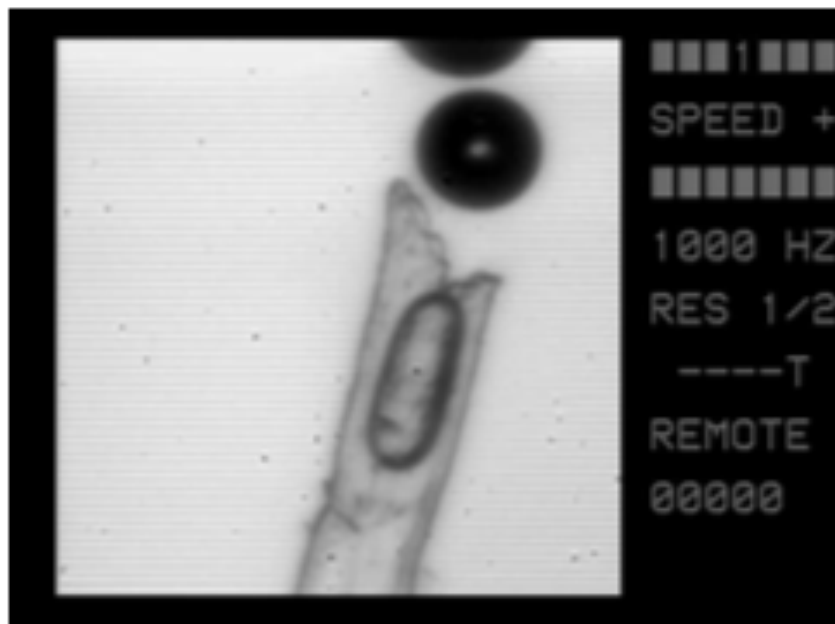


Mémoire de Master Préparation au concours de l'Agrégation
au sein de l'Ecole Normale Supérieure

Par : Théo Cartier dit Moulin

Origine de la nucléation des bulles de champagne



Sommaire

I Modélisation	1
I.1) Une bouteille de champagne.....	2
I.2) Description d'une bulle et de son environnement.....	3
II Mécanismes de nucléation	4
II.1) Nucléation homogène.....	4
II.2) Nucléation hétérogène.....	5
III Condition de piégeage	7
III.1) Condition dynamique.....	7
III.2) Condition thermodynamique.....	8
III.3) Etude qualitative des fibres.....	9
Conclusion	11
Bibliographie	12

Longtemps a perduré l'idée que la nucléation des bulles dans un mélange de plusieurs composants dont l'eau est majoritaire est que ce phénomène est du à la présence d'anfractuosités dans le contenant. Les progrès des nouvelles technologies [1], plus particulièrement dans le domaine de la vidéo ont permis de mettre en évidence que les bulles de champagnes se forment effectivement sur des sites particuliers mais pas sur d'éventuelles rayures ou imperfections du contenant. Il a par conséquent été nécessaire de trouver une autre hypothèse expliquant la formation de ces bulles et permettant de dégager les paramètres importants de ce phénomène. L'étude du mécanisme de nucléation faite ici se porte exclusivement sur l'origine des bulles, et plus particulièrement au sein du champagne. Ainsi, la dynamique de montée ainsi que la stabilité de la bulle et de la mousse ne seront pas étudiées ici. La première partie consiste en un rappel des lois physiques gouvernant le comportement d'une bulle, la deuxième sur les mécanismes de nucléations, et la troisième sur les conditions de piégeage des bulles au sein d'une fibre.

I Modélisation

1) Une bouteille de champagne

Le champagne est un vin blanc dit effervescent. Il est issu du mélange de plusieurs cépages dont la répartition varie avec les différents producteurs mais elles n'influeront que très peu sur les résultats présentés ici. Ce mélange de cépages est mélangé à froid, puis du sucre ainsi que des levures sont ajoutés. C'est cette fermentation alcoolique qui, durant deux semaines, va rendre le vin effervescent. En effet, le glucose est consommé pour former du dioxyde de carbone et de l'éthanol selon l'équation bilan suivante :



Le détail de la composition du vin (ou du moins de ses composants majoritaires, les molécules spécifiques à chaque cépage et méthode de fermentation étant laissées de côté) figurent dans le tableau suivant, issu de la thèse de C. Voisin [4] :

Ethanol	≈ 12.5%
Glycérol	≈ 5 g.l ⁻¹
Acide tartrique	≈ 2.5 – 4 g.l ⁻¹
Acide lactique	≈ 4 g.l ⁻¹
Dioxyde de carbone (CO ₂)	≈ 10 – 15 g.l ⁻¹
Sucres	≈ 10 – 50 g.l ⁻¹

Avant ouverture, ce dernier ne contient aucune bulle, c'est lors de l'ouverture que ces dernières apparaissent. En versant, on s'aperçoit aussi qu'il est possible de former une couche de mousse et qu'une fois versé, les champagne bulle au niveau de certains sites fixes bien

localisés au sein du verre ou de la flûte. Au fur et à mesure que le temps s'écoule, la quantité de bulles produites ainsi que la fréquence de nucléation diminuent.

Comme énoncé précédemment, c'est l'utilisation de nouveaux outils d'observation notamment vidéo qui ont permis de comprendre que les sites responsables de la nucléation des bulles sont en fait principalement des fibres de cellulose situées sur les parois de verre. Plus précisément, l'explication de la nucléation par la présence d'une poche de gaz emprisonnée dans une fibre permet de rendre compte des valeurs de rayon obtenues pour les bulles, ce que ne parvenait à faire le modèle basé sur les imperfections du verre.

Afin de comprendre et quantifier le mécanisme de nucléation d'une bulle, il est important de faire quelques rappels sur les différents lois physiques régissent l'environnement de la bulle, sa géométrie, et les forces en présence lors de sa croissance.

2) Description d'une bulle et de son environnement

Tout d'abord, il est nécessaire souligner que les bulles étudiées ici forment une interface entre le dioxyde de carbone libéré sous forme gazeuse et le champagne liquide. Créer une interface, et ce de manière tout à fait générale, nécessite de rompre des liaisons intermoléculaires ce qui nécessite un apport d'énergie proportionnel à la surface créée. Le coefficient de proportionnalité, appelé *tension de surface* σ est lié à l'accroissement de surface et d'énergie par la relation suivante :

$$dE = \sigma dS \quad (2)$$

Avec : dE l'énergie à fournir en Joules

σ la tension de surface à l'interface entre deux fluides en $J.m^{-2}$

dS l'accroissement de surface correspondant en m^2

Il est donc à noter qu'accroître une interface est un phénomène *coûteux en énergie*, défavorable, poussant ainsi le système à réduire sa surface autant que possible.

La pression au sein de la bulle est aussi un paramètre à prendre en compte puisqu'elle influence nécessairement sur la croissance de la poche de gaz. La loi de Laplace-Young nous donne une relation liant la pression intérieure et extérieure à la bulle :

$$P_{int} - P_{ext} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3)$$

Avec : P_{int} la pression à l'intérieure de la bulle en Pascals

P_{ext} la pression à l'extérieur de la bulle en Pascals

R_1 et R_2 les rayons de courbures de la bulle. Ils sont égaux lorsque celle-ci est sphérique, ce que l'on supposera par la suite.

Cette pression plus forte à l'intérieure de la bulle vient par conséquent compenser la force tendant à réduire l'interface. De plus, comme décrit précédemment, la bulle se forme préférentiellement sur des sites particuliers qui peuvent être des fibres de cellulose ou la paroi du verre (la deuxième partie permettra de démontrer que c'est bien sur les fibres que se forment les bulles). Il y a donc une autre interface à prendre en compte lors de la formation de la bulle. La loi d'Young permet une description de la ligne de contact entre ces trois phases en supposant que la somme des normes des forces projetées selon un axe est nulle et donc que ces dernières se compensent de la manière suivante :

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} \cos \theta$$

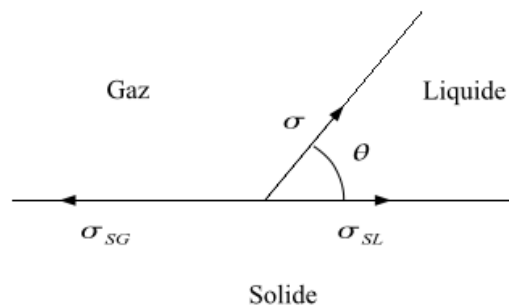


Figure 1 : Représentation schématique de la ligne triple à l'interface liquide, gaz, solide ainsi que les forces tendant à minimiser les interfaces.

Enfin, on suppose tout au long de l'étude que la bulle est à l'équilibre avec son environnement, ce qui implique l'égalité des potentiels chimiques de la substance entre les deux phases. D'après la loi de Henry, la pression de la substance (ici de dioxyde de carbone) en phase gazeuse est liée à sa concentration en phase liquide via un coefficient de proportionnalité appelé *constante de Henry* notée H_e . Au sein de la bouteille de champagne, ceci s'exprime donc comme :

$$P = H_e c \quad (4)$$

Il est à noter que les valeurs prises par H_e dépendent de la température. Par la suite, H_e sera prise environ égale à $H_e = 0.7 \text{ atm.m}^3.\text{kg}^{-1}$

L'ensemble des lois physiques phénoménologiques énoncées précédemment gouvernent le comportement des bulles et leur dynamique de croissance mais n'éclairent en rien leur processus initial de formation. Il est par conséquent nécessaire de lister les différentes nucléations possibles puis, via des considérations thermodynamique et statistiques de dégager le mode de nucléation le plus probable pour expliquer la formation des bulles de champagnes. C'est ce qui sera traité dans la partie suivante.

II Mécanismes de nucléation

1) Nucléation homogène

Avant de décrire les modes possibles de nucléation, il est utile de préciser la concentration en CO_2 au sein de la bouteille avant ouverture ainsi que sa pression puisqu'ils sont les éléments déclencheurs de la nucléation.

D'après l'équation (1), il y a production de CO_2 tout au long de la fermentation alcoolique. Le bouchon empêche son évaporation au cours du temps hors de la bouteille, conduisant à un équilibre entre la phase liquide et le col de la bouteille suivant la loi de Henry (équation (4)). En fonction du temps de fermentation et du taux de sucre, la concentration d'équilibre en CO_2 s'ajuste autour de 12g.l^{-1} et la pression environ 6 bar dans le col. Lors de l'ouverture, le système est mis en contact avec une atmosphère où la pression partielle en CO_2 est presque nulle (ou du moins très largement négligeable devant celle dans la bouteille). Toujours selon la loi Henry et afin de rétablir l'équilibre des potentiels chimiques des phases en jeu, la phase liquide doit donc perdre son excès de dioxyde de carbone, c'est là qu'intervient la nucléation.

La nucléation homogène a lieu directement *ex nihilo* au sein du liquide. Dans le cadre d'un modèle simple de bulle, celle-ci est considérée sphérique, contenant du dioxyde de carbone et de l'eau en phase gaz. Les phases gaz et liquide seront annotées G et L respectivement. La température étant prise constante, le système tend à minimiser son énergie libre notée F.

Il vient donc, d'après [3] :

$$\Delta F = \sigma \Delta S - \Delta V(P_G - P_L) + \Delta V \left(\sum_i^{\text{constituants}} \frac{\Delta \mu_i}{RT} P_G^i \right) \quad (5)$$

Pour une croissance spontanée au sein du fluide, l'accroissement de surface et de volume s'expriment aisément comme :

$$\Delta S = 4\pi R^2 \quad (6)$$

$$\Delta V = 4\pi \frac{R^3}{3} \quad (7)$$

De plus, on fait l'hypothèse que les gaz se comportent comme des gaz parfait et que les potentiels chimiques sont indépendants de R. L'expression de l'énergie libre devient par conséquent :

$$\Delta F = 4\pi\sigma R^2 - \frac{4}{3}\pi R^3 \left((P_G - P_L) - \sum_i^{\text{constituants}} \frac{\Delta \mu_i}{RT} P_G^i \right) \quad (8)$$

La fonction énergie libre suit donc une loi en $R^2 - R^3$, faisant ainsi apparaître une barrière énergétique à franchir pour permettre la croissance de la bulle. A l'annulation de la dérivée est associé un rayon critique au-delà duquel la bulle va croître, ainsi qu'un travail W_{hom} à fournir pour créer cette bulle :

$$R_c = \frac{2\sigma}{P_G - P_L} \quad (9)$$

$$W_{hom} = \frac{4}{3}\pi R_c^2 \quad (10)$$

L'énergie associée à la nucléation homogène étant maintenant établie, quantifions la probabilité d'occurrence en s'aidant de la mécanique statistique classique. Notre système (la bouteille de champagne) est en contact avec un réservoir thermique (l'extérieur). Ainsi, il est désormais possible de définir un taux de nucléation homogène J_{hom} , correspondant à nombre de bulles formées par unité de temps et proportionnel à la probabilité qu'un évènement d'énergie W ait lieu, lui-même associé au facteur de Boltzmann ;

$$J_{hom} = N \left(\frac{2\sigma}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{W_{hom}}{k_B T}} \quad (11)$$

Le détail du calcul est traité dans [2]

L'application numérique de l'équation (9) fournit la valeur suivante pour le rayon critique : $R_c = 0.2\mu\text{m}$

En appliquant (10), puis en injectant le résultat dans (11), on trouve un taux de nucléation homogène

$$J_{hom} = 10^{-868551} \approx 0$$

On met ainsi en évidence que la nucléation homogène n'est pas le mécanisme à l'origine de la formation des bulles de champagne. Il devient donc nécessaire de se tourner vers la nucléation hétérogène comme mode de nucléation privilégié.

2) Nucléation hétérogène

Une nucléation est dite *hétérogène* et *classique* si elle est impulsée au contact d'un corps solide sans poche de gaz préexistante, incarné par les parois de la bouteille ou du verre dans le cadre nous nous sommes fixé ici. Celles-ci seront considérées planes pour simplifier les calculs, mais les calculs avec des parois coniques donnent les mêmes ordres de grandeurs, l'approximation faite ne perd donc en rien sa généralité pour la suite. En choisissant la forme de la bulle formée sur le solide comme une calotte sphérique, on trouve les valeurs suivantes pour l'accroissement de volume et de surface ;

$$\Delta V = \frac{\pi R^3}{3} (2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta) \quad (12)$$

$$\Delta S_{LG} = 2\pi R^2 (1 + \cos\theta) \quad (13)$$

$$\Delta S_{SG} = \pi R^2 \sin^2\theta \quad (14)$$

On retrouve ainsi, en appliquant à nouveau les conditions d'équilibre chimique et dynamique une valeur de travail à fournir pour créer une poche de gaz $W_{hét}$:

$$W_{hét} = W_{hom}\varphi_{hét} \quad (15)$$

$$\varphi_{hét} = (2 - \cos\theta)\cos^4\frac{\theta}{2} \quad (16)$$

L'expression (15) fait intervenir un facteur multiplicatif $\varphi_{hét}$ qui tient compte de la géométrie de la bulle et de la surface. On remarque dès à présent que cette barrière est nécessairement inférieure à W_{hom} ce qui laisse présager une préférence pour ce mode de nucléation.

Le taux de nucléation hétérogène peut être calculé comme fait dans [2] :

$$J_{hét} = N^{\frac{2}{3}}(1 + \cos\theta) \left(\frac{2\sigma\varphi_{hét}}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{W_{hom}\varphi_{hét}}{k_B T}} \quad (17)$$

L'application numérique directe demande quelques précautions supplémentaires. En supposant comme l'a fait P.M. Wilt un taux raisonnable de nucléation supérieur à 100, il est possible de montrer que, pour le taux de CO_2 et la pression associés, l'angle de contact correspondant vaut au minimum 175° , impliquant une hydrophobicité incompatible avec les faits expérimentaux des surfaces observées. Ceci exclu donc une nucléation hétérogène classique, et ne laisse place qu'à une nucléation pseudo classique, synonyme de présence d'une poche de gaz préexistante.

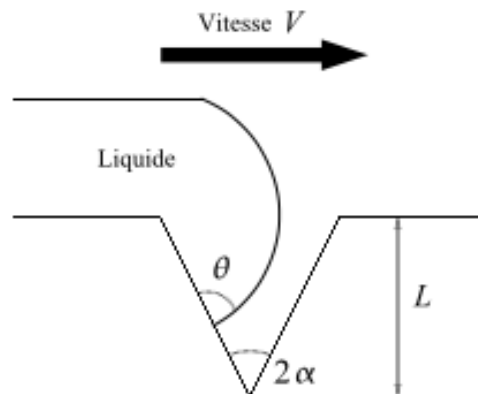
Lors de cette deuxième partie, nous avons pu mettre en évidence que ni la nucléation homogène ni la nucléation hétérogène classique ne peuvent être à l'origine de la formation des bulles de champagne. Seuls deux mécanismes demeurent : la nucléation *pseudo classique* associée à la présence d'une poche de taille inférieure au rayon critique, et la nucléation *non classique*, associée à une poche de taille supérieure au rayon critique. La troisième partie détaille les conditions d'emprisonnement des poches de gaz, notamment au sein de fibres.

III Conditions de piégeage

Nous commencerons tout d'abord par poser les conditions géométriques, dynamiques et thermodynamiques d'emprisonnement des poches, puis ferons une étude purement qualitative des conditions concernant les fibres.

1) Condition géométrique

Nous pouvons modéliser la cavité par une crevasse d'angle 2α comme schématisé figure suivante :



L'angle θ représente l'angle que fait le liquide s'écoulant dans la cavité. S'il est supérieur à 2α , alors la poche d'air se refermera sans que le liquide ne touche le fond de la crevasse, laissant ainsi place à la formation d'une poche de gaz au fond de celle-ci. La cavité doit donc avoir une ouverture relativement faible devant l'angle de mouillage.

2) Condition dynamique

Couplée à cette condition géométrique, la condition dynamique impose que la poche se referme avant que la cavité ne soit remplie de liquide. Plus précisément, le liquide ne doit pas pouvoir atteindre le fond pour que la poche de gaz reste bloquée en profondeur. La condition explicite associée à cette contrainte est que le temps caractéristique de fermeture soit donc inférieur au temps de remplissage. Ceux-ci s'expriment respectivement comme $T_{\text{ferm}} = \frac{L}{V}$ avec L l'ouverture de la cavité et V la vitesse du liquide, et $T_{\text{remp}} = \sqrt{L/g}$ avec g l'accélération de pesanteur et L la profondeur de la cavité (ici, nous supposons qu'ouverture et profondeur sont du même ordre de grandeur L).

Ainsi nous aboutissons à la relation suivante :

$$T_{\text{ferm}} < T_{\text{remp}}$$

Equivalent à :

$$L < V^2 / g$$

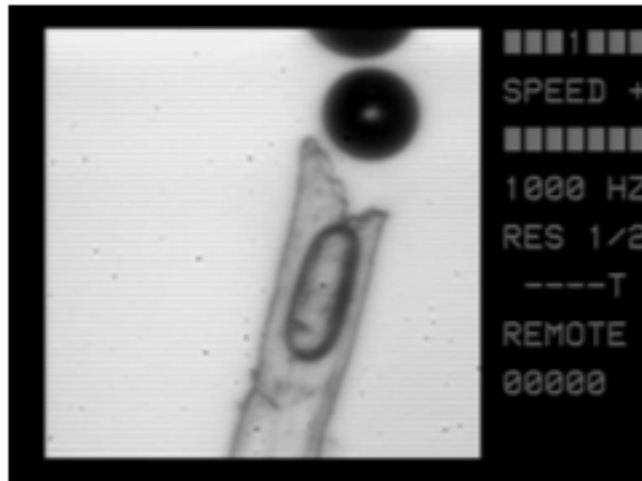
Ce qui, après application numérique, donne une taille maximale des anfractuosités d'environ 1mm pour une vitesse caractéristique de 10cm.s^{-1} .

3) Condition thermodynamique

La dernière condition est issue de considérations énergétiques, liées aux interfaces entre la poche de gaz, le liquide, et l'anfractuosité. Le piégeage du gaz correspond à une variation d'énergie $\Delta F = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL})S_{SG} + \sigma_{LG}S_{LG}$. En s'aidant de la loi d'Young, et en faisant l'approximation que la crevasse est étroite (cf le paragraphe sur la condition géométrique) nous avons $S_{SG} \gg S_{LG}$ ce qui implique que $\cos \theta < 0$, soit $\theta > 90^\circ$. Nous pouvons en déduire que la surface doit être hydrophobe.

En résumé, l'espace servant de foyer à la poche doit être étroit et profond, d'ouverture inférieure au millimètre et hydrophobe.

4) Etude qualitative des fibres



Exemple de nucléation dans une fibre vue à la caméra rapide

Comme visible sur la photo précédente, une poche d'air préexistante permet la croissance des bulles ainsi que leur libération dans le champagne. Ces fibres sont responsables de 90 à 95% des bulles formées, le reste étant imputables à des cristaux de tartres. Ceci présuppose que des poches d'air ont pu être enfermées au sein des fibres lors du versage, ce qui peut se traduire par une vitesse de remplissage du liquide à l'intérieur du capillaire inférieure à celle d'immersion du capillaire. Le schéma suivant permet de visualiser la vitesse d'immersion V_e et la vitesse de remplissage V_i .

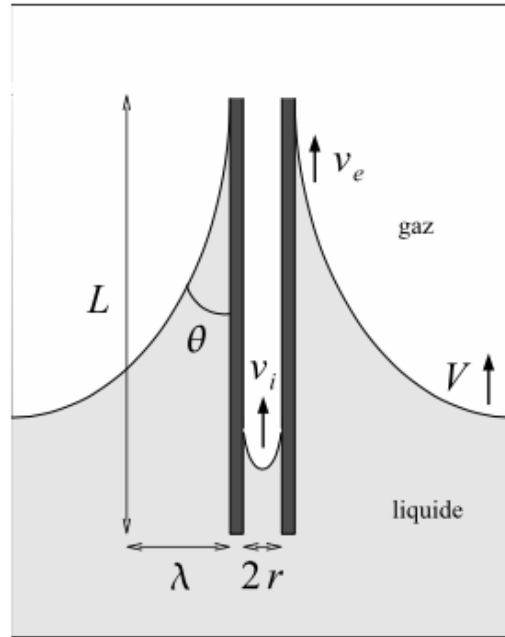


Schéma d'une fibre en cours d'immersion au sein du champagne

Il est possible d'exprimer cette condition en terme de vitesse d'écoulement, elle même liée à un rayon critique dont l'application numérique donne 0.7 micromètres. Les fibres présentes ont un rayon supérieur à ce rayon critique, rendant ainsi possible le piégeage des poches d'air. De plus, la taille des poches emprisonnées (environ 2000 micromètres carrés) est largement supérieure au rayon critique pour les nucléations classiques, laissant comme seule option valable la nucléation hétérogène non classique comme responsable de la présence de bulles dans le champagne. Il est aussi intéressant de noter que la vitesse d'écoulement du champagne influe sur la proportion de fibres se remplissant de poches d'air, ce qui se voit aisément à la quantité de bulles formée en fonction de la vitesse à laquelle on verse le liquide dans le verre.

Conclusion

Au cours de ce mémoire, nous avons tout d'abord décrit les lois physiques régissant le comportement d'une bulle (pression, composition) puis établi la liste des origines possibles de la formation de celles-ci. A l'aide de la thermodynamique et sous couvert de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique, nous avons pu exclure la nucléation homogène et hétérogène classique comme mécanisme de nucléation. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux, nous avons pu mettre en évidence que les fibres présentes sur les parois du verre enferment, sous certaines conditions, des poches d'air sur lesquelles les bulles vont croître puis se détacher, ce qui correspond à une nucléation hétérogène non classique. Enfin, les paramètres influant sur le piégeage des poches d'air ont été listés et sont en accord avec les variations macroscopiques de la quantité de bulles formées observables expérimentalement.

Bibliographie

- [1] G. Liger-Belair. *Une première approche des processus physico-chimiques liés à l'effervescence des vins de Champagne*. PhD thesis, Université de Reims, Reims, 2001.
- [2] R.G. Wilt. *Nucleation rate and bubble stability in water-carbon dioxide solutions*. J. Colloid Interface Sci., 112 :530, 1986.
- [3] H.B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. Second edition*. John Wiley and sons, New York, 1985.
- [4] C. Voisin. *Quelques aspects de la nucléation des bulles de Champagne dans une flûte et de leur ascension à petits nombres de Reynolds*. PhD thesis, Université de Reims, Reims, 2005.
- Hanna Vehkamäki. *Classical Nucleation Theory in multicomponent systems*. Springer 2006