

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

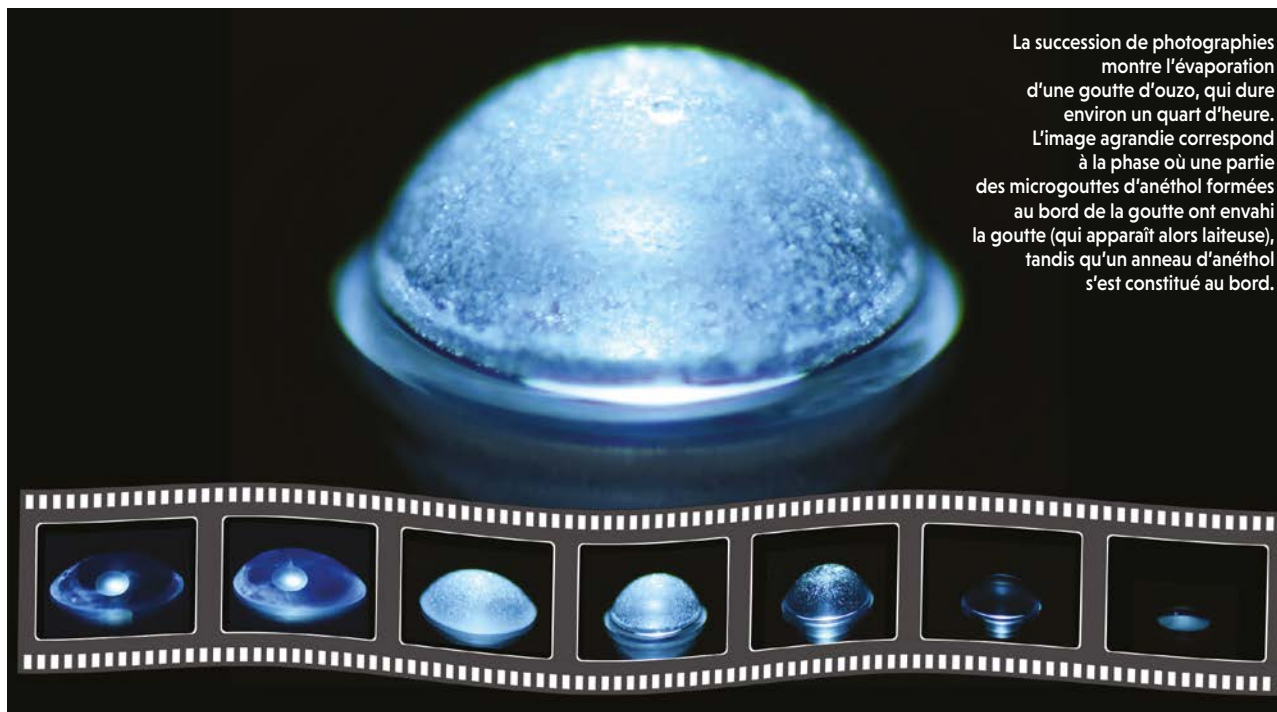
un gradient (une variation spatiale) de la tension superficielle à la surface de la gouttelette en direction de la ligne de contact, ce qui produit au sein de la goutte des écoulements, des mouvements de convection dite de Marangoni. Ces mouvements sont nettement visibles et peuvent atteindre une vitesse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

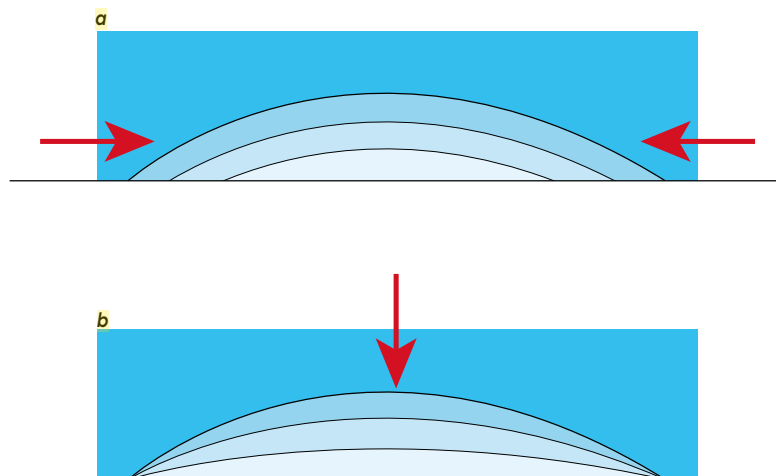
LES NANOGOUTTES, PLUS FACILES À ÉTUDIER QUE LES NANOBULLES

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.

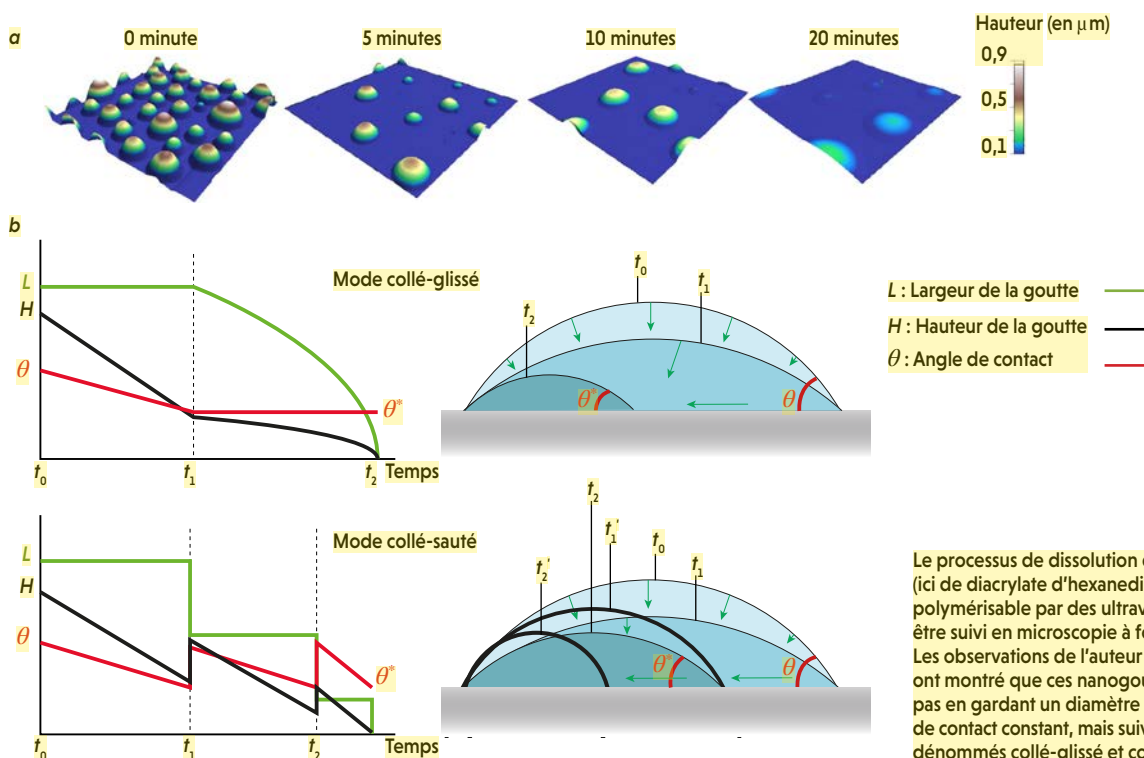
Pour produire de façon contrôlée des nanogouttes de surface, on utilise aussi un procédé d'échange de solvant : on remplace un liquide saturé d'une certaine substance et ayant une solubilité élevée pour celle-ci par un autre liquide de solubilité plus faible. La nucléation de gouttes se produit naturellement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

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. ■

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.