

> 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

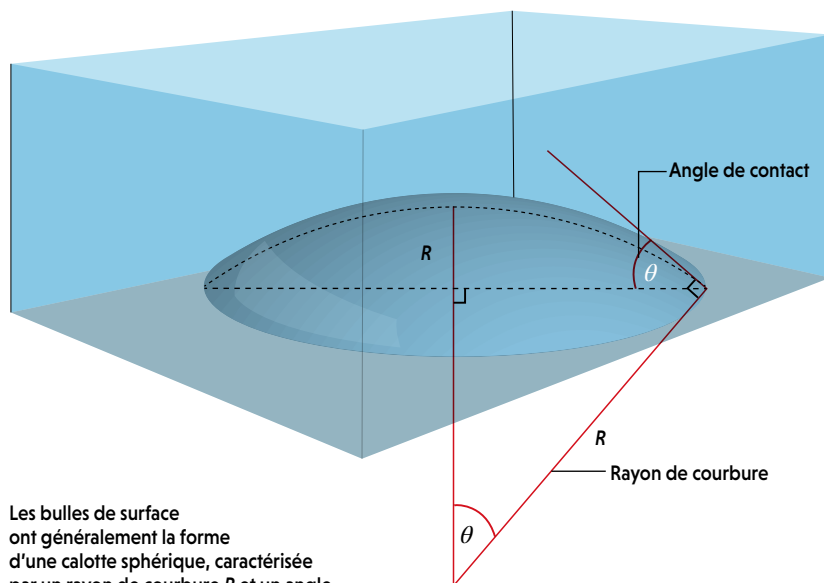
Cependant, cet équilibre n'existe pas toujours. En effet, si la taille de la bulle dépasse une valeur critique (qui dépend de la sursaturation, de la pression du liquide et de la tension superficielle), l'angle de contact augmente indéfiniment. Et lorsque cet angle atteint sa valeur maximale de 180 degrés, 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

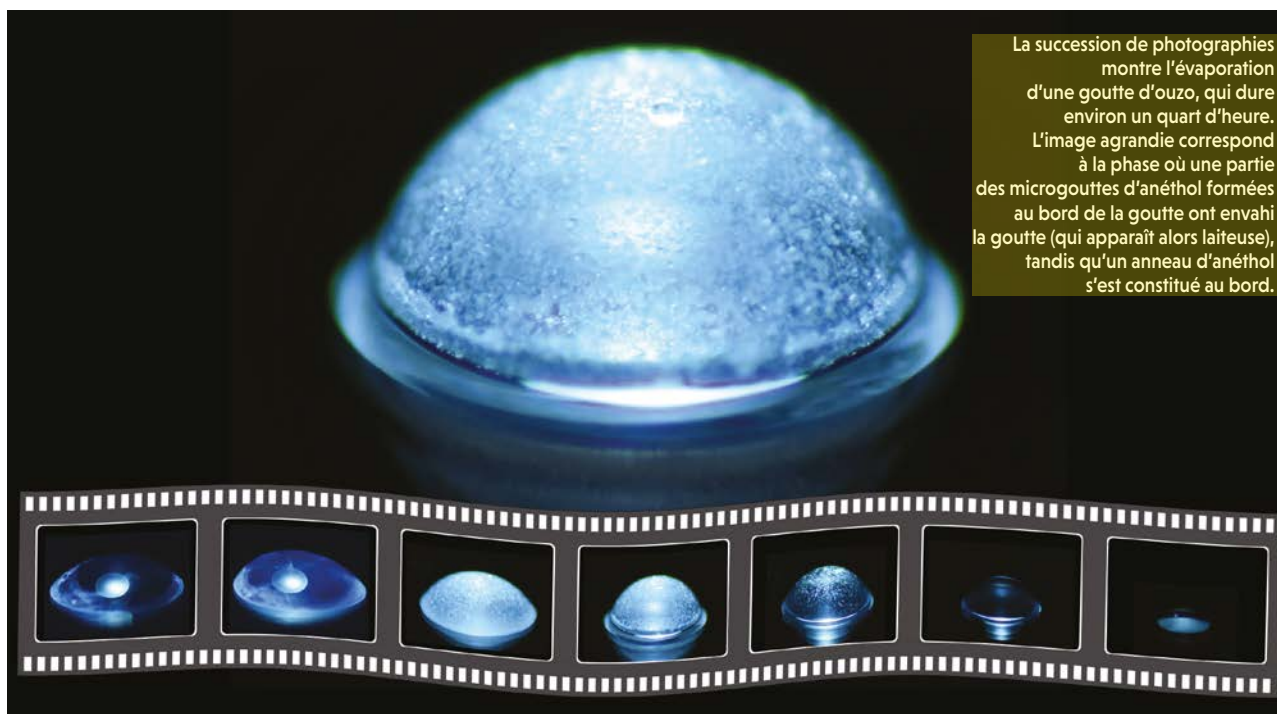
un gradient (une variation spatiale) de la tension superficielle à la surface de la gouttelette en direction de la ligne de contact, ce qui produit au sein de la goutte des écoulements, des mouvements de convection dite de Marangoni. Ces mouvements sont nettement visibles et peuvent atteindre une vitesse 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 $1/70^{\circ}$ 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.