

a intrigué les physiciens. Comme nous allons le voir, il n'a été résolu que récemment, vers 2015. Il s'agit d'une avancée importante, d'autant que l'intérêt d'une bonne compréhension de la physique des nanobulles n'est pas qu'académique : des bulles ou des gouttes nanométriques se forment et interviennent dans un grand nombre de processus naturels ou industriels, et j'en donnerai plus loin quelques exemples.

Avant d'expliquer comment le paradoxe de la stabilité des nanobulles a été résolu, précisons comment on produit ces objets en laboratoire. La façon la plus simple de les obtenir est le procédé dit d'échange de solvant. Typiquement, on recouvre une surface solide (généralement hydrophobe) avec de l'éthanol (alcool) saturé en gaz, puis on remplace ce très bon solvant en le chassant avec un autre solvant (de l'eau par exemple) dans lequel le gaz est moins soluble. Le mélange d'éthanol et d'eau qui se forme localement est alors sursaturé en gaz, ce qui entraîne la nucléation de bulles sur la surface.

Venons-en à présent au problème de la stabilité. Dans un premier temps, les physiciens ont tenté d'expliquer la persistance des nanobulles de surface par la présence d'impuretés ou de « salissures ». Une hypothèse particulièrement populaire était celle d'une

stabilisation par des agents tensioactifs (qui diminuent la tension superficielle), constitués par les inévitables et minuscules particules qui subsistent même au plus haut niveau de propreté et qui s'accumuleraient à la surface des bulles. Mais cette hypothèse a fini par être écartée pour diverses raisons.

Alors, que se passe-t-il ? La clé de la stabilité des nanobulles se situe au niveau de leur angle de contact avec la surface solide (voir la figure page 62). Cette grandeur est une autre particularité intrigante des nanobulles. En effet, l'angle de contact des bulles de taille ordinaire garde une valeur constante, qui dépend uniquement des tensions superficielles des interfaces liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz. C'est la loi classique dite de Young-Dupré. Or les mesures effectuées sur des nanobulles de surface ont montré que leur angle de contact (mesuré entre la surface et le côté interne de la bulle) est bien plus petit que l'angle de Young et que, de plus, il varie avec la taille de la nanobulle.

L'ACCROCHAGE SUR LA SURFACE JOUE UN RÔLE CLÉ

En 2013, Xuehua Zhang, de l'université de Melbourne, en Australie, et trois de ses collègues ont réalisé des expériences qui ont permis de franchir un pas considérable dans la résolution de cette question et de celle de la stabilité. Ces chercheurs ont constaté que les nanobulles placées dans de l'eau sous-saturée en gaz se dissolvent non pas *via* une diminution de leur taille latérale (le diamètre du disque que la bulle occupe sur la surface), mais *via* une diminution de leur angle de contact (voir la figure page 64). Autrement dit, la ligne de contact solide-liquide-gaz de la bulle reste bloquée, et la diminution de la quantité de gaz contenue dans la bulle se traduit par un aplatissement de celle-ci, et donc par une augmentation du rayon de courbure.

Cet accrochage de la nanobulle, qui est dû aux minuscules hétérogénéités physiques ou chimiques de la surface, change radicalement les choses. En effet, la pression au sein de la bulle, inversement proportionnelle à son rayon de courbure, décroît alors vers zéro au fur et à mesure que le gaz se dissout dans le liquide. Ainsi, la pression interne n'augmente plus, mais au contraire diminue, ce qui réduit la vitesse de dissolution du gaz et rend la bulle plus stable.

En effet, en 2015, en généralisant le calcul d'Epstein-Plesset, Xuehua Zhang et moi avons pu calculer avec précision la dynamique de diffusion d'une nanobulle en tenant compte de son accrochage sur la surface. Nos calculs montrent que, dans un liquide qui n'est pas saturé en gaz, l'angle de contact ne peut que diminuer avec le temps, jusqu'à ce que la bulle disparaisse.

TENSION SUPERFICIELLE ET PRESSION DE LAPLACE

En raison des interactions des molécules, un liquide tend à présenter la plus petite surface possible. Sa surface se comporte comme si elle était élastique, et la tension superficielle est la grandeur qui caractérise cette élasticité : elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour accroître la surface d'une unité d'aire. Elle dépend du liquide et du milieu situé de l'autre côté de l'interface.

Une conséquence de la tension superficielle est que, à l'équilibre, les gouttes ou les bulles sont sphériques : la sphère est la forme qui, pour un volume donné, a la superficie minimale (pour une goutte ou une bulle accrochée à une surface, il s'agira d'une calotte sphérique).

Une autre conséquence de la tension superficielle est qu'à l'intérieur d'une bulle règne une pression plus élevée que dans le liquide environnant. Pour une bulle sphérique, la différence de pression, appelée pression de Laplace, est égale à $2\sigma/R$ où σ est la tension superficielle et R le rayon de la bulle. Voici un raisonnement qui établit ce résultat.

On considère une bulle de rayon R dans un liquide où règne la pression P_0 . Notons P_1 la pression à l'intérieur de la bulle. Si le rayon augmente d'une quantité infinitésimale dR , la pression effectue un travail (force $\times$ déplacement) égal à $[(P_1 - P_0) \times 4\pi R^2] \times dR$, la superficie initiale de la bulle étant $4\pi R^2$. Mais en même temps, quand le rayon augmente de dR , la superficie de la bulle s'accroît de $8\pi R dR$, ce qui nécessite une énergie égale à $\sigma 8\pi R dR$. À l'équilibre, les deux énergies doivent se compenser, ce qui donne $P_1 - P_0 = 2\sigma/R$.

