

> En revanche, lorsque le liquide est sursaturé en gaz, nous avons montré qu'il peut y avoir un équilibre stable pour une certaine valeur d'équilibre de l'angle de contact. En effet, dans cette situation, du gaz tend à pénétrer continûment dans la bulle à partir du liquide sursaturé, mais aussi tend à s'échapper sous l'effet de la pression interne de la bulle. Pour la valeur d'équilibre de l'angle de contact, la pression de Laplace et la surpression de gaz s'équilibrent et ces deux tendances se compensent.

DES NANOBULLES DE SURFACE EN ÉQUILIBRE STABLE

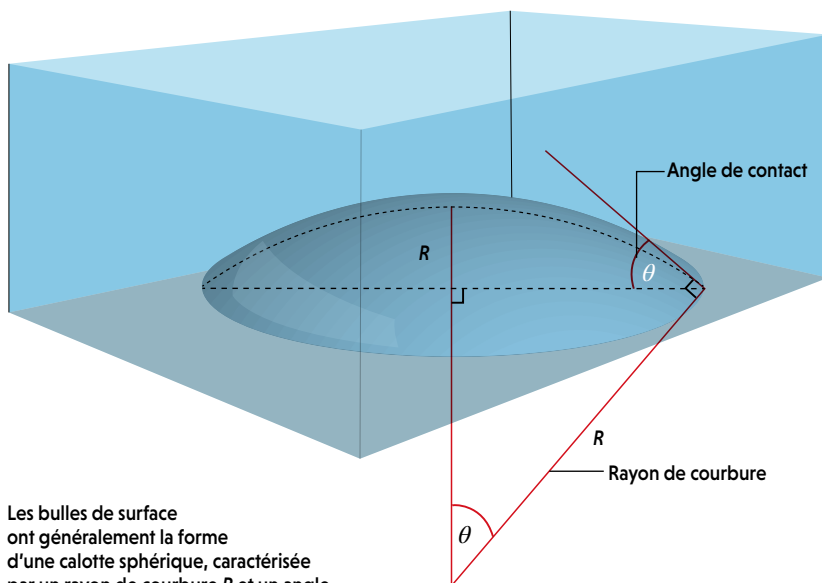
Cependant, cet équilibre n'existe pas toujours. En effet, si la taille de la bulle dépasse une valeur critique (qui dépend de la sursaturation, de la pression du liquide et de la tension superficielle), l'angle de contact augmente indéfiniment. Et lorsque cet angle atteint sa valeur maximale de 180 degrés, la bulle décolle de la surface. Dans cette situation, la sursaturation gagne contre la pression de Laplace : c'est le phénomène que l'on observe quotidiennement dans un verre de bière ou d'eau pétillante.

C'est précisément pourquoi les bulles de surface ne sont stables qu'à l'échelle nanométrique. À l'échelle macroscopique, le mécanisme de stabilisation ne fonctionne pas, car dans ce cas la pression interne de la bulle est trop faible et ne peut compenser la surpression du gaz de l'extérieur.

Nos calculs montrent enfin qu'à l'échelle microscopique, l'angle de contact de la bulle ne suit pas la relation de Young, comme on l'observe expérimentalement. Les simulations de dynamique moléculaire que nous avons effectuées avec Xuehua Zhang et deux autres collègues, en intégrant cette fois l'accrochage des nanobulles, confirment ce résultat.

Ainsi, pour un liquide sursaturé en gaz, nous avons pu expliquer pourquoi des bulles de surface suffisamment petites sont stables. Cependant, en pratique, les nanobulles se dissolvent en quelques jours. En effet, la sursaturation en gaz d'un liquide placé dans un récipient ouvert ne dure qu'un temps, car le gaz dissous dans le liquide diffuse et s'échappe en atteignant la surface libre.

En 2013, Joost Weijs et moi avons estimé le temps nécessaire pour que le gaz dissous au voisinage de la bulle s'échappe. Pour une distance de 3 centimètres séparant la bulle de la surface libre du liquide, ce temps de diffusion est de l'ordre de 5 jours. C'est précisément sur cette échelle de temps que se dissolvent des bulles d'air formées sur les parois d'un verre rempli d'eau froide du robinet, initialement saturée en gaz.



Les bulles de surface ont généralement la forme d'une calotte sphérique, caractérisée par un rayon de courbure R et un angle de contact (du côté du gaz) θ . Pour les nanobulles, cet angle de contact s'est révélé bien inférieur à celui prédit par la loi classique de Young-Dupré, qui est valide pour des bulles macroscopiques.

À PROPOS DE L'AUTEUR ET DU PRIX BALZAN

Detlef Lohse, de nationalité allemande, est professeur à l'université de Twente depuis 1998. Le prix Balzan récompense ses « contributions exceptionnelles à des domaines variés de la dynamique des fluides » : nanobulles et nanogouttes, sonoluminescence, transition vers la turbulence dans la convection de Rayleigh-Bénard, etc.

Le prix Balzan a été instauré en 1957 par la fondation Balzan, elle-même créée par la fille d'Eugenio Balzan (1874-1953), un journaliste italien devenu directeur administratif du *Corriere della Serra* et qui a fait fortune. Ce prix prestigieux est décerné chaque année dans quatre disciplines, choisies parmi « les lettres, les sciences morales et les arts » et « les sciences physiques, mathématiques, naturelles et médicales ».

Son montant est de 750 000 francs suisses (670 000 euros), dont la moitié doit être consacré à des projets de recherche.

Un cinquième prix pour « l'humanité, la paix et la fraternité entre les peuples » est aussi de temps en temps attribué, ce qui fut le cas en 2018.

Notre modèle nous a ainsi permis de comprendre le comportement d'une seule nanobulle accrochée sur une surface idéale. La réalité, cependant, est plus compliquée. En général, les surfaces ne sont jamais parfaites à l'échelle microscopique et les nanobulles ne sont pas isolées : des bulles voisines sont ainsi susceptibles d'interagir.

Si les nanobulles se comportaient comme les bulles « classiques », on s'attendrait à ce qu'un groupe de nanobulles côte à côte aient toutes le même rayon de courbure. Cet équilibre est atteint à l'issue d'un processus, le « mûrissement d'Ostwald », où les plus petites bulles rétrécissent, en raison de leur plus grande pression interne, au profit des bulles voisines plus grandes. Mais est-ce vraiment le cas pour les nanobulles ? La question a fait l'objet d'études détaillées.

En 2016, avec Benjamin Dollet, de l'Institut de physique de Rennes, nous avons étudié théoriquement la stabilité de deux bulles adjacentes. Nos résultats suggéraient que le processus de mûrissement d'Ostwald est supprimé ou du moins retardé par l'accrochage. Et en 2018, avec Xuehua Zhang et deux autres collègues, nous avons calculé numériquement le comportement d'une rangée de nanobulles voisines, avec un résultat similaire : l'interaction des bulles d'échelle nanométrique est très différente de ce que l'on observe pour des bulles plus grosses.

Tout cela reste à confirmer par les observations ; malheureusement, il est très difficile de réaliser des expériences sur des nanobulles dans des conditions bien contrôlées. En particulier, pour contrôler la saturation en gaz du liquide, il faut sceller parfaitement le dispositif, de façon à empêcher le gaz de s'échapper.

Cependant, il existe un système physique analogue aux nanobulles de surface, mais

L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE D'OUZO

Que se passe-t-il quand on dépose sur une surface de verre une goutte d'ouzo et que l'on attend qu'elle s'évapore ? Au début, la goutte déposée prend la forme habituelle d'une calotte sphérique (pour peu que l'effet du poids du liquide soit négligeable) et est transparente. Le liquide (mélange d'alcool, d'eau et d'anéthol ou huile d'anis) se met à s'évaporer peu à peu.

C'est surtout l'alcool (éthanol) qui s'évapore en premier, et cela surtout au niveau de la ligne de contact verre-liquide-air, le liquide étant à cet endroit plus exposé qu'ailleurs.

À un moment donné, la concentration en alcool au niveau de la ligne de contact n'est plus suffisante pour maintenir l'anéthol en solution, puisque sa solubilité diminue à mesure que la concentration en alcool baisse. Des nanogouttes et microgouttes d'anéthol naissent alors au niveau de la ligne de contact : le bord de la goutte devient blanc laiteux, car les gouttelettes microscopiques diffusent la lumière dans toutes les directions.

Cependant, l'évaporation sélective de l'alcool a un deuxième effet. La tension superficielle de l'eau est beaucoup plus élevée que celle de l'éthanol. Il se crée donc

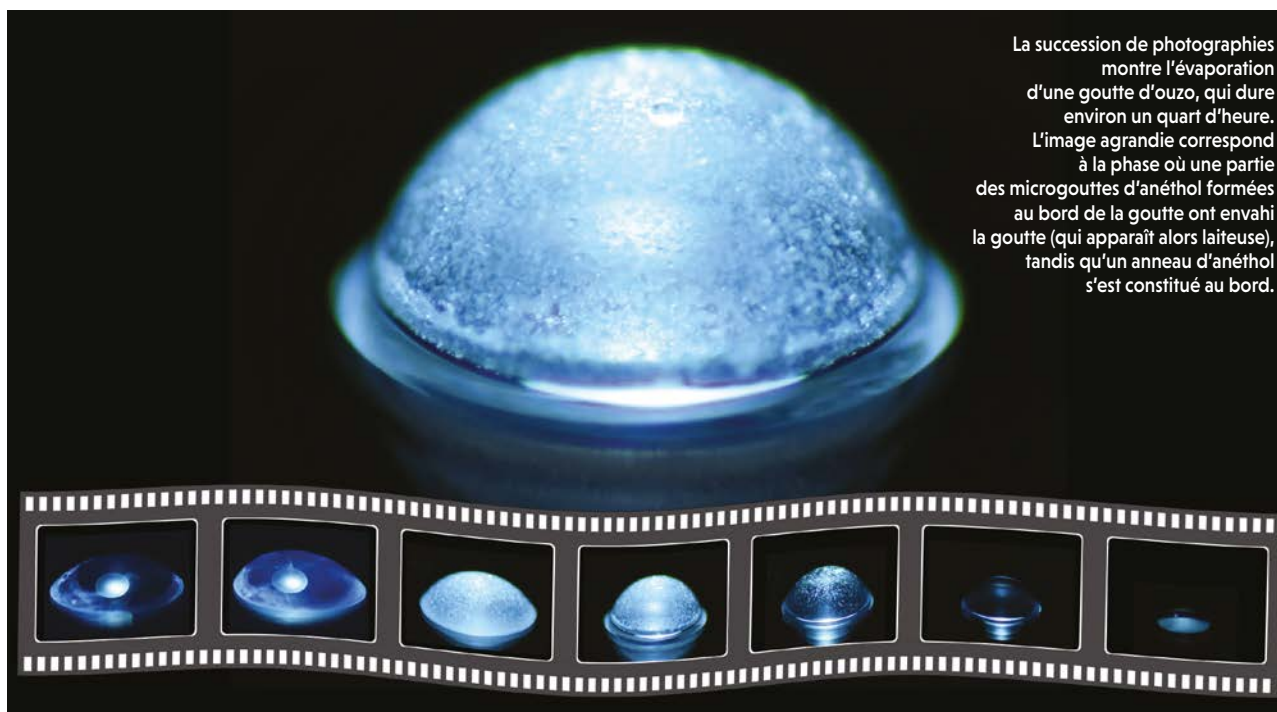
un gradient (une variation spatiale) de la tension superficielle à la surface de la gouttelette en direction de la ligne de contact, ce qui produit au sein de la goutte des écoulements, des mouvements de convection dite de Marangoni. Ces mouvements sont nettement visibles et peuvent atteindre une vitesse de un millimètre par seconde ; ils entraînent au sein de la goutte les microgouttes et nanogouttes d'huile d'anis nées sur le bord. Dans la deuxième phase d'évaporation de la goutte d'ouzo, la goutte entière devient donc rapidement laiteuse, tandis que de l'huile d'anis commence à se rassembler autour de la goutte.

À un moment donné, tout l'alcool de la goutte d'ouzo s'est évaporé. Dans cette troisième phase du processus d'évaporation, la goutte

redevient transparente, car les nombreuses petites gouttelettes d'anéthol se sont réunies pour former un anneau sur lequel repose l'eau restante, où l'anéthol n'est quasiment pas soluble. La goutte n'a alors plus la forme d'une calotte sphérique, mais présente deux angles de contact : celui entre l'anéthol et la surface du verre, et celui entre la goutte d'eau et l'anneau d'anéthol.

Dans la quatrième et dernière phase, enfin, l'eau s'est complètement évaporée. Ne subsiste qu'une goutte d'anéthol pur, transparente, dont la forme est celle d'une calotte sphérique et dont le volume est typiquement le 1/70^e du volume initial de la goutte d'ouzo.

L'ensemble du processus d'évaporation dure environ un quart d'heure.



La succession de photographies montre l'évaporation d'une goutte d'ouzo, qui dure environ un quart d'heure. L'image agrandie correspond à la phase où une partie des microgouttes d'anéthol formées au bord de la goutte ont envahi la goutte (qui apparaît alors laiteuse), tandis qu'un anneau d'anéthol s'est constitué au bord.

beaucoup plus facile à étudier expérimentalement : les nanogouttes de surface. Comme les bulles dans l'eau, les gouttes d'un liquide A formées dans un autre liquide B sont également contrôlées par les processus de diffusion. Leur comportement est décrit par la même théorie que celle développée pour les nanobulles, mais les nanogouttes sont bien plus faciles à manipuler expérimentalement, en jouant notamment sur la concentration du liquide B en liquide A. En choisissant soigneusement les liquides pour que leurs

solubilités ne soient ni trop faibles ni trop grandes, les processus de diffusion se déroulent sur une échelle de temps bien adaptée aux observations.

De plus, en utilisant des liquides polymérisables par ultraviolets, comme le diacrylate d'hexanediol-1,6 (ou HDODA), on peut stopper le processus de dissolution à tout moment par polymérisation et examiner ensuite tranquillement les gouttes ainsi solidifiées, par microscopie à force atomique ou même par microscopie électronique à balayage.

> Ainsi, en 2015, avec plusieurs collègues d'Australie et de l'université de Twente, nous avons étudié la dissolution de nanogouttes de HDODA dans de l'eau sur une échelle de temps commode de 20 minutes.

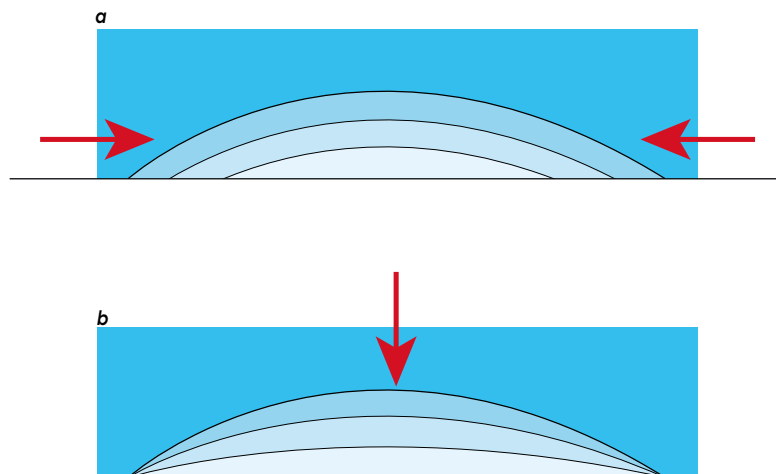
LES NANOGOUTTES, PLUS FACILES À ÉTUDIER QUE LES NANOBULLES

Nous avons notamment constaté que la dissolution des gouttelettes de surface ne se déroule généralement pas à angle de contact constant ni à rayon de contact constant, mais surtout selon des modes mixtes (voir la figure ci-dessous), similaires à ce que l'on peut constater pour des gouttes d'eau s'évaporant dans l'air. Ces résultats confirment que, comme pour les nanobulles, l'accrochage du contour de la goutte sur la surface joue un rôle essentiel.

Si la dissolution des nanogouttes de surface est analogue à celle des nanobulles de surface, l'analogie s'applique également aux processus de formation et de croissance des nanogouttes.

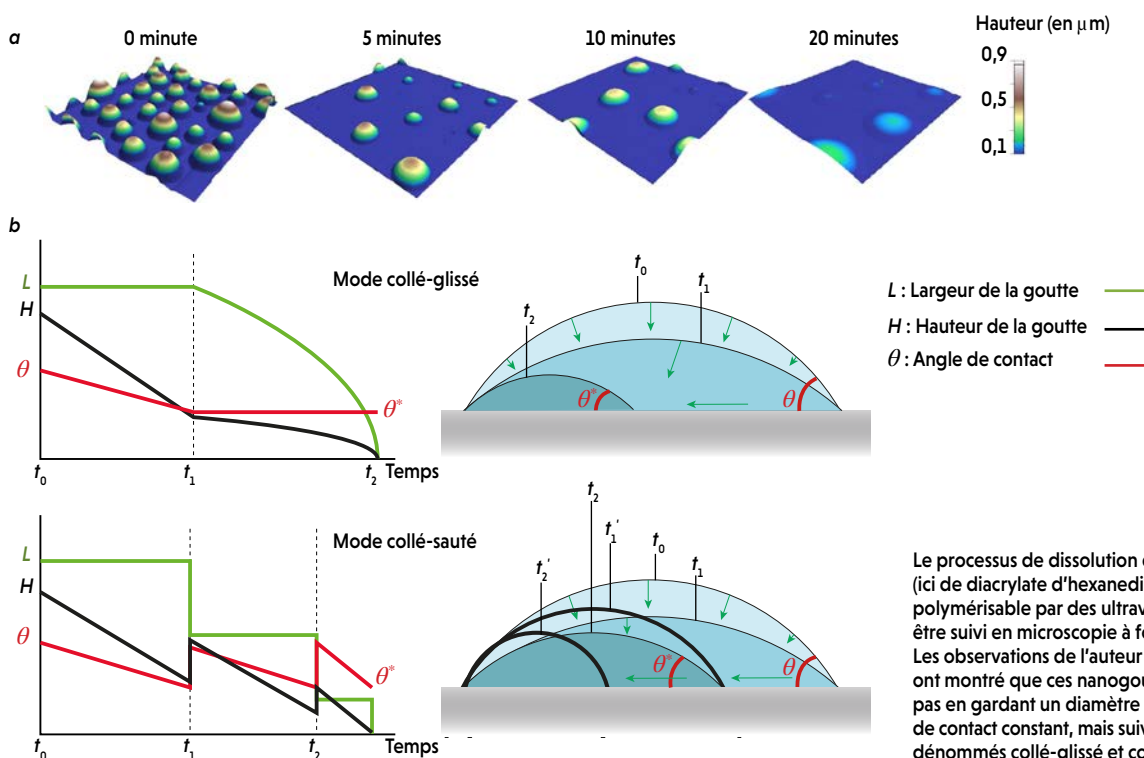
Pour produire de façon contrôlée des nanogouttes de surface, on utilise aussi un procédé d'échange de solvant: on remplace un liquide saturé d'une certaine substance et ayant une solubilité élevée pour celle-ci par un autre liquide de solubilité plus faible. La nucléation de gouttes se produit naturellement lorsque l'échange de solvant a lieu près d'une surface hydrophobe.

La nucléation spontanée de gouttelettes fait penser à un phénomène bien connu que l'on peut observer avec l'ouzo grec (ou le pastis



Les observations de nanobulles de surface exposées à un liquide sous-saturé en gaz ont montré qu'elles se dissolvent lentement non pas en diminuant de taille latérale (a), mais en réduisant l'angle de contact avec la surface (b): la ligne de contact solide-liquide-gaz de la bulle reste accrochée à la surface. Cet accrochage a permis d'expliquer la stabilité des nanobulles de surface.

français, ou le raki turc). Cette boisson est un mélange d'alcool (à 50%), d'eau et d'anéthol, aussi appelé huile d'anis, qui est un composé à l'odeur anisée particulièrement soluble dans l'alcool. Au moment de servir, on ajoute de l'eau à l'ouzo, qui est initialement transparent. En diluant l'ouzo, on réduit sa concentration en alcool, ce qui diminue la solubilité de l'anéthol: d'innombrables et minuscules gouttelettes d'anéthol naissent alors dans la solution sursaturée et confèrent au mélange d'ouzo et d'eau son aspect laiteux.



La dilution de l'ouzo avec de l'eau produit d'innombrables gouttelettes d'anéthol

BIBLIOGRAPHIE

X. Zhu et al., **Diffusive interaction of multiple surface nanobubbles : shrinkage, growth, and coarsening**, *Soft Matter*, vol. 14, pp. 2006-2014, 2018.

H. Tan et al., **Evaporation-triggered microdroplet nucleation and the four life phases of an evaporating Ouzo droplet**, *PNAS*, vol. 113(31), pp. 8642-8647, 2016.

D. Lohse et X. Zhang, **Surface nanobubbles and surface nanodroplets**, *Reviews of Modern Physics*, vol. 87, pp. 981-1035, 2015.

X. Zhang et al., **Mixed mode of dissolving immersed nanodroplets at a solide-water interface**, *Soft Matter*, vol. 11, pp. 1889-1900, 2015.

L'évaporation d'une goutte d'ouzo se fait aussi par un processus d'échange de solvant, qui est intéressant et très facile à observer chez soi. Il suffit de déposer une petite goutte d'ouzo sur une surface en verre et de la regarder s'évaporer, ce qui dure une quinzaine de minutes. L'expérience est très visuelle : l'alcool s'évapore en premier et la concentration en eau augmente, jusqu'à ce que des milliers de toutes petites gouttes se forment soudainement. Nous avons réalisé cette expérience au laboratoire en 2015, pour analyser le processus en détail. C'était la première fois que l'on étudiait l'évaporation d'un mélange de trois liquides de volatilités et solubilités différentes (voir l'encadré page 63).

UN PROCESSUS CLÉ EN MICROCHIMIE

Les travaux évoqués ici peuvent laisser penser que les chercheurs ne font que jouer inutilement avec de l'eau, de l'alcool et des boissons alcoolisées. Cette impression est tout à fait fautive. Les bulles et gouttes de surface microscopiques ainsi que le processus d'échange de solvants ont une grande importance technologique. En témoignent les quelques exemples suivants.

Un premier exemple est l'extraction liquide-liquide, c'est-à-dire le transfert d'une substance dissoute dans un solvant à un autre solvant. C'est l'un des processus centraux en génie chimique et en analyse chimique. Depuis les travaux du chimiste autrichien Fritz Pregl (prix Nobel en 1923) sur la microanalyse de substances organiques, on s'efforce de miniaturiser les procédés. La nécessité d'y parvenir est devenue plus impérieuse ces dernières années. D'une part, on voudrait détecter des traces toujours plus ténues de substances chimiques, que ce soit dans un contexte médical ou pour des études environnementales. D'autre part, cette détection doit être rapide et porter sur de petits échantillons, notamment afin de rendre les techniques d'analyse chimique plus écologiques.

Une façon d'y parvenir est la microextraction sur une seule goutte, technique dans laquelle une substance A dissoute dans l'eau, par exemple, migre peu à peu dans une goutte d'un solvant organique (par exemple du tétrachlorure de carbone) ayant une solubilité beaucoup plus élevée pour A, cette goutte étant maintenue dans la solution aqueuse. La goutte de solvant organique est ensuite extraite et analysée. Cependant, ce procédé est généralement lent et son efficacité est faible.

Ces limitations ont été élégamment surmontées grâce à la microextraction liquide-liquide dispersée (DLLME, pour *dispersive liquid-liquid microextraction*) inventée il y a seulement une dizaine d'années. Dans cette technique, on fait intervenir un troisième liquide qui se mélange bien avec l'eau et le tétrachlorure de carbone, par exemple l'éthanol. Si l'on verse une goutte de mélange de tétrachlorure de carbone et d'éthanol dans l'eau contenant la substance A à extraire, des nanogouttes et microgouttes de tétrachlorure de carbone se forment instantanément au cours de ce processus d'échange de solvant, comme le ferait l'anéthol lorsqu'on dilue une goutte d'ouzo dans de l'eau. Ces minuscules gouttelettes de solvant organique permettent d'extraire la substance A très efficacement, grâce à la très grande surface de contact offerte par l'ensemble des gouttelettes.

Une bonne compréhension et un bon contrôle des processus diffusifs dans et autour des bulles et gouttelettes microscopiques peuvent même sauver des vies. En chirurgie à cœur ouvert, la circulation sanguine est souvent découplée du cœur et maintenue par une machine cœur-poumon, où le sang est considérablement refroidi. Or, comme dans l'eau, l'air se dissout davantage dans le sang froid que dans le sang chaud. Lorsqu'on réchauffe le patient après l'opération, un processus d'échange de solvant a lieu, d'où la formation possible de nanobulles et microbulles (de surface), ce qui peut altérer considérablement l'apport sanguin par endroits. Ici aussi, il est essentiel de bien comprendre la nucléation des bulles pour éviter ce phénomène.

L'électrolyse et la catalyse, enfin, sont d'autres exemples de processus où des bulles microscopiques peuvent se former, en l'occurrence à la surface des électrodes ou du catalyseur, et nuire ainsi considérablement à l'efficacité des réactions. Comment empêcher l'apparition de ces bulles ou s'en débarrasser ? Cela me semble être un autre domaine de recherche très prometteur pour la physique des fluides. La compréhension des nanobulles et nanogouttes de surface n'est donc qu'un premier pas vers la construction d'un pont reliant la dynamique moderne des fluides au génie des procédés physicochimiques et à la chimie des colloïdes. ■

L'ESSENTIEL

> L'homme a toujours fait la guerre, qui serait innée en lui, selon la conception des « faucons ».

> La guerre est une activité apparue avec la complexification des sociétés, selon la conception des « colombes ».

> Les données archéologiques et anthropologiques sont plutôt en faveur de la seconde thèse : les violences collectives résulteraient des bouleversements sociaux et culturels survenus au cours des 12 000 dernières années.

L'AUTEUR



R. BRIAN FERGUSON
professeur d'anthropologie
à l'université Rutgers
à Newark, aux États-Unis

Sommes-nous des guerriers-nés?

Pourquoi les hommes font-ils la guerre? L'ont-ils toujours faite? Le croisement des données archéologiques, anthropologiques et ethnologiques apporte un nouvel éclairage sur ces questions très controversées.

Ya-t-il dans la nature humaine une prédisposition à tuer des membres d'autres groupes? Je ne parle pas d'éliminer un congénère pour des raisons personnelles, mais de prendre les armes et faire la guerre – une violence collective, organisée, où des groupes sont missionnés pour anéantir d'autres groupes. Ce comportement est-il inné, c'est-à-dire le résultat d'une propension naturelle de l'espèce humaine, produit de l'évolution, à éliminer les rivaux potentiels? Cela impliquerait que les humains, mais peut-être aussi les chimpanzés et leurs ancêtres communs, se sont toujours collectivement entretenus (*voir l'encadré page 70*). Ou bien la guerre a-t-elle émergé au cours des derniers millénaires avec l'évolution des sociétés? Ces deux thèses ont chacune leurs partisans, que l'anthropologue américain Keith Otterbein désignait sous les noms de « faucons » et de « colombes ».

Si, comme l'affirment les faucons, la guerre est inscrite dans nos gènes, les sociétés préhistoriques devaient également s'y adonner. Au début des années 2000, l'archéologue américain Steven LeBlanc et Katherine Register écrivaient ainsi : « Lorsque nous avons une bonne connaissance archéologique d'une société, des traces de conflits apparaissent presque toujours [...]. La

guerre pourrait être à l'origine de 25% des décès. » Des psychologues évolutionnistes avancent même qu'avec de telles pertes, la guerre a contribué à la sélection naturelle en favorisant les individus les plus aptes à se procurer à la fois des partenaires et des ressources.

Cette vision des choses a trouvé un large écho bien au-delà du milieu scientifique. Selon l'essayiste et politologue américain Francis Fukuyama, les guerres et les génocides récents puisent leurs racines au temps des chasseurs-cueilleurs, il y a des dizaines ou des centaines de milliers d'années, voire dans un passé plus lointain encore, avant que la lignée humaine ne se sépare de celle des chimpanzés, il y a 5 à 7 millions d'années. Pour l'éminent spécialiste en relations internationales Bradley Thayer, la propension des groupes humains à la xénophobie et à l'ethnocentrisme résulte de la transformation, au cours de l'évolution, de l'instinct de protection des individus à l'égard de leur tribu.

Autant d'assertions que les anthropologues et les archéologues du camp des colombes réfutent. Les humains, avancent-ils, ont une évidente capacité à se battre, mais leur cerveau n'est pas câblé pour identifier et tuer tout étranger impliqué dans un combat collectif. Pour eux, les conflits létaux entre communautés n'ont émergé qu'à la fin du Paléolithique, lorsque les sociétés de chasseurs-cueilleurs se >

La guerre existe depuis plusieurs millénaires. Mais la survenue de conflits collectifs violents dans un passé plus ancien, où il n'y avait que des chasseurs-cueilleurs formant des sociétés « simples », fait encore débat.