



HAL
open science

PERCOLATION : QUELQUES SYSTEMES NOUVEAUX

P.-G. de Gennes

► **To cite this version:**

P.-G. de Gennes. PERCOLATION : QUELQUES SYSTEMES NOUVEAUX. Journal de Physique Colloques, 1980, 41 (C3), pp.C3-17-C3-26. 10.1051/jphyscol:1980302 . jpa-00219821

HAL Id: jpa-00219821

<https://hal.science/jpa-00219821>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

PERCOLATION : QUELQUES SYSTEMES NOUVEAUX(*)

P.G. de Gennes

Collège de France, 75231 Paris Cedex 05, France.

Résumé : Nous décrivons ici quelques situations physiques qui peuvent se relier aux phénomènes de percolation 1) les transitions sol-gel 2) les microémulsions à gouttes conductrices ("percolation brassée") 3) les écoulements laminaires de suspensions. Dans tous ces cas, il n'est pas sûr que la transition appartienne à la même "classe d'universalité" que la percolation : les exposants critiques peuvent être différents de ceux de la percolation, mais le fait central (apparition d'un amas infini) doit subsister.

Abstract : We describe here some physical situations which are related to percolation processes : 1) sol-gel transitions 2) microemulsions with conducting droplets (stirred percolation) 3) laminar flows of passive suspensions. In all these cases, the transition need not belong to the precise universality class of percolating systems : the critical exponents may be different, but the main effect (onset of an infinite cluster at threshold) is always present.

I. - L'ETAT GEL

La figure 1 nous donne une idée qualitative de ce qu'est un gel polymérique :

a) Il s'agit d'une structure réticulée : les différentes chaînes constitutantes sont reliées par des ponts.

b) Un gel est une structure ouverte : dans beaucoup de cas, l'intervalle entre chaînes constitutantes est rempli par une fraction importante de solvant. Les mesures physiques locales (spectroscopies, résonance électronique ou nucléaire, etc.) indiquent alors des comportements de type liquide. Mais les mesures mécaniques à grande échelle indiquent la présence d'une élasticité de type solide. Cette dualité est l'un des traits les plus intéressants des gels.

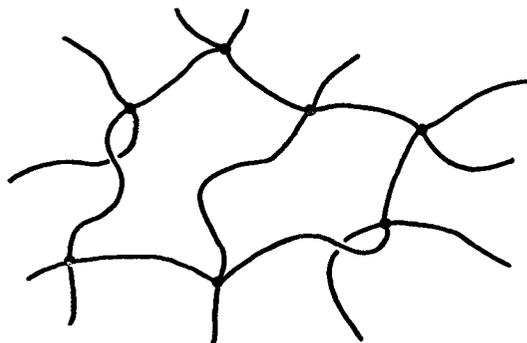


Fig. 1 : Image qualitative d'un gel polymérique :

on a supposé ici que chaque noeud est relié à 4 branches.

1) - Mécanismes de formation des gels

Les "ponts" peuvent être réalisés par des liaisons covalentes. Mais ils peuvent aussi être obtenus par des mécanismes physiques :

- association de deux (ou trois) chaînes pour former un tronçon d'hélice. Ceci est probablement le mécanisme essentiel pour la formation de la gélatine, à partir d'une solution de chaînes de collagène

- association pour former un microcristal; ce mécanisme a été établi en grand détail récemment sur des chaînes de polystyrène isotactique par des études cristallographiques de Keller et de ses collaborateurs

- association par des interactions entre "groupes ionomères" : il s'agit ici de chaînes portant quelques groupes latéraux polaires (pyridine, carboxyle, ...) en solvants peu polaires :

(*) Les sections I et II du présent texte ont déjà été publiées dans la plaquette 1979 de l'Ecole de Physique et Chimie.

les attractions entre dipôles conduisent alors à des associations localisées entre chaînes

- association par liaisons hydrogène et forces de Van der Waals : processus peut être essentiel pour certaines polysaccharides

- association par l'intermédiaire de micelles lorsque des chaînes flexibles comportent des régions peu solubles, celles-ci peuvent s'associer en micelles qui se comportent alors comme une jonction multibrins. Ce mécanisme est encore assez peu étudié, mais intéressant. En particulier, on devrait pouvoir jouer sur le nombre de ponts par l'addition de surfactants.

2) - Gélation forte et gélation faible

On peut classer les gels polymériques en deux familles :

- d'abord ceux pour qui les pontages sont robustes, et ne sont pas altérés par dilution, changement de solvant, etc. (cas de "gélation forte")

- ensuite ceux pour qui les pontages peuvent être modifiés par de telles opérations (dans des temps pas trop longs) : on parlera de "gélation faible".

Les pontages covalents donnent toujours une gélation forte. Les pontages physiques peuvent donner les deux types. Les deux cas sont intéressants en pratique : par exemple une situation de gélation faible permet de contrôler des propriétés mécaniques par des actions physicochimiques. Sur le plan fondamental, les systèmes à gélation faible montrent des phénomènes d'hystérésis remarquables (en traversant la transition dans les deux sens) et se rapprochent conceptuellement des verres : mais ils nous donnent des systèmes modèles un peu plus simples que les verres, à étudier dans l'avenir.

3) - Difficultés

En pratique, l'opération de pontage est tou-

jours délicate et son protocole détaillé joue sur les propriétés ultérieures du gel. Ainsi, un même gel "sec" (sans solvant) est très différent selon qu'il a été préparé à sec ou bien à partir d'une solution assez diluée. Du point de vue théorique, on doit, pour décrire un gel, faire une double statistique : l'une qui porte sur les conditions de fabrication, l'autre sur les conditions finales d'observation (solvant, température, pH, adjuvants chimiques ...). Cette difficulté est analogue à celle que l'on rencontre pour les systèmes trempés, et pour les verres : elle est loin d'être surmontée à l'heure actuelle.

On voit déjà à ce stade que les gels ne sont pas faciles à étudier. Souvent, pour l'expérimentateur, ils manifestent des défauts un peu inquiétants : en particulier par microscopie électronique (après cryo-décapage) ou par diffusion de lumière, on détecte fréquemment dans le gel des inhomogénéités troublantes (au sens littéral et au sens figuré !). Toutefois, comme nous le verrons plus loin, nous commençons à comprendre les raisons de ces difficultés, et donc à les maîtriser.

4) - Importance pratique des gels

Pourquoi porter l'effort sur des systèmes apparemment si complexes ? Le motif principal est lié aux nombreuses applications des gels, dont voici quelques exemples :

a) Pour les industries alimentaires, et pour les cosmétiques, la formation de gels par addition (à un produit liquide) d'une faible fraction de polymère (collagène, polysaccharides, ...) permet (i) de transformer ses propriétés mécaniques, (ii) d'augmenter sa stabilité : les yaourts du monde occidental doivent leur consistance admirable à des additifs gélifiants !

b) Pour la réalisation de différents systèmes poreux (membranes de filtration, colonnes de chromatographie, supports de catalyseurs) l'état gel (réalisé soit avec des chaînes organiques, soit avec des ions minéraux : Al, Si ...) est une étape

fondamentale de la fabrication.

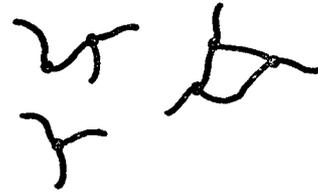
c) Certains produits spéciaux, qui doivent être préparés avec une forme définie mais une faible rigidité mécanique (ex. : lentilles de contact souples) sont préférablement des gels.

d) La gélification est une méthode de séparation chimique, utilisée par exemple pour le traitement des eaux (précipitation d'argiles). A la limite, on peut aussi relier la coagulation sanguine à un processus de gélification.

Une large fraction des processus, ou des matériaux, que nous venons de citer, est connue actuellement de façon purement empirique : d'où une série de questions qui ont un véritable intérêt pratique, mais qui demandent aussi une réflexion au plan fondamental. C'est pourquoi, à l'E.S.P.C.I. nous avons commencé en 1978 (sous l'impulsion du Professeur C. Quivoron) à faire fonctionner un séminaire d'informations sur les gels : le présent texte est largement basé sur ces réunions. Par contre, nous ne parlerons pas ici de certains systèmes déjà classiques, comme les gels "calibrés" fabriqués à Strasbourg par P. Rempp, sur lesquels on a d'ailleurs pu établir récemment des lois d'échelles remarquables (S. Candau, P. Munch).

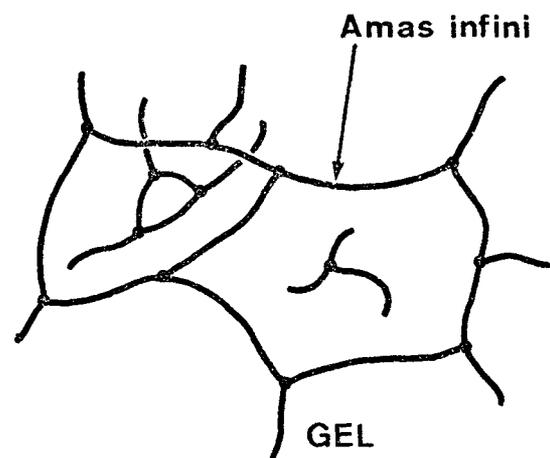
II. - LA TRANSITION SOL-GEL

Prenons comme exemple une réaction de polymérisation qui engendre des molécules ramifiées de plus en plus grandes (fig. 2a,b). Au début de la réaction, les produits sont encore relativement légers : ils forment un fluide (ou "sol") dont la viscosité croît au cours du temps. Puis, à un certain moment, la situation est dramatiquement modifiée : il apparaît une molécule géante (d'extension spatiale comparable aux dimensions du récipient). Dès cet instant, le système résiste à une traction mécanique macroscopique : il est devenu un gel.



SOL

(a)



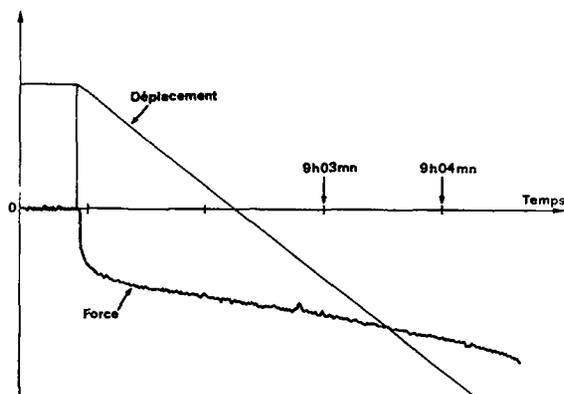
(b)

Fig. 2 : Etapes de la formation d'un gel a) en phase sol, on a des molécules très variées, mais toutes de taille finie b) en phase gel, il existe un "amas infini" : molécule présente dans toutes les parties du spécimen. Mais il peut subsister aussi des molécules de taille faible.

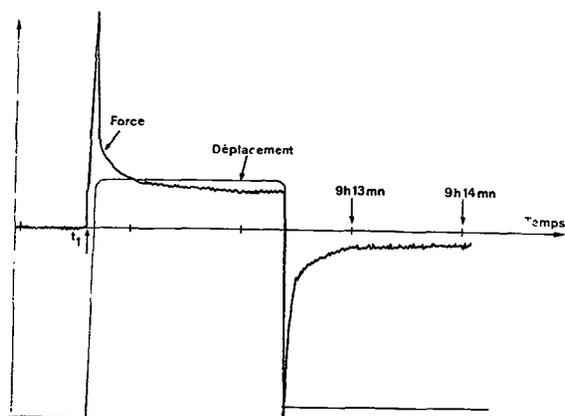
La transition sol-gel a été étudiée depuis fort longtemps par les équipes de P. Flory et W. Stockmayer aux Etats-Unis, et par celle de M. Gordon en Angleterre. Mais elle est encore loin d'être bien comprise. Plus récemment, à l'E.S.P.C.I., des mesures mécaniques fines ont été faites grâce à un montage dû à P. Pieranski. Une très petite

bille magnétique est placée dans un gradient de champ : elle subit alors une force faible a) en phase sol, ceci tend à lui donner une vitesse constante (inversement proportionnelle à la viscosité η)

b) en phase gel, c'est le déplacement de la bille qui est constant (et inversement proportionnel à un certain module élastique E).



3(a)



3(b)

Fig. 3 : Mesures mécaniques au voisinage de la transition sol-gel. Sur l'exemple étudié, la transition a lieu 9 h 05 min. après démarrage de la réaction. La figure 3a repré-

sente une mesure 2 min. avant la gélation, alors que la figure 3b représente une mesure 5 min. après la gélation. Dans le cas (a) on impose au tube contenant le gel un déplacement à vitesse uniforme, et on mesure la force nécessaire pour maintenir la bille immobile. Le rapport force/vitesse est proportionnel à la viscosité, et tend bien vers la limite constante (jusqu'à 9 h 04 min.). Dans le cas (b) on impose un déplacement en marche d'escalier et on trouve que la force (après un pic transitoire) se stabilise à une valeur fixe : le rapport force/déplacement est proportionnel à un module élastique. (Enregistrement M. Adam, M. Delsanti).

L'aspect des signaux change dramatiquement au moment de la transition (fig. 3). Finalement, on tire de ces mesures une loi pour l'anomalie de viscosité (juste avant la transition) et une loi pour le module élastique (après la transition) en fonction de l'avancement de la réaction.

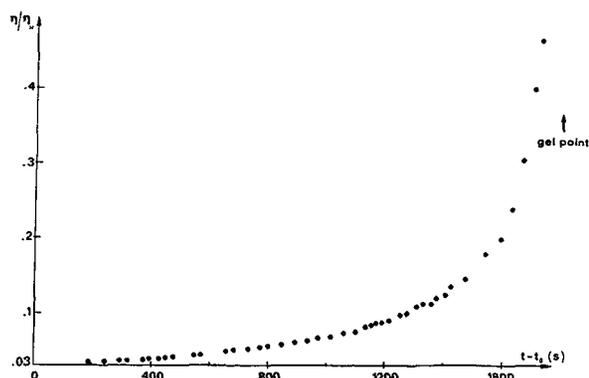


Fig. 4 : Diagramme viscosité temps pour un mélange styrène divinyl-benzène en cours de polymérisation : près du point de gel, la viscosité monte de plus d'une décade. La viscosité de normalisation η_R vaut 30 poises. (Enregistrement M. Adam, M. Delsanti).

Ces études (dûes principalement à M. Adam et M. Delsanti) ont été démarrées assez récemment et ont porté surtout sur des systèmes styrène-divinyl benzène (DVB) : ce dernier est un agent de pontage covalent. Les systèmes étaient préparés (à froid, donc avant réaction) au CRM à Strasbourg par R. Okasha et G. Hild.

Pour les cas étudiés, on trouve une divergence de la viscosité en phase sol (fig. 4) de la forme :

$$\eta = \text{cte} (p_c - p)^{-s} \quad s \approx 0.79 \pm 0.02$$

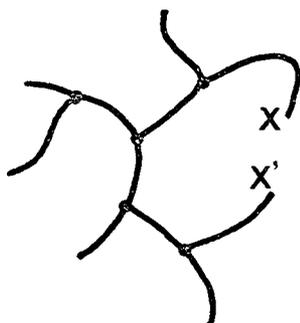
où p mesure le taux de réaction et $p_c - p$ l'écart par rapport au seuil de gélation.

En phase gel, le module élastique E croît avec p , et (au moins au voisinage du seuil). Des mesures faites en stage par Gautier-Manuel à l'E.S.P.C.I. suggèrent pour le même système :

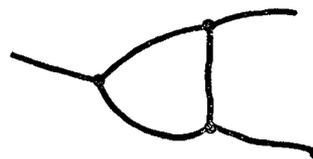
$$E = \text{cte} (p - p_c)^t \quad t \approx 1.5 \pm 0.1$$

mais ce dernier résultat est encore préliminaire et devra être confirmé.

Sur le plan théorique, le calcul des exposants s et t pose des problèmes difficiles. Dans le passé, toute la description de la phase sol reposait sur un modèle classique (dû à Flory, Stockmayer et Gordon) dans lequel une molécule ramifiée croît au hasard, sans aucune contrainte (et sans se refermer sur elle-même). C'est ce que l'on appelle l'approximation des arbres (fig. 5). En réalité,



(a)



(b)

Fig. 5 : L'approximation des arbres en statistique de la gélation. Dans cette approximation, on considère seulement des structures ramifiées du type (3a) à l'exclusion de structures à cycles comme (3b). Surtout, on néglige le fait que deux branches (comme X et X' sur la figure 3a) peuvent se gêner dans leur croissance.

cette approximation ignore deux difficultés sérieuses : d'abord le fait que deux "branches" ne peuvent pas se trouver au même endroit (effet d'empêchement stérique ou de "volume exclu"); ensuite le fait que la réaction peut conduire à des cycles fermés. Ces difficultés ne sont pas trop sérieuses pour le calcul du seuil (c'est-à-dire du taux de réaction critique p_c). Mais elles sont plus graves en ce qui concerne des "exposants critiques" comme s et t .

Il y a deux ans, D. Stauffer et le présent auteur ont indépendamment proposé que la transition sol-gel (en milieu concentré) se relie à un phénomène géométrique bien connu : la percolation⁽⁺⁾. Le mérite de cette analogie est qu'elle permet d'inclure entièrement les effets de volume exclu et de

(+) Pour une introduction au concept de percolation. Voir par exemple : *La Recherche* 7, 919 (1976)

cyclisation dans la théorie.

En particulier, on peut relier les propriétés mécaniques (E et η) définies plus haut aux propriétés de réseaux électriques aléatoires dans le modèle de percolation. Le principe de cette correspondance entre réseaux mécaniques et réseaux électriques est expliqué sur la figure 6. La correspon-

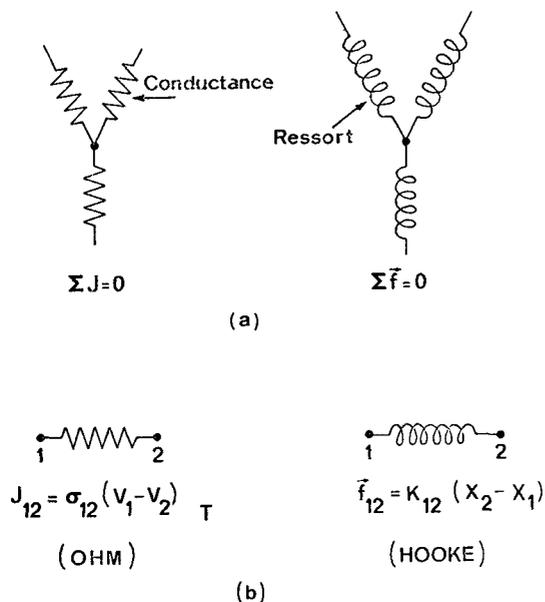


Fig. 6 : Analogie entre propriétés mécaniques des gels et propriétés électriques des réseaux de percolation. (a) la loi de Kirchoff exprime que la somme algébrique des courants J arrivant à un noeud est nulle. La loi d'équilibre des forces \vec{f} sur un noeud d'un réseau mécanique a la même structure (b) l'analogie de la loi d'Ohm est la loi de Hooke.

dance est utile, car elle permet de tirer des mesures faites sur des systèmes électriques désordonnés, des valeurs pour les exposants s et t .

$$s = 0.7 \text{ à } 0.8$$

$$t = 1.6 \text{ à } 1.7$$

On voit que pour s l'accord avec les mesures sur

styrene-DVB est raisonnable, alors que pour t la situation est moins claire. (Notons que dans l'approximation des arbres $t = 3$).

Certains facteurs peuvent en fait compliquer l'analyse. Ainsi, dans l'opération de vulcanisation des caoutchoucs, on part de chaînes préexistantes et concentrées, pour effectuer ensuite une réaction de pontage. Ici, la théorie prévoit que l'approximation des arbres devient correcte. (Elle donne $t = 3$, donc un comportement élastique très différent). Or, dans les polymérisations du styrène en présence de divinyl benzène, les deux groupes réactifs (vinyl) du DVB se comportent très différemment. Le premier attaqué réagit vite, alors que le second réagit lentement. La réaction conduit donc à des chaînes linéaires de polystyrène, portant des molécules de DVB qui n'ont réagi qu'une fois. Ces DVB n'assurent le pontage (par leur deuxième fonction) que beaucoup plus tard. Donc ce cas se rapproche en fait de la vulcanisation : si les chaînes sont concentrées, on peut se trouver dans un cas intermédiaire entre percolation et approximation des arbres (+). Ce genre de difficulté explique sans doute les résultats contradictoires que l'on trouve dans la littérature. La situation devrait s'éclaircir à l'avenir par un bon contrôle des cinétiques de réaction.

III. - CONDUCTIVITES ELECTRIQUES ET PERCOLATION BRASSEE

Nous allons revenir maintenant un peu plus en détail sur les propriétés de transport électrique d'un réseau comportant une répartition aléatoire de régions fortement ou faiblement conductrices. Pour simplifier, nous parlerons surtout d'une situation li-

(+) Cette difficulté n'est pas, semble-t-il, trop gênante pour les spécimens étudiés par Adam et Delsanti, car les chaînes y sont peu concentrées : on n'est pas dans une situation du type vulcanisation.

mite simple qui est intéressante en dessous du seuil. Il s'agit d'un réseau périodique dont les liaisons entre noeuds voisins sont :

- soit supraconductrices (probabilité p)
- soit normales : conductance σ (probabilité $1 - p = q$)

Dans ces conditions, le réseau montre une conductivité électrique macroscopique $\Sigma_-(p)$ qui est infinie pour $p > p_c$ (court-circuit par l'amas infini) mais qui est finie pour $p < p_c$. Près du seuil :

$$\Sigma_-(p \rightarrow p_c) \sim (p_c - p)^{-s}$$

On peut déterminer Σ_- et donc l'exposant s par des méthodes numériques sur ordinateur, mais elles sont lourdes : pour chaque "réalisation" (avec certaines liaisons normales et d'autres supraconductrices) le calcul des courants demande la résolution simultanée d'un grand nombre d'équations de Kirchhoff. Une autre approche à la détermination numérique de Σ_- est basée sur l'idée du "termite" que nous décrivons ci-dessous.

1) - La diffusion des termites

Le termite se déplace d'un noeud à un noeud voisin par des sauts aléatoires avec une fréquence de saut qui est :

- infinie si la liaison est supraconductrice (probabilité p)
- finie, égale à W , si la liaison est normale (probabilité q)

(Le nom de termite a été choisi en pensant à un animal qui se déplace très vite dans des galeries, mais qui prend du temps pour s'ouvrir un passage entre galeries).

Pour $p < p_c$ le termite effectue (sur des intervalles de temps longs) un mouvement Brownien de diffusion caractérisé par un coefficient de diffusion $D(p)$.

Or, le coefficient $D(p)$ est exactement proportionnel à $\Sigma_-(p)$: pour le voir, il suffit de

comparer le courant de diffusion (d'un site 1 vers un site voisin 2)

$$J_{12} = W(c_1 - c_2)$$

(où c_i est la concentration en termites au site i)

et le courant électrique sur une conductance reliant (1) et (2)

$$J_{12} = \sigma(V_1 - V_2)$$

(où V_i est le voltage en i). L'équation macroscopique de la diffusion $\bar{J} = -DVc$ est donc l'analogue de l'équation électrique $\bar{J} = \Sigma_-E = -\Sigma_-V$.

Cette nouvelle analogie est utile, car la diffusion du termite est moins coûteuse à suivre (par des méthodes de Monte Carlo) que ne l'est le calcul direct de Σ_- . Des études de ce genre sont menées actuellement par C. Mitescu et le groupe de Marseille.

2) - Le temps moyen de saut

Ayant relié la conductance Σ_- à la diffusion d'un termite, nous pouvons maintenant donner une discussion qualitative de cette diffusion. Le coefficient D peut être mis sous la forme :

$$D = \frac{R^2}{\tau}$$

où R est le rayon de gyration quadratique moyen des amas, et τ un temps de saut moyen d'un amas à l'autre. Près du seuil R devient grand. Mais il est important de réaliser que τ diverge également (au moins aux dimensionnalités usuelles 1, 2, 3).

Prenons par exemple le cas unidimensionnel. Ici, le seuil de percolation est $p_c = 1$ car, dès que $p < 1$ tous les amas sont finis ! La taille R est d'ordre $1/(1 - p) = \Delta p^{-1}$. La fréquence de saut d'un amas au suivant est proportionnelle à $1/R$ puisque c'est seulement par les deux extrémités que le termite peut sauter, alors qu'il peut se trouver aussi n'importe où à l'intérieur. Donc :

$$D \sim R^2/R \sim R \sim \Delta p^{-1}$$

Ceci est bien en accord avec un calcul direct de

la conductivité Σ . Mais l'avantage de l'argument ci-dessus est de nous montrer que τ devient grand près du seuil.

A trois dimensions, il subsiste un effet du même genre. Une analyse de Stauffer⁽¹⁾ permet de relier la taille moyenne R à la longueur de corrélation ξ du problème de percolation

$$R^2 = \xi^2 \Delta p^\beta$$

(Notons que R est inférieur à ξ : ceci est dû au fait que les amas ont une large distribution en taille, et que ξ représente leur taille maximum). ξ diverge près du seuil : $\xi \sim \Delta p^{-\nu}$ avec $\nu = 0.84$ à trois dimensions. D'autre part, $\beta \sim 0.4$ donc $R^2 \sim \Delta p^{-1.3}$. Par ailleurs, nous savons que $D \sim \Sigma \sim \Delta p^{-s}$ avec $s = 0.7$ donc nous voyons que τ diverge comme $\Delta p^{-0.6}$ à trois dimensions.

3) - La percolation brassée

Les considérations précédentes sont surtout utiles pour comprendre une idée récente, conjecturale, mais très originale, de M. Lagües. Ce chercheur a récemment étudié la conductivité électrique de microémulsions inverses : il s'agit de microgouttes d'eau dans l'huile, qui grâce à des adjuvants miraculeux, restent stables et individualisées même quand elles sont denses. Les microgouttes (de diamètre typique 100 \AA) sont un peu conductrices, et lorsque la fraction ϕ du volume qu'elles occupent dépasse $\sim 20 \%$, la conductivité macroscopique de la microémulsion monte très vite (de 5 décades environ) : on est tenté d'y voir une transition de percolation et de mesurer, en particulier, l'exposant s en dessous du seuil. Mais, au lieu de la valeur attendue ($s \sim 0.7$) Lagües trouve un exposant bien plus fort, et de l'ordre de 1.2.

Il propose alors l'interprétation suivante⁽²⁾ : les gouttes étant très petites sont animées de forts mouvements browniens : à un instant donné, elles forment des amas très conducteurs, mais ces amas

se font et se défont très vite, en un temps θ - qui est essentiellement lié à la migration d'une goutte A entre deux voisines B et C - et qui est donc fini près du seuil. Les amas sont constamment "brassés". Dès que θ est inférieur à τ , Lagües attend un coefficient de diffusion plus rapide :

$$D_{\text{brassé}} = \frac{R^2}{\theta} \sim \Delta p^{\beta-2\nu} \sim \Delta p^{-1.3}$$

Ceci expliquerait assez bien l'exposant 1.2 qui est observé. L'idée demande à être confirmée par des calculs analogiques, mais elle ouvre une voie totalement nouvelle : l'étude des phénomènes de transport dans les systèmes aléatoires brassés devrait se développer à l'avenir, soit par calcul analogique, soit par des mesures directes sur d'autres cas.

IV. - L'HYDRODYNAMIQUE DES SUSPENSIONS

Nous allons maintenant parler d'un problème assez différent : au lieu de considérer des microgouttes de rayon 100 \AA , nous allons prendre des suspensions de particules beaucoup plus grosses (diamètres supérieurs à 10 microns). La différence principale est la suivante : avec de grosses particules le mouvement brownien est complètement négligeable. Si le fluide support est au repos, les particules sont totalement immobiles. Mais que se passe-t-il si l'on impose un écoulement d'ensemble (par exemple un écoulement de cisaillement) à la solution ?

Expérimentalement, les écoulements laminaires de suspensions contenant des sphères passives (sans attraction entre elles, et de densité égale à celle du fluide) ont été étudiés avec grand soin par une équipe de Montréal⁽³⁾ et les résultats sont surprenants. Par exemple, pour un écoulement dans un tube, on trouve que :

a) aux faibles concentrations en sphères (fraction en volume $\phi < 20 \%$) l'écoulement est du type

Poiseuille (profil parabolique), la viscosité étant seulement renormalisée (augmentée) par la présence des sphères

b) aux plus fortes concentrations ($\phi > 20\%$) l'écoulement n'est plus parabolique : dans toute la région centrale du tube, le profil de vitesses est plat, et c'est seulement près des bords que l'on trouve des cisaillements. Ce type d'écoulement est appelé "écoulement piston" (plug flow). Il est important de réaliser que cet effet étonnant apparaît en régime linéaire : si l'on double la chute de pression le long du tube, le profil de vitesse est dilaté par un facteur 2, mais garde exactement la même forme.

Il est tentant de relier ce changement qualitatif, survenant autour de $\phi = \phi_c = 20\%$, à une transition de percolation. Mais la question - sur laquelle j'ai personnellement buté pendant de longues années ! - est de savoir comment on peut définir des amas pour ce problème. En effet, notre formation nous conduit à penser dans le langage d'un gaz de sphères dures à l'équilibre thermique : pour un tel gaz (à densité plus basse que l'empilement compact) la probabilité pour une sphère d'être en contact avec une autre est identiquement nulle : il n'y a que des chocs très courts entre sphères. Mais il faut voir que notre suspension est très différente : il n'y a pas de température (le mouvement brownien est négligeable) et les mouvements des sphères sont entièrement dûs à l'entraînement par l'écoulement hydrodynamique.

Dans ces conditions, en présence d'un cisaillement, deux sphères peuvent se rapprocher, venir en contact, et alors elles restent en contact pour un temps fini. (Pendant ce temps, elles tournent avec une vitesse de rotation liée à la vorticité moyenne). Cette propriété peut se déduire de calculs simples, mais surtout elle a été bien observée op-

tiquement : pour un cisaillement simple ($\frac{\partial v_x}{\partial y} = s$) le temps de contact est d'environ $2.5 s^{-1}$ aux faibles concentrations. Il y a donc, pour tout ϕ , une probabilité finie pour une sphère d'être en contact avec une ou plusieurs autres, et il est alors possible de définir des amas de sphères en contact.

Par rapport à la percolation usuelle, ces amas ont plusieurs traits distinctifs :

- a) ils sont anisotropes, avec un axe d'allongement préférentiel à 45° des lignes de courant
- b) ils sont "brassés" : ils se font et se défont constamment.

On devine bien que les amas seront essentiels pour les propriétés mécaniques, puisqu'une percussion appliquée à une extrémité d'un amas se propage instantanément jusqu'à l'autre bout. Aux concentrations faibles, tous les amas sont finis. Mais au dessus d'un certain seuil ($\phi > \phi_c$) il est naturel de supposer qu'il apparaît un amas infini. Dès ce moment, la structure des équations hydrodynamiques est bouleversée : il faut introduire deux champs de vitesse distincts, l'un pour l'amas infini et l'autre pour la "soupe" restante (fluide support et amas finis). On trouve alors très naturellement des écoulements piston.⁽⁴⁾

Il reste beaucoup de points à éclaircir : les propriétés mécaniques sont très sensibles au comportement de l'amas infini près des parois du tube. Or ce comportement est actuellement mal connu, même pour les problèmes plus simples de percolation classique. Mais on peut espérer que des expériences futures (conductivité avec des sphères métallisées ?) permettent d'établir clairement la présence d'un amas infini quand l'écoulement est du type "piston".

V) - REMARQUES GENERALES

Tous les systèmes que nous avons cités paraissent montrer une transition avec apparition d'un amas infini, et se relie donc conceptuellement à la percolation. Il y en a d'ailleurs bien d'autres, que je ne discute pas ici faute de place, comme par exemple l'imprégnation d'une roche poreuse par un liquide non mouillant⁽⁵⁾.

Mais pour tous ces systèmes, les exposants critiques n'ont pas nécessairement les mêmes valeurs que dans la percolation classique. Ceci est évident pour les problèmes de percolation brassée et donc aussi pour les écoulements de suspension. Mais même dans le cas des transition sol-gel, la question se pose :

a) expérimentalement, les exposants critiques sont mal connus

b) sur le plan théorique, le modèle de percolation substitue à la cinétique chimique réelle du problème une hypothèse de liaisons établies au hasard, et sur un réseau fixe (pas de mouvement des molécules en cours de polymérisation).

Il se pourrait que des effets de brassage compliquent, ici aussi, la situation. Il faudra beaucoup d'efforts expérimentaux et de calculs analogiques pour éclaircir toutes ces questions !

REFERENCES

- (1) D. STAUFFER, J. Chem. Soc. (Faraday trans.), 72, 1354 (1976)
- (2) M. LAGUES, Comptes rendus, Acad. Sci. Paris, à paraître
- (3) H. GOLDSMITH, S. MASON, *Rheology theory and application*, 4, 85, (Eirich ed.), Acad. Press (1964)
- (4) P.G. DE GENNES, J. de Phys., 40, Août 1979
- (5) P.G. DE GENNES, E. GUYON, J. de Mécanique, 17, n° 3 (1978)