

Viscosité et diffusion sous haute pression : sur les traces d'Einstein et de Debye

C'est à partir des travaux d'Albert Einstein proposant un lien étroit entre viscosité et diffusion d'un fluide que l'équipe « Physique des systèmes simples en condition extrêmes » de l'IMPMC a progressé dans la compréhension de la relation « Einstein-Debye », grâce à un dispositif permettant l'étude des viscosités de fluides sous haute pression.

Dans un célèbre article de 1905¹, Albert Einstein propose un lien étroit entre la viscosité η d'un fluide et son coefficient de diffusion D , la grandeur physique qui caractérise les mouvements aléatoires de ses constituants microscopiques, les atomes ou molécules :

$$\frac{\eta D}{T} = \text{const.}$$

où T est la température. Cette relation dite de « Stokes-Einstein » (SE) est remarquable par sa simplicité liant une quantité macroscopique, la viscosité, à un mécanisme à l'échelle atomique, la diffusion. Elle a d'importantes applications car elle permet de déterminer la propagation des molécules dans un fluide quelconque par une simple mesure d'écoulement. À l'inverse, grâce à cette relation, un calcul du coefficient de diffusion D par des méthodes de dynamique moléculaire donne directement la viscosité du fluide, une quantité difficile à calculer autrement. Une relation similaire existe pour la diffusion rotationnelle c'est-à-dire les rotations aléatoires des atomes et molécules, c'est la relation « Einstein-Debye » (ED)² :

$$\frac{\eta}{\tau T} = \text{const.}$$

où τ est le « temps de relaxation », à savoir le temps que met une molécule pour se retourner.

La validité des relations SE et ED a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux, réalisés sur des liquides surfondus (refroidis au dessous de leur température de cristallisation). En variant la température, il est possible de mesurer la viscosité et le temps de relaxation à différentes échelles. Il est aujourd'hui admis que les équations SE et ED sont valides, et que les paramètres η et τ sont effectivement inversement proportionnels jusqu'à une température supérieure d'environ 20% à celle de vitrification (transition vitreuse), où la viscosité atteint près de 10¹¹ Pascal seconde. Ces recherches explorent généralement une variation de la température, mais peu d'expériences ont été menées sous haute pression. Pourtant, la pression est un paramètre intéressant car elle permet de modifier fortement les distances intermoléculaires et donc de changer les interactions d'une façon significative. La relation ED, testant essentiellement les interactions locales, est probablement la plus sensible à ce paramètre.

1 A. Einstein, Ann. Phys. (N.Y.) 17, 549 (1905)

2 P. Debye, Polar Molecules (Dover, New York, 1929), p. 72–85

C'est pourquoi l'équipe PHYSIX a récemment développé un dispositif qui permet l'étude de la viscosité des fluides sous haute pression. Grâce à une collaboration avec une équipe polonaise qui a effectué les mesures des temps de relaxation τ sous haute pression, on peut alors examiner la validité de la relation ED. Le principe du viscosimètre est basé sur la méthode de la « bille roulante » : on mesure la vitesse d'une bille, qui plongée dans le liquide, roule sur une surface inclinée. Cette méthode a été adaptée aux mesures sous haute pression en mettant au point une cellule à enclume en saphir (Fig. 1) qui utilise une presse de type « Paris-Edinburgh » pour engendrer les forces. Le dispositif³ permet les mesures de viscosité sur 7 ordres de grandeur.

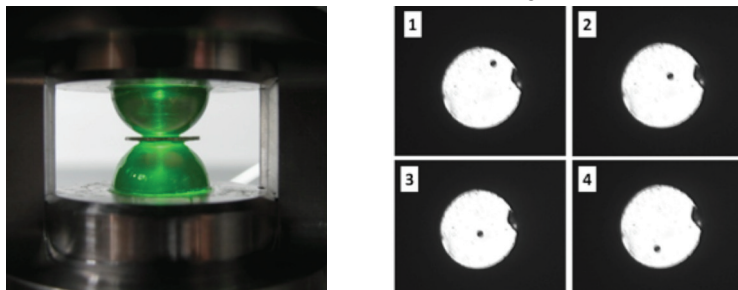


Figure 1

À gauche : cellule à enclumes en saphir. Diamètre des enclumes sphériques : 12.5 mm. La couleur verte provient du laser qui sert à mesurer la pression par fluorescence de BaFCl:Sm^{2+} .

À droite : images successives illustrant le roulement d'une bille de carbure de tungstène dans un fluide sous pression.

Les expériences réalisées sur deux alcools primaires (2-ethyl-1-hexanol et 5-methyl-2-hexanol, Fig. 2), montrent par exemple que la viscosité et le temps de relaxation augmentent quasi-exponentiellement avec la pression en variant de 5 ordres de grandeur de la pression ambiante à 1.5 GPa. Mais une forte déviation de la relation ED est observée à partir de ~ 0.5 GPa, pression bien inférieure à celle de vitrification. Le découplage entre viscosité et temps de relaxation est certainement provoqué par un changement profond dans les interactions intermoléculaires. Ce phénomène pourrait être répandu dans les systèmes moléculaires à liaison hydrogène comme l'indique une récente étude sur l'eau liquide à haute température et sous pression au-delà de 1 GPa.

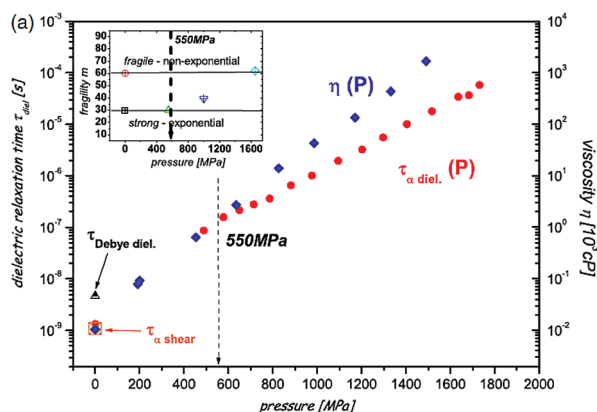


Figure 2

Viscosité (bleu) et temps de relaxations (rouge) en fonction de la pression dans un alcool (2-ethyl-1-hexanol). La relation Einstein-Debye est brisée au-delà de 550 MPa.

Référence

“Effect of compression on the relationship between viscosity and dielectric relaxation time in hydrogen-bonded primary alcohols”

S. Pawlus, S. Klotz, M. Paluch

Physical Review Letters, Vol. 110, 173004 (2013)

Contact

Stefan.Klotz@impmc.jussieu.fr