas où la permittivité du mélange est calculée.

Les trois options de son menu sont :

- Résultats,
- Graphe,
- Modèles sur le Graphe.

L'option "Résultats" offre la possibilité d'affichage de 2 types de fichiers de sortie : l'option "Liste" (fichier "emul.r") qui montre le calcul de la permittivité avec des erreurs relatives par rapport aux valeurs mesurées pour chaque fraction volumique introduite; et l'option "classification" qui montre les erreurs relatives calculées, ainsi que les variances et les écarts-type par rapport aux données mesurées, en ordre croissant des erreurs relatives calculées, pour chaque modèle sur toutes les fractions volumiques introduites.

### Les Graphes

Les quatre types de graphes qui peuvent être tracés pour les cas du "Calcul de la permittivité du mélange" ou "Calcul de la permittivité de l'inclusion par optimisation" sont :

- permittivité (réelle),
- permittivité (imaginaire),
- erreurs relatives (réelle),

- erreurs relatives (imaginaire)

Pour chacun de ces types de graphes, le logiciel propose le tracé pour un modèle ou pour plusieurs modèles simultanément. Dans le cas des permittivités (réelle et imaginaire), les données mesurées sont toujours affichées graphiquement en même temps que les modèles choisis par l'utilisateur.

### Objets qui composent cette feuille :

3 zones de liste :

ClasListe => affiche le fichier de résultats "dev.r"

Liste => présente le fichier de résultats "emul.r"

ListeMod => affiche la liste des modèles sur le graphe

3 boutons de commande :

"TRACER" => pour demander le tracé du graphique

"SUPPRIMER" => pour supprimer un modèle sur la liste ListeMod

"QUITTER" => appelle la feuille de résultats RESUL.FRM

1 etiquette :

EtiqTypGraph => affiche le type de graphe choisi

Fichiers manipulés :

"dev.r" => qui contient la classification des modèles par ordre croissant des erreurs relatives

“emul.r” => les résultats de la permittivité calculée par les 16 modèles pour la permittivité du mélange

Elements du menu :

choix1( ) => indique que l’option “Résultats” a été sélectionnée sur la barre de menus

choix2( ) => indique que l’option “Graphe” a été sélectionnée sur la barre de menus

choix3( ) => indique que l’option “Modèles sur le Graphe” a été sélectionnée sur la barre de menus

gperr( ) => indique que le graphique souhaité est celui des permittivités (partie réelle)

grperi( ) => indique que le graphique souhaité est celui des permittivités (partie imaginaire)

grerrr( ) => indique que le graphique souhaité est celui des erreurs relatives (partie réelle)

grerri( ) => indique que le graphique souhaité est celui des erreurs relatives (partie imaginaire)

mnuGroupeMod( ) => contient les noms des modèles

res1( ) => indique le choix de “Classification”

res2( ) => indique le choix de “Liste”

Sous-Programmes appelés :

ChargeMenu



GrTxt

GrTxt1

### LA FEUILLE FEUILRES

Cette feuille a comme but de montrer les résultats des calculs demandés dans la feuille ANALY. Ses boutons de commande "Autre Analyse" et "Autre Système" permettent le changement du type d'analyse ou de système pendant l'exécution, toujours avec la possibilité d'enregistrer les résultats déjà obtenus.

Pour les résultats obtenus par optimisation, le programme permet le tracé des graphiques pour montrer le lissage de points obtenu.

#### Objets qui composent cette feuille :

1 zone de liste :

ListRes => affiche le fichier de résultats "identw.r"

4 boutons de commande :

"Autre Analyse" => pour changer le type d'analyse

"Autre Système" => pour changer le type de système

"GRAPHE" => appelle la feuille GRAPH.FRM

"QUITTER" => pour sortir du programme

8 étiquettes :

EtiquAnaly => contient la légende du type d'analyse

EtqAnaNom => contient le type d'analyse choisi

EtqMeth => contient la légende de la méthode choisie pour analyser le système

EtqMetNom => contient le nom de la méthode choisie pour analyser le système

EtqFich => présente la légende du nom du fichier d'entrée de données

EtqFicNom => contient le nom du fichier d'entrée de données

EtqSyst => présente le nom du système

EtqSysNom => contient le nom du système analysé

Fichiers manipulés :

"identw.r" => qui contient les résultats des analyses demandées dans la feuille ANALY

"emul.g" => fichier avec les résultats de "identw.r" qui permet le tracé de graphiques

Sous-Programmes Appelés :

GrFich1

OptFichGraph

OuvTransf

Modules Externes Appelés :

DONNEE

## LE PROJET DONNEE.MAK

Ce projet, chargé d'introduire, modifier ou simplement enregistrer les données d'entrée ou les résultats sur des fichiers formatés selon les besoins des programmes de calcul, est composé des modules suivants :

- DONNEE.BAS
- REMPLISSAGE.FRM
- VUEDONNEE.FRM
- FRACVOL.FRM
- FREQDONNEE.FRM

Le module de démarrage, DONNEE.BAS, a comme fonction l'ouverture du fichier "transf.d", qui transmet au projet les caractéristiques de l'analyse demandée par l'utilisateur, permettant de cette façon le choix d'un fichier de données déjà enregistré ou l'élaboration d'un nouveau fichier, qui correspond au type d'analyse requise. Dans le cas où seulement l'enregistrement de résultats est demandé, cette information est acquise au moyen de la variable grav%, du fichier "transf.d". Ce fichier contient les sous-programmes suivants :

- GrFich
- MonteListe
- QuitDonn
- RempFenRes
- RempFenRes4
- TransFich

### Le Sous-Programme *GrFich*

Ce sous-programme appelle la procédure Visual Basic qui présente la liste de fichiers déjà en mémoire. Il permet de nommer le fichier de données d'entrée qui vient d'être créé ou modifié, ou de renommer un fichier de résultats.

Sous-programmes appelés:

- frmCmnDlg

Fichiers manipulés :

- "identw.r" => contient les résultats des calculs,

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- bz\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient le nom introduit pour l'enregistrement du fichier
- grav% => variable de type entier qui indique que l'enregistrement d'un fichier a été demandé (=1 => fichier d'entrée  
=2 => fichier de résultats)

### Le Sous-Programme *MonteListe*

Dans ce sous-programme, les chaînes de caractères qui composent une ligne contenant la fraction volumique, les parties réelle et imaginaire de la permittivité et éventuellement la densité (dans le cas de la variation de la permittivité en fonction de la fraction volumique), ou les fréquences et les permittivités (dans le cas de la variation de la permittivité en fonction de la fréquence) sont formatés et montés. Ces chaînes de caractères seront affichées sur la zone de liste de la fenêtre VUEDONNEE.FRM.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- enropt\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la fraction volumique, les parties réelle et imaginaire de la permittivité et la densité (si ntype=1),
- enrfreq\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la fréquence et les parties réelle et imaginaire de la permittivité,
- epscst\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la permittivité de la phase continue à l'état pur,
- epsdst\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la permittivité de la phase dispersée à l'état pur,
- ntype => correspond à la variable n du projet MEL.MAK : indique le type d'analyse
  - (=0 => permittivité du mélange,
  - =1 => permittivité du solide,
  - =2 => permittivité de l'inclusion par inversion directe des modèles,
  - =3 => permittivité de l'inclusion par optimisation,
  - =4 => variation de la permittivité avec la fréquence).

### Le Sous-Programme *QuitDonn*

Ce sous-programme intervient quand un des boutons QUITTER ou ANALYSER est actionné sur la feuille VUEDONNEE.FRM, qui affiche le fichier lu, créé ou modifié. La fenêtre d'avertissement, actionnée dans le sous-programme QuitDonn, demande si l'utilisateur souhaite enregistrer les données sur un fichier. Si oui, il appelle le sous-programme GrFich qui permet de nommer le fichier, et enregistre sur celui-ci les données qui sont sur l'écran, avant de les effacer. Dans la négative, il passe directement à l'effacement des données et de la feuille VUEDONNEE.FRM.

Selon que le bouton actionné est ANALYSER ou QUITTER, le contrôle du programme revient au projet MEL.MAK, ou à la feuille qui permet l'introduction de nouvelles données.

Sous-programmes appelés:

- frmCmnDlg
- GrFich

Fichiers manipulés :

- bz\$ => contient le nom du fichier à enregistrer.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- amostr\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient le nom du système,
- analy% => variable de type entier qui indique si le bouton ANALYSER a été actionné ou non (=0 => non, =1 => oui),
- chang% => variable de type entier qui indique si le fichier affiché sur l'écran était déjà enregistré et s'il a été modifié ou non (=0 => non, =1 => oui),
- densol# => variable de type double précision qui contient la densité du solide,
- epsc\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la partie réelle de la permittivité de la phase continue,
- epsci\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la partie imaginaire de la permittivité de la phase continue,

- epsopt\$( ) => variable de type chaîne de caractères qui contient les fractions volumiques et les parties réelle et imaginaire de la permittivité. Elle contient aussi les densités si ntype = 1,
- epsfreq\$( ) => variable de type chaîne de caractères qui contient les fréquences et les parties réelle et imaginaire de la permittivité,
- kkle% => variable de type entier qui indique si les données sont seulement réelles ou complexes  
(=0 => complexes, =1 => réelles seulement)
- npts% => variable de type entier qui contient le nombre de points du système à analyser.

### **Le Sous-Programme *RempFenRes***

Ce sous-programme remplit la fenêtre qui affiche les données introduites ou lues sur un fichier déjà enregistré.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- amostr\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient le nom du système,
- epscst\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la permittivité de la phase continue à l'état pur,
- epsdst\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient la permittivité de la phase dispersée à l'état pur,
- epsexp( ) => tableau de type chaîne de caractères qui contient les lignes des données qui sont affichées à l'écran sur la zone de liste de la feuille VUEDONNEE.FRM
- modif% => variable de type entier qui indique que le bouton MODIFIER a été actionné,

- npts% => variable de type entier qui contient le nombre de points du système à analyser.
- ntype => correspond à la variable n du projet MEL.MAK : indique le type d'analyse
  - (=0 => permittivité du mélange,
  - =1 => permittivité du solide,
  - =2 => permittivité de l'inclusion par inversion directe des modèles,
  - =3 => permittivité de l'inclusion par optimisation ),
- selec% => variable de type entier qui indique qu'un élément sur la liste a été sélectionné pour être modifié.

#### **Le Sous-Programme *RempFenRes4***

La fonction de ce sous-programme est de charger la fenêtre qui permet d'introduire ou de modifier les données. Si le bouton MODIFIER est actionné sans qu'un élément de la liste soit choisi pour être modifié, une fenêtre d'avertissement s'affiche en demandant le choix de l'élément à modifier. Le sous-programme récupère sur les lignes de la zone de liste les valeurs correspondantes à la fréquence et aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et les remet sur des champs de texte où ils peuvent être modifiés. Ce sous-programme est appelé quand ntype = 4, c'est à dire, quand les données représentent la variation de la permittivité en fonction de la fréquence.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- id% => variable de type entier qui indique l'indice de l'élément de la liste choisi pour être modifié,
- epsexpr# => variable de type double précision qui contient la valeur de la partie réelle de la permittivité récupérée sur la zone de liste et affichée sur la zone de texte pour être modifiée,



- epsexpi# => variable de type double précision qui contient la valeur de la partie imaginaire de la permittivité récupérée sur la zone de liste et affichée sur la zone de texte pour être modifiée,
- freq# => variable de type double précision qui contient la valeur de la fréquence récupérée sur la zone de liste et affichée sur la zone de texte pour être modifiée,
- selec% => variable de type entier qui indique qu'un élément sur la liste a été sélectionné pour être modifiée.

### **Le Sous-Programme *TransFich***

Ce sous-programme transfère les données introduites sur les fichiers de travail, qui seront ouverts par le projet MEL.MAK. Il transmet aussi le nom du fichier qui contient les données qui seront analysées au moyen du fichier "trnom.d".

Fichiers manipulés :

- "emul.d" => contient les données pour l'analyse de la permittivité du mélange
- "identw.d" => contient les données pour le calcul de la permittivité de l'inclusion
- "identbh1.d" => contient les données pour l'analyse de la variation de la permittivité en fonction de la fréquence

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- az\$ => contient le nom du fichier à enregistrer, si celui-ci a été ouvert seulement pour la lecture,

- bz\$ => contient le nom du fichier à enregistrer, si c'est un nouveau fichier ou si le fichier a été modifié,
- chang% => variable de type entier qui indique si le fichier affiché sur l'écran était déjà enregistré et s'il a été modifié ou non (=0 => non, =1 => oui).

## LA FEUILLE REMPLISSAGE.FRM

Cette feuille a comme fonction la manipulation des noms des fichiers. Elle présente la liste des fichiers déjà enregistrés en mémoire et permet l'enregistrement de nouveaux fichiers. Les sous-programmes qui la composent sont originaires de la feuille Visual Basic CMNDGLF.FRM, avec l'introduction des sous-programmes suivants :

- ListFich
- OuvreStr
- OuvreStrList

### Le Sous-Programme *ListFich*

Ce module affiche la boîte de dialogue "Ouvrir" et renvoie le nom du fichier et le chemin d'accès en vue de l'opération d'ouverture. Il récupère le nom du fichier choisi par l'utilisateur.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- bz\$ => variable de type chaîne de caractères qui contient le nom du fichier à lire ou à enregistrer,
- grav% => variable de type entier qui indique si l'enregistrement du fichier a été demandé, et s'il s'agit d'un fichier d'entrée de données ou d'un fichier de résultats.

### Le Sous-Programme *OuvreStr*

Ce sous-programme ouvre les chaînes de caractères qui correspondent aux lignes des fichiers lus pour y récupérer les valeurs de variables, telles que le nom de l'échantillon et les permittivités de deux phases à l'état pur. Ces valeurs sont placées sur des champs de texte, où elles peuvent être modifiées.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- densol# => variable de type double précision qui contient la densité du solide
- epsc# => variable de type double précision qui contient la partie réelle de la permittivité de la phase continue à l'état pur,
- epsci# => variable de type double précision qui contient la partie imaginaire de la permittivité de la phase continue à l'état pur,
- epsd# => variable de type double précision qui contient la partie réelle de la permittivité de la phase dispersée à l'état pur,
- freq# => variable du type double précision qui contient la fréquence,
- epsdi# => variable de type double précision qui contient la partie imaginaire de la permittivité de la phase dispersée à l'état pur,
- npts% => variable de type entier qui contient le nombre de points expérimentaux du système à analyser.

### Le Sous-Programme *OuvreStrList*

Ce sous-programme ouvre les chaînes de caractères qui correspondent aux lignes des fichiers lus pour y récupérer les valeurs de variables qui se trouvent sur une liste, telles que la fraction volumique et les parties réelle

et imaginaire de la permittivité. Ces valeurs sont placées sur des champs de texte, où elles peuvent être modifiées.

Variables qui interviennent dans ce sous-programme :

- frac# => variable de type double précision qui contient la fraction volumique,
- epsexpr# => variable de type double précision qui contient la valeur de la partie réelle de la permittivité récupérée sur la zone de liste et affichée sur la zone de texte pour être modifiée,
- epsexpi# => variable de type double précision qui contient la valeur de la partie imaginaire de la permittivité récupérée sur la zone de liste et affichée sur la zone de texte pour être modifiée.

Sous-Programme Appelé :

MonteListe

Objets qui composent cette feuille :

1 zone de liste :

ListeOptions => affiche les options "Introduire des nouvelles données"  
ou "Lire des données déjà enregistrées"

1 étiquette :

EtiqLegende => introduit le menu de la zone de liste

La zone d'images qui permet la présentation de la liste de fichiers est originaire du jeu d'outils du Visual Basic.

## LA FEUILLE VUEDONNEE.FRM

Cette feuille présente le contenu du fichier de données lu ou créé par l'utilisateur, pour tous les types d'analyses requises, sauf pour le cas de la variation de la permittivité avec la fréquence, qui est présentée sur la feuille FREQDONNEE.FRM. Ses étiquettes affichent les caractéristiques des systèmes, et sa zone de liste les données de la variation de la permittivité en fonction de la fraction volumique.

### Objets qui composent cette feuille :

1 zone de liste

ListDonnEntr => affiche la liste qui montre la variation de la permittivité en fonction de la fraction volumique

5 boutons de commande

"Ajouter" => pour introduire de nouveaux éléments sur la zone de liste ListDonnEntr,

"ANALYSER" => pour transférer la commande du programme au projet MEL.MAK, qui fait les analyses,

"Modifier" => pour modifier un élément de la liste ou des étiquettes,

"Supprimer" => pour enlever un élément de la zone de liste ListDonnEntr,

"Quitter" => pour passer à la fenêtre qui propose soit la sortie du projet DONNEE.MAK, soit le choix d'un nouveau fichier.

13 étiquettes :

EtiqSyst => contient la légende "Système"

EtiqSystNom => présente le nom du système à être analysé

EtiqNbPoints => contient la légende "Nombre de Points :"



ZonTxtDens => introduit la densité de la poudre.

3 boutons de commande :

“Enregistrer” => pour enregistrer chaque ligne du fichier de données,

“Liste” => pour vérifier les données déjà enregistrées,

“FINIR” => pour passer à la fenêtre VUEDONNEE.FRM, qui montre l'ensemble de données introduites.

2 cases à cocher :

( ) réelles

( ) complexes

10 étiquettes :

EtiqIdent => contient la légende “Identification de l'échantillon (40 lettres maximum),

EtiqCasCoch => introduit la légende “ Vos données sont : “ pour les cases à cocher qui indiquent si les données sont réelles ou complexes,

EtiqPermCont => présente la légende “Permittivité de la phase continue à l'état pur”,

EtiqPermDisp => présente la légende “Permittivité de la phase dispersée à l'état pur”,

EtiqDensol => contient la légende “Densité du solide :”,

EtiqFracVol => affiche “fraction volumique”,

EtiqPermr => affiche la légende “Permittivité mesurée (partie réelle)”,

EtiqPermi => affiche la légende “Permittivité mesurée (partie imaginaire)”,

EtiqDensPoud => contient la légende “Densité de la poudre”,

EtiqDeplace => pour introduire “Utilisez TAB ou la souris pour vous déplacer entre les champs”.

## LA FEUILLE FREQDONNEE.FRM

Cette feuille a la double fonction de permettre l'introduction des données de la variation de la permittivité en fonction de la fréquence et de présenter les fichiers déjà enregistrés.

### Objets qui composent cette feuille :

1 zone de liste :

ListeFreq => présente les données introduites ou lues sur un fichier de la variation de la permittivité avec la fréquence.

6 étiquettes :

EtqIdent => introduit la légende de la zone de texte qui contient le nom de l'échantillon,

EtqFreq => présente la légende "fréquence (GHz)",

EtqPermr => affiche "Permittivité mesurée (partie réelle)" sur la zone de texte ZonTxtPermr,

EtqPermr => affiche "Permittivité mesurée (partie imaginaire)" sur la zone de texte ZonTxtPermi,

EtqNbPoints => présente la légende "Nombre de Points"

EtqDeplace => introduit "Utilisez TAB ou la souris pour vous déplacer entre les champs".

5 zones de texte :

ZonTxtSyst => pour introduire le nom du système analysé,

ZonTxtFreq => cette zone de texte permet l'introduction des valeurs de la fréquence,

ZonTxtPermr => introduit la partie réelle de la permittivité mesurée,

ZonTxtPermi => introduit la partie imaginaire de la permittivité mesurée,

ZonTxtNbPoints => affiche le nombre de points expérimentaux déjà enregistrés sur la liste.



5 boutons de commande :

“ANALYSER” => ce bouton est actif seulement quand la feuille est sous la forme “affichage de fichier”; il transfère le contrôle du programme au projet MEL.MAK,

“Enregistrer” => enregistre les données introduites, ligne par ligne,

“FINIR” => Si la fenêtre est sous la forme “introduction de données”, elle passe à la forme “affichage de fichiers”; sinon, elle demande s’il faut enregistrer le fichier, la feuille est effacée et le menu qui propose un autre fichier est présenté.

“Modifier” => si la fenêtre est sous la forme “introduction de données”, l’élément sélectionné passe de la zone de liste aux zones de texte pour les modifications; si la fenêtre est sous la forme “affichage de fichier”, elle revient à la forme “introduction de données”, avant que les zones de texte soient remplies par l’élément à modifier,

“Supprimer” => supprime un élément de la liste.



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

oOo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur HENRY François, Directeur de Recherches CNRS,  
Laboratoire OMM/CNRS Thiais,  
Monsieur DAVID Jacques, Professeur, ENSHEET/INPT Toulouse,  
Monsieur THIEBAUT Jean-Marie, Chargé de Recherche, Université  
Poincaré Nancy I.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Mademoiselle GONCALVES Maria-Augusta**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDOEUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Mise au point d'un logiciel général pour les lois de mélange  
des matériaux composites en vue de l'étude de leurs  
propriétés électromagnétiques"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

Fait à Vandoeuvre le, **13 Juin 1995**

Le Président de l'IN.P.L.,

M. LUCIUS

