



MANUSCRIT DE THESE DE DOCTORAT

présentée à l'U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles
pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

Spécialité : optique et milieux dilués, physico-chimie
Ecole doctorale Sciences, Technologies, Santé

par

Maxime MULIER

Sujet de la thèse :

**MISE EN PLACE D'UN SPECTROMETRE LASER INFRAROUGE
POUR L'ETUDE DE LA DIFFUSION DU CO₂ GAZEUX HORS DU
CHAMPAGNE ET DE QUELQUES BOISSONS EFFERVESCENTES**

Soutenue le 7 décembre 2009

Composition du jury

CHEN Weidong	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Rapporteur
GOUGEON Régis	Maître de Conférences, Université de Bourgogne	Rapporteur
JEANDET Philippe	Professeur, Université de Reims	Examineur
LIGER-BELAIR Gérard	Professeur, Université de Reims	Directeur de thèse
ROBILLARD Bertrand	Responsable R&D, Institut Œnologique de Champagne	Examineur
ZENINARI Virginie	Professeur, Université de Reims	Directrice de thèse

Remerciements

Je tiens à remercier le Pr. Georges Durry, directeur du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (UMR CNRS 6089), et le Pr. Philippe Jeandet, directeur du Laboratoire d'Oenologie et Chimie Appliquée (UPRES EA 2069), pour m'avoir accueillis dans leurs laboratoires.

Je remercie particulièrement mes directeurs de thèse, le Pr. Virginie Zéninari et le Pr. Gérard Liger-Belair qui m'ont accueilli au sein de leurs équipes et suivi dans le déroulement de ma thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur Weidong Chen, Monsieur Régis Gougeon et Monsieur Bertrand Robillard, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail de thèse.

Je remercie les membres du GSMA, du LOCA et du Laboratoire de Thermo-Mécanique (LTM), et en particulier : Fabien Beaumont, Bernard Bonno, Alexandra Conreux, Thomas Decarpenterie, Didier Décatoire, Sandrine Jégou, Lilian Joly, Mayline Parmentier, Vincent Parpillon, Bertrand Parvitte, Martine Petit, Guillaume Polidori, Emmanuel Queven, Xavier Thomas, Sandra Villaume, et Pierre Von de Heyden. Je les remercie de m'avoir accompagné et aidé durant ces trois années.

Je pense aussi au Pr. Daniel Courtois, au Pr. Alain Delahaigue et au Pr. Claude Thiébeaux pour m'avoir soutenu dans mes travaux.

J'exprime toute mon affection aux membres de ma famille sans qui cette thèse n'existerait pas.

Enfin, j'adresse toute ma reconnaissance éternelle à ma fiancée Perrine Maison qui a toujours su se rendre disponible et qui a été présente dans les bons comme dans les mauvais moments.

Table des matières

Introduction.....	7
1 Présentation générale	11
1.1 Historique du champagne	11
1.2 Elaboration et composition chimique du champagne	16
1.2.1 <u>Elaboration du champagne</u>	16
1.2.2 <u>Composition chimique et nutritionnelle du champagne</u>.....	18
1.3 Propriétés physicochimiques du CO₂ en solution hydro-alcoolique	20
1.3.1 <u>Structure et réactivité du CO₂</u>.....	20
1.3.2 <u>Saturation et sursaturation</u>	21
a) Saturation.....	21
b) Sursaturation	23
1.3.3 <u>Sursaturation du champagne en CO₂</u>.....	23
1.4 Manifestations physiques du processus de diffusion du CO₂ dans le champagne et dans les boissons effervescentes	25
2 Mise en place d'un spectromètre infrarouge à diode laser	31
2.1 Spectromètre infrarouge à diode laser.....	31
2.1.1 <u>Spectrométrie d'absorption directe</u>.....	31
2.1.2 <u>Profil de raie</u>	37
a) Largeur naturelle	37
b) Elargissement Doppler.....	38
c) Elargissement collisionnel.....	39
2.1.3 <u>Choix de la source du spectromètre infrarouge</u>	42
a) Spectre d'absorption du CO₂	42
b) Recouvrement spectral	43
c) Contraintes liées à la source du spectromètre	44

d)	Diode laser DFB.....	45
e)	Longueur d'onde du laser.....	47
f)	Diode laser DFB à 2.7 μm	51
2.1.4	<u>Réalisation d'un spectromètre adapté à l'étude du CO₂ en œnologie</u>	55
2.1.5	<u>Détection du signal et acquisition des données</u>	59
2.2	Tests de validation du montage et protocole des mesures.....	61
2.2.1	<u>Spectres dans l'air ambiant</u>	61
2.2.2	<u>Utilisation de verres gravés</u>	63
2.2.3	<u>Système expérimental semi-ouvert</u>	65
2.2.4	<u>Traitement des données</u>	69
a)	Inversion de spectres.....	69
b)	Détermination de la concentration en CO ₂	71
3	Applications de la spectrométrie à la diffusion du CO₂ au buvant d'un verre de champagne en conditions de dégustation.....	77
3.1	Résultats.....	77
3.1.1	<u>Mesures de la concentration en CO₂ au buvant d'une flûte de champagne stocké dans différentes conditions : effet de la température</u>	78
a)	Champagne servi à 19°C.....	78
b)	Champagne servi à 4°C.....	80
c)	Champagne servi à 12°C.....	81
d)	Comparaison des cinétiques de diffusion du CO ₂ en fonction de la température de service du champagne.....	83
3.1.2	<u>Mesures de la concentration en CO₂ au buvant d'une flûte remplie de différentes boissons effervescentes : effet de la concentration en CO₂</u>	90
a)	Mesures de concentration en CO ₂ au buvant d'une flûte de Perrier.....	91
b)	Mesures de concentration en CO ₂ au buvant d'une flûte de bière.....	92
c)	Mesures de concentration en CO ₂ au buvant d'une flûte de cidre.....	93
d)	Comparaison des cinétiques de diffusion du CO ₂ obtenues au buvant d'une flûte remplie de différentes boissons effervescentes alcoolisées.....	95
3.2	Diffusion par convection massique.....	102

3.2.1.	<u>Notion et propriétés de la couche limite de concentration δ_c</u>	108
3.2.2.	<u>Coefficient de diffusion moléculaire</u>	110
3.2.3.	<u>Coefficient de convection massique (vitesse de diffusion)</u>	114
3.2.4.	<u>Détermination de l'épaisseur de la couche limite de concentration</u>	116
3.2.5.	<u>Equations de bilan local</u>	118
3.3	Perspectives : diffusion du CO₂ et libération des arômes	123
3.4	Autres perspectives	126
3.4.1	<u>Mesures avec une flûte de forme différente</u>	126
3.4.2	<u>Mesures avec différentes configurations</u>	128
Conclusions et perspectives		131
Références bibliographiques		135
Annexe A : Publication		147
Annexe B : Equations de bilan local en coordonnées cartésiennes		157

Introduction

Mes travaux de thèse ont eu lieu en collaboration entre l'équipe « Spectrométrie Laser et Applications » du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA, UMR CNRS 6089) dirigé par le Pr. Georges Durry, et le Laboratoire d'Oenologie et Chimie Appliquée de l'Unité de Recherche sur les Vignes et Vins de Champagne, Sciences de l'Environnement (URVVC-SE, UPRES EA 2069) dirigée par le Pr. Christophe Clément. Ces travaux ont été effectués sous la direction de Virginie Zéninari et Gérard Liger-Belair.

L'activité principale de l'équipe « Spectrométrie Laser et Applications » du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) est la spectrométrie très haute résolution dans le domaine infrarouge de 1 à 12 μm . Dans cette région spectrale, la plupart des molécules gazeuses, en particulier les molécules constituant de l'atmosphère, possèdent une signature due à leur spectre de rotation-vibration.

Depuis quelques années, l'équipe a développé des spectromètres à diode laser accordable afin d'atteindre les bandes fondamentales de transitions rovibrationnelles voire des bandes de rotation pure. Dans ces régions spectrales, il n'est généralement pas possible d'utiliser exclusivement des diodes de type télécom, même si leur technologie n'a cessé d'évoluer et l'offre dans le domaine, allant de 1 à 3 μm , a nettement été complétée ces dernières années.

Ainsi, l'équipe a eu recours dans un premier temps aux diodes à sel de plomb pour des mesures de paramètres spectroscopiques de l'ozone [1]. Cependant, le peu de fiabilité de ces composants ainsi que leur faible puissance ont été un frein au développement de spectromètres laser utilisant ces sources. En revanche, l'arrivée des lasers à cascade quantique a permis d'améliorer différents spectromètres développés, que ce soit en spectrométrie d'absorption directe [2-4], en spectrométrie hétérodyne [5, 6] ou en spectrométrie photo-acoustique [7-9].

Au Laboratoire d'Oenologie et Chimie Appliquée (LOCA), les activités principales sont axées sur l'étude des protéines du raisin et du vin et la physico-chimie de la mousse du champagne, ainsi que sur la physico-chimie des bulles dans le champagne. Dans ce dernier domaine, plusieurs techniques, parmi lesquelles l'imagerie numérique ultra-rapide [10, 11] et la tomographie laser [12-15], ont été utilisées ces dernières années pour étudier en particulier

les conditions de formation, de croissance et d'ascension des bulles vers la surface libre dans un verre de champagne.

La maîtrise de la technologie des diodes laser et de la technique de spectrométrie a été sollicitée pour être appliquée à l'étude du CO₂ du champagne dans le cadre de cette thèse. Parti d'un projet de mettre en œuvre un appareil de détection transportable et adaptable tant aux cuves qu'aux bouteilles de champagne, le but de cette thèse s'est orienté sur la réalisation d'un spectromètre qui a l'originalité d'être appliqué à la mesure de la concentration en CO₂ libéré au buvant d'une flûte de champagne. L'enjeu est de proposer un nouveau dispositif de mesures pour compléter l'étude de la désorption du CO₂ du champagne. Un certain nombre d'adaptations a alors été effectué pour réaliser des mesures de spectrométrie précises et reproductibles sur le CO₂ libéré dans les conditions de dégustation d'un champagne.

Ce manuscrit relate donc la mise en place d'un spectromètre laser infrarouge pour l'application à l'étude de la diffusion du CO₂ du champagne. Il se découpe en trois grandes parties. La première partie est une présentation générale du champagne et de ses propriétés. La seconde partie est consacrée à la mise en place d'un spectromètre adapté à la mesure de la concentration en CO₂ au buvant d'un verre de champagne en conditions de dégustation. Enfin, la troisième partie présente et détaille les résultats obtenus pour un champagne servi à différentes températures et pour différentes boissons effervescentes.

Première partie

1 Présentation générale

1.1 Historique du champagne

Il est difficile d'obtenir une version officielle de l'histoire du champagne tant il existe de légendes sur les premières élaborations du champagne, et surtout beaucoup d'histoires inventées (à partir de documents historiques réels) concernant l'apparition de la vigne en territoire de Champagne. Il est important pour moi de fournir au lecteur, dans une démarche scientifique de partage de connaissances, une version s'appuyant sur des sources vérifiables comme pour le reste du manuscrit.

Cependant, la majorité de l'historique étant invérifiable par les moyens habituels, la version fournie ici se base sur ce qui est relaté le plus souvent et qui semble la plus plausible. Evidemment, cette version, tirée de versions officielles ainsi que d'écrits publiés par G. Liger-Belair [16, 17], peut contenir des passages qui poétisent l'histoire du champagne et seul le lecteur juge de ce qu'il est bon ou non d'en retenir.

Les premières vignes ont été plantées en Champagne, à l'époque romaine, mais c'est au Moyen-âge, sous l'impulsion des moines vigneron de la région, que le vin de champagne acquit sa renommée.

L'histoire du champagne aurait débuté dans l'une des plus anciennes abbayes bénédictines au monde, à Hautvillers, commune située dans la vallée de la Marne, à environ 30 km de Reims et de sa cathédrale où les rois de France étaient jadis couronnés.

La Champagne était alors l'une des régions viticoles les plus prospères de France. Les vins de la région de Champagne furent longtemps les favoris des rois de France.

Jusqu'à environ la fin du XV^{ème} siècle, ils étaient en concurrence avec les vins de Bourgogne, mais préférés du fait d'une plus grande proximité avec la capitale.

A cette époque, un rafraîchissement général des températures en Europe eut pour effet un bouleversement de l'industrie vinicole. C'est le début de ce qu'on appelle le petit âge glaciaire.

En effet, les températures chutèrent brutalement dans l'hémisphère nord à la fin du XV^{ème} siècle et de grands cours d'eau, comme la Tamise ou les canaux de Venise, furent pris par les glaces. La région de Champagne connut soudainement un climat d'une rigueur inhabituelle.

Les levures destinées à transformer le sucre en alcool dans le jus de raisin durant les mois chauds n'avaient plus le temps d'accomplir leur office car un froid brutal interrompait le processus de fermentation.

Au retour du printemps, la fermentation reprenait, cette fois à l'intérieur des fûts où le jus avait été transféré. Cette seconde fermentation produisait un excès de gaz carbonique qui restait captif à l'intérieur des fûts, créant une légère effervescence... le champagne était né !

L'aristocratie française haussa le sourcil, considérant cette effervescence inopinée comme le signe d'une mauvaise vinification. Le marché des vins de Champagne commença à décliner, pour finalement abdiquer au profit des vins de Bourgogne.

Ils connurent alors une traversée du désert de presque deux siècles, jusqu'à ce que l'église catholique, qui avait des intérêts dans le vignoble champenois et voyait ses revenus fortement diminués, décidât de régler le problème. En 1668, elle confia à un moine de vingt-neuf ans, dom Pierre Pérignon, la tâche de réhabiliter la région en produisant à nouveau des vins (sans bulles) à la hauteur de ceux qui avaient fait la réputation du vignoble champenois.

Devenu cellérier de l'abbaye de Hautvillers, dom Pérignon s'employa à développer différentes méthodes plus ou moins empiriques pour réduire l'effervescence des vins (sans toutefois parvenir à la prévenir totalement).

Alors que dom Pérignon s'évertuait à chasser les bulles des vins de ses caves, les goûts commençaient à évoluer. Les « vins mousseux » connaissaient la faveur de la haute société et faisait l'objet d'un véritable engouement.

En Angleterre notamment, la nouvelle noblesse sophistiquée et quelque peu décadente qui donnait le ton, sous le règne de Charles II, se passionna pour les vins pétillants. Il semble d'ailleurs que les vins mousseux existaient déjà en Angleterre depuis deux à trois décennies au moins avant l'avènement du Champagne français.

En décembre 1662 (six ans avant que dom Pérignon fût intronisé dans ses fonctions à Hautvillers), l'anglais Christopher Merret avait adressé un mémoire à la toute nouvelle *Royal Society of London* sur la fabrication des vins mousseux, publié pour la première fois par Tom Stevenson [18]. Indépendamment de la découverte française consécutive au coup de froid du siècle, Merret s'était rendu compte que le fait d'ajouter du sucre aux vins de Champagne produisait une effervescence et augmentait leur teneur en alcool.

En conséquence, beaucoup de gentilshommes anglais commandaient du vin (non mousseux) en fûts et y introduisaient une dose de sucre avant de le mettre en bouteilles. En l'occurrence,

ils ne cherchaient pas à améliorer la qualité du vin mais plutôt à obtenir à bon compte une boisson pétillante, et surtout plus forte.

Sous le règne de Louis XIV, les membres de la Cour de France commencèrent également à apprécier les crus pétillants, à tel point qu'à la fin du XVII^{ème} siècle, dom Pérignon fit volte-face et employa désormais tous ces efforts à favoriser l'effervescence du vin.

Cela dû lui faire chaud au cœur, on prétend en effet, que la première fois qu'il goûta un vin devenu mousseux par accident, il s'écria, s'adressant aux moines qui l'entouraient : « Venez vite, mes frères, je bois des étoiles ! ». S'il ne fut pas le premier à introduire des bulles dans le vin, il développa de nouvelles techniques qui sont à la base de la fabrication du champagne tel qu'on le connaît aujourd'hui.

Il mit notamment au point un bouchon plus efficace (inspiré des bouchons de liège utilisés par les moines espagnols pour sceller leurs bouteilles d'eau) destiné à remplacer les traditionnels tampons de charpie ou autres éclats de bois utilisés jusqu'alors. Cette fermeture hermétique était essentielle pour maintenir le gaz carbonique à l'intérieur des bouteilles.

Cependant, les bouchons de liège commencèrent par produire des effets désastreux. En effet, au cours de la seconde fermentation, le champagne requiert des bouteilles capables, une fois fermées, de résister à une augmentation de la pression. Or, la pression interne générée par le gaz carbonique dans les bouteilles closes les faisait parfois exploser.

Le savoir-faire des verriers de l'époque n'étant pas suffisamment développé pour produire des bouteilles assez solides, les irrégularités du verre, une pression excessive, un bouchage inadéquat ou les trois facteurs combinés rendaient la fermentation extrêmement délicate. Les bouteilles de champagne avaient si mauvaise réputation que les acheteurs éventuels portaient des masques de protection pour visiter les caves. La moitié d'entre elles éclataient avant de parvenir sur les lieux des agapes auxquelles elles étaient destinées.

De leur côté, les Anglais avaient connu le même problème pour obtenir un verre capable de résister à la pression de leurs vins mousseux. Toutefois, au début du XVII^{ème} siècle, l'industrie du verre avait fait d'énormes progrès, sous l'impulsion notamment de l'amiral Robert Mansell. Celui-ci s'inquiétait de la destruction des forêts et de l'épuisement des ressources en bois, essentiellement dus au chauffage des habitations et, accessoirement, aux besoins de l'industrie du verre.

Soucieux pour l'avenir de la construction navale, il s'en ouvrit au roi Jacques I^{er}, le persuadant de promulguer un décret interdisant aux souffleurs de verre d'alimenter leurs fours

avec du bois. C'est ainsi que de nouveaux matériaux de combustion furent développés, grâce auxquels les fours atteignirent des températures si élevées que la structure interne du verre en fût modifiée. On obtint alors des bouteilles d'une teinte plus sombre, mais beaucoup plus solides, idéales pour le champagne.

Dom Pérignon, réputé pour la finesse de son nez et de son palais, inventa également l'art de l'assemblage, qui reste l'essence même de la fabrication du champagne aujourd'hui. L'assemblage consiste à mélanger des vins issus de cépages, de terroirs et d'années différents pour obtenir un produit d'une qualité supérieure à celle de chacune de ses composantes. Même aveugle, à la fin de sa vie, on prétend que dom Pérignon était capable d'identifier les cépages et les terroirs dont était issu un vin. Il développa aussi de nouvelles techniques pour obtenir un jus clair à partir de raisins noirs et améliora la clarification pour créer le vin le plus limpide jamais produit à l'époque.

En 1715, après quarante-sept ans de bons et loyaux services, le « père du champagne » mourrait. Un peu plus d'une décennie plus tard, le roi Louis XV, arrière petit-fils et successeur de Louis XIV, reconnaissait l'importance de l'industrie du vin pour le pays, promulgua en 1728 un décret accordant à la ville de Reims l'exclusivité de la commercialisation du champagne.

En 1729, Nicolas Ruinart fonda la première Maison de champagne et en 1743, Claude Moët créa ce qui est devenu le plus grand producteur de champagne aujourd'hui, la maison Moët & Chandon. Les principes de base établis par dom Pérignon sont encore utilisés pour la fabrication du champagne et des vins mousseux partout dans le monde ; il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'une monumentale statue du moine génial trône au siège de Moët & Chandon (Fig. 1.1).

En 1936, la firme a rendu hommage à cet homme d'exception en lançant la marque prestigieuse qui porte son nom.

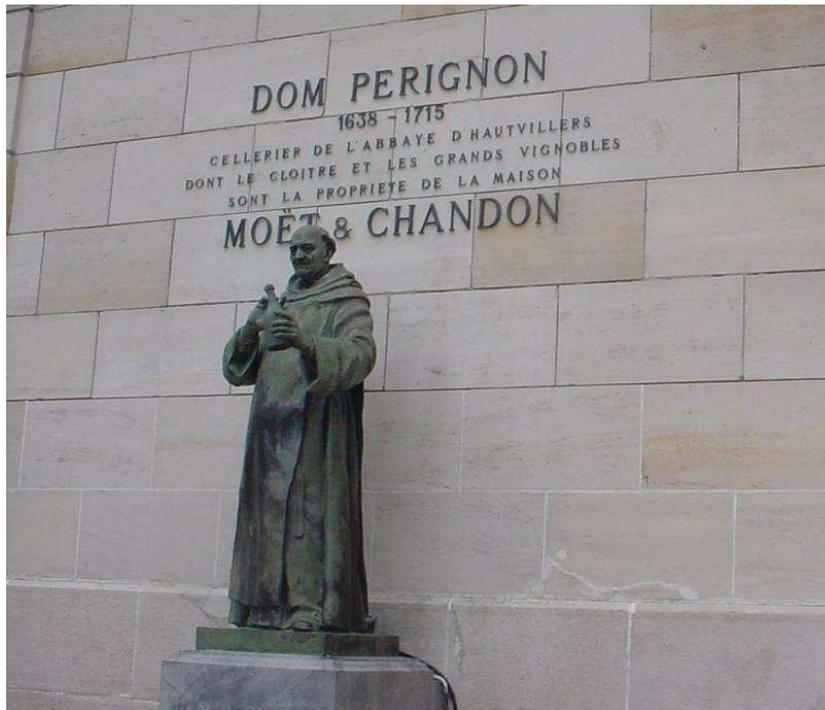


Figure 1.1 : Statue de dom Pierre Pérignon devant le siège de Moët et Chandon

Le vignoble de champagne a été le premier à recevoir l'Appellation d'Origine en 1908. Avec plus de 90 % du vignoble sur le territoire de la région Champagne-Ardenne, ses alentours seront définitifs en 1927, pour s'étendre sur 35 000 hectares, divisés en 260 000 parcelles, sur la Marne, l'Aube et la Haute-Marne.

1.2 Elaboration et composition chimique du champagne

1.2.1 Elaboration du champagne

La technique de production actuelle du champagne n'est pas si différente de la méthode empirique mise au point à la fin du XVII^{ème} siècle. Elle est connue sous le nom de *méthode champenoise*, également utilisée en dehors du terroir de Champagne ; les vins produits de cette manière sont alors labellisés *méthode traditionnelle*. De plus, cette technique est aussi utilisée par beaucoup de fabricants de vins mousseux américains et australiens.

La méthode champenoise comporte plusieurs étapes que nous résumons ci-après.

Le champagne est un vin blanc obtenu à partir de l'assemblage de trois cépages :

- deux cépages noirs (le Pinot noir et le Pinot meunier)
- un cépage blanc (le Chardonnay)

Au cours de l'élaboration d'un champagne, les moûts subissent une première **fermentation alcoolique** en cuve par des levures, puis une **fermentation malolactique** où les bactéries transforment l'acide malique en acide lactique. Les vins plats obtenus sont alors dits « tranquilles ».

L'assemblage, qui vient ensuite, est une étape essentielle qui diffère d'une maison de champagne à une autre. Cette étape minutieuse permet à chaque maison de champagne de retrouver les caractéristiques d'un vin d'une année sur l'autre. L'assemblage s'effectue dans des proportions qui dépendent de la qualité de la cuvée, de l'année, de la saveur et du style du produit final souhaité. Il est réalisé à partir de vins d'un même cru ou de crus différents, mais aussi de vins provenant de récoltes des années antérieures ; ces derniers sont appelés vins de réserve. Pour les champagnes millésimés, lorsque l'année est jugée exceptionnelle par la profession, seuls les vins de l'année sont assemblés.

Le vin de base est obtenu après filtration de l'assemblage réalisé et stabilisé au froid. Ce vin, qui est toujours plat, est tiré, puis mis en bouteille avant d'y ajouter de la liqueur de tirage, composée de saccharose dissout dans le vin de base, de levures sélectionnées et d'adjuvants de remuage.

Les bouteilles sont alors bouchées hermétiquement par un opercule, qu'on appelle bidule, et par une capsule. Les bouteilles sont ensuite stockées en cave où **la prise de mousse** peut

commencer. Il s'agit là d'une deuxième fermentation alcoolique qui a lieu en bouteille et donne au vin son caractère effervescent. Cette étape dure environ cinq à six semaines.

Après consommation des sucres, les levures entrent dans une phase d'autodestruction, l'autolyse, période appelée **vieillissement sur lies**. Celle-ci a lieu en cave et est réglémentée. Elle doit durer quinze mois au minimum pour les champagnes sans année et trois ans au minimum pour les champagnes millésimés. C'est pendant cette période que le champagne acquiert ses caractéristiques organoleptiques, c'est-à-dire ses propriétés pouvant être appréciées par les sens humains.

Une fois le vieillissement en cave terminé, les bouteilles sont remuées pour faire descendre le dépôt de levures mortes dans le goulot.

Le col de la bouteille est ensuite trempé dans un bain de glycol réfrigéré, grâce auquel se forme un glaçon qui emprisonne les levures. Les bouteilles sont alors redressées puis décapsulées : c'est **le dégorgement**. Le bouchon de glace est violemment expulsé de la bouteille sous l'effet de la pression, d'environ 6 atmosphères à 12°C (température moyenne d'une cave), qui règne dans l'espace de tête, le col de la bouteille.

Une liqueur d'expédition est ajoutée dans les bouteilles pour compenser la perte de volume occasionnée lors du dégorgement. Cette liqueur est constituée de vieux champagnes, d'antioxydants (essentiellement du SO₂) et de saccharose, dont la quantité varie selon le type de champagne que l'on souhaite obtenir (doux, brut, sec, demi-sec). Cette étape fait partie des dernières de l'élaboration du champagne et est appelée **le dosage**.

Pour terminer, les bouteilles sont fermées avec un bouchon de liège puis muselées, et enfin, séjournent encore de un à trois mois en cave avant d'être habillées puis commercialisées. La pression qui règne dans l'espace de tête des bouteilles se stabilise alors de nouveau très rapidement autour de 6 atmosphères.

Ainsi peuvent être résumées les étapes de l'élaboration du champagne et on pourra se référer à l'article détaillé de B. Duteurtre [19] pour avoir plus de précisions sur ce sujet.

- Quelle est la composition chimique du vin de champagne ?
Qu'est-ce qui le différencie d'un autre vin au niveau de la chimie ?

1.2.2 Composition chimique et nutritionnelle du champagne

Aux yeux d'un chimiste, le champagne peut être considéré comme une solution hydro-alcoolique complexe, acide (pH ~ 3) et de force ionique 0,02 mol/L [16]. La composition fine d'un champagne varie d'un terroir et d'une année à l'autre, mais varie également au cours de l'étape du vieillissement sur lies. Pendant cette période, le champagne subit des transformations chimiques clairement apparentes (Tab. 1.1).

Composés	vin de base	champagne
Fortes concentrations		
éthanol	≈ 11.3 %	≈ 12.5 %
glycérol	≈ 5 g/L	<i>idem</i>
acide tartrique	≈ 2.5 - 4g/L	<i>idem</i>
acide lactique	≈ 4g/L	<i>idem</i>
dioxyde de carbone (CO ₂)	< 1 g/L	10 - 12 g/L
sucres	< 1g/L	10 - 50 g/L (après dosage)
Faibles concentrations		
macromolécules :		
protéines	5 - 50 mg/L	≈ 5 mg/L
polysaccharides	≈ 200 mg/L	> 200 mg/L
polyphénols	≈ 100 mg/L	<i>idem</i>
acides aminés	0.8 - 2 mg/L	<i>idem</i>
volatils (lactate d'éthyle, butanediol, etc.)	≈ 700 mg/L	<i>idem</i>
lipides	≈ 10 mg/L	<i>idem</i>
ions minéraux :		
K ⁺	200 - 450 mg/L	<i>idem</i>
Ca ²⁺	60 - 120 mg/L	<i>idem</i>
Mg ²⁺	50 - 90 mg/L	<i>idem</i>
SO ₄ ²⁻	≈ 200 mg/L	<i>idem</i>
Cl ⁻	≈ 10 mg/L	<i>idem</i>

Tableau 1.1 : Composition chimique et nutritionnelle moyenne du vin de base et du champagne, d'après Dussaud [20]

Les compositions chimiques moyennes du champagne et du vin de base sont présentées dans le tableau 1.1. Le champagne diffère essentiellement de son vin de base par sa teneur en alcool légèrement plus importante (+1,2% liée à la deuxième fermentation alcoolique en bouteille), sa teneur souvent plus faible en protéines, sa teneur en sucres (glucose et fructose issus de la dégradation du saccharose) et, bien sûr, son contenu en dioxyde de carbone.

- Quelles sont les propriétés du CO_2 dans une solution hydro-alcoolique et ses interactions avec le champagne ?

1.3 Propriétés physicochimiques du CO₂ en solution hydro-alcoolique

C'est la désorption progressive du gaz carbonique dissous dans le champagne qui est responsable de la formation des bulles de champagne. Attardons-nous un moment sur les propriétés physico-chimiques en solution hydro-alcoolique du dioxyde de carbone, gaz vecteur du phénomène d'effervescence des vins de Champagne.

1.3.1 Structure et réactivité du CO₂

Comme nous l'avons vu ci-dessus, le dioxyde de carbone du champagne est issu de la deuxième fermentation alcoolique ou prise de mousse. C'est, comme l'éthanol, un produit de la dégradation des sucres par les levures. L'apparition du CO₂ dans le vin obéit au bilan suivant découvert par Louis Pasteur :



En respectant la stœchiométrie de l'équation précédente, on montre qu'un tirage à 24 grammes de sucre par litre de vin produit en théorie 11,7 grammes de CO₂ par litre de vin. En prenant une masse molaire de 44 g/mol et un volume molaire de 24 L/mol, c'est presque 5 l de CO₂ que renferme une bouteille de 75 cl de champagne dans les conditions ambiantes de température et de pression.

De par sa structure linéaire, le CO₂ ne possède pas de moment dipolaire permanent. Toutefois, par résonance électronique, ses formes mésomères limites, qui existent à l'état statique sans apport énergétique, apparaissent comme des entités zwitterioniques : elles possèdent une charge positive sur un atome d'oxygène et une charge négative sur l'autre atome d'oxygène (Fig. 1.2). Ces formes expliquent la grande solubilité du CO₂ dans les solvants polaires comme l'eau et l'alcool.

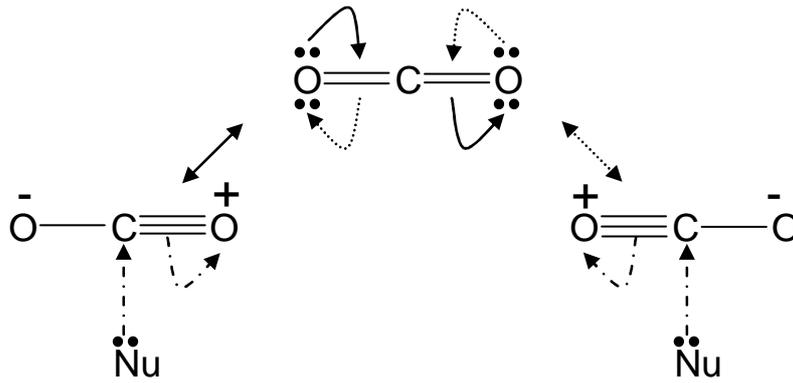


Figure 1.2 : Formes mésomères limites du CO₂ (Nu est un composé nucléophile)

1.3.2 Saturation et sursaturation

a) Saturation

Lorsqu'une substance chimique i est à l'équilibre de part et d'autre d'une interface gaz/liquide, tel le CO₂ dans un verre de champagne, sa concentration dans le liquide vérifie **la loi de Henry** :

$$c_i = k_H \cdot P_i$$

Où k_H (kg.m⁻³.atm⁻¹) est **la constante de Henry** de la substance i dans le liquide en fonction de la pression qui s'exerce sur ce liquide.

La constante de Henry k_H dépend aussi de la température (Tab. 1.2). Pour le CO₂, elle a été exprimée par une loi de Van't Hoff à partir des travaux d'Agabaliantz [21]. D'après ces travaux consécutifs, la concentration en CO₂ dissous dans le champagne augmente quand la température diminue.

La constante de Henry est donc constante à une pression donnée et, dans le cas du champagne, elle dépend de la température de la façon suivante [22] :

$$k_H(T) = k_{298K} \exp\left[-\frac{\Delta H_{diss}}{\mathfrak{R}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

Où ΔH_{diss} est l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans le champagne et k_{298K} est la constante de Henry à 298 K.

Température (°C)	Constante de Henry H_e (atm.m ³ .kg ⁻¹)	Constante de Henry k_H (kg.m ⁻³ .atm ⁻¹)
1	0,34	2,94
2	0,35	2,86
3	0,36	2,78
4	0,37	2,70
5	0,39	2,56
6	0,41	2,44
7	0,43	2,33
8	0,45	2,22
9	0,46	2,17
10	0,48	2,08
11	0,50	2,00
12	0,52	1,92
13	0,54	1,85
14	0,56	1,67
15	0,58	1,72
16	0,60	1,67
17	0,63	1,59
18	0,65	1,54
19	0,68	1,47
20	0,69	1,45
21	0,71	1,41
22	0,75	1,33
23	0,78	1,28
24	0,80	1,25
25	0,83	1,20

**Tableau 1.2 : Valeurs de la constante de Henry en fonction de la température ;
d'après Agabaliantz [21]**

Quand la substance chimique i vérifie la loi de Henry, on dit alors que le liquide est *saturé* vis-à-vis de cette substance. Le terme de saturation signifie alors que l'équilibre est atteint puisqu'aucun iota de plus de la substance chimique i ne peut être dissout dans le liquide.

Dans le cas du champagne, lorsqu'on débouche la bouteille, la pression dans la bouteille change et l'état d'équilibre n'est plus le même.

b) Sursaturation

Lorsque la concentration c en une substance chimique i dans un liquide est supérieure à ce qui est prévu par la loi de Henry (*i.e.*, $c > c_i = k_H P_i$), le liquide est dit *sursaturé* vis-à-vis de cette substance.

Pour quantifier cette situation « hors équilibre » qu'est la sursaturation, on définit le coefficient de sursaturation S_i comme l'excès relatif de concentration dans un liquide en une substance i par rapport à une concentration de référence, notée c_0 , qui est choisie comme la concentration d'équilibre de cette substance sous une pression partielle égale à la pression qui règne dans le liquide P_L , soit :

$$c_0 = k_H \cdot P_L$$

On peut alors écrire le coefficient de sursaturation S_i sous la forme suivante :

$$S_i = \frac{c - c_0}{c_0} = \frac{c}{c_0} - 1$$

Lorsqu'un liquide est sursaturé vis-à-vis d'une substance chimique i , $S_i > 0$. Le liquide doit alors évacuer une partie de son contenu en cette substance chimique pour retrouver un nouvel état d'équilibre qui vérifie la loi de Henry.

1.3.3 Sursaturation du champagne en CO₂

Comparativement à l'abondance de dioxyde de carbone dans l'air, le champagne est une solution sursaturée en CO₂. En appliquant la relation empirique d'Agabalianz pour la

concentration du CO₂ dans le champagne à 20°C, on trouve une concentration d'équilibre c_0 d'environ 1,5 g/l.

Après ouverture de la bouteille, le coefficient de sursaturation en CO₂ du champagne vaut :

$$S_{CO_2} = \frac{c}{c_0} - 1 \approx 5$$

Le champagne est donc largement sursaturé en CO₂ et si on ramène au volume de 10 centilitres d'une flûte de champagne, c'est environ 0,7 litre de CO₂ qui doit dégazer pour retrouver un autre état d'équilibre.

- Comment les molécules de CO₂ dissous vont-elles alors dégazer d'une flûte ?

Immédiatement après débouchage de la bouteille, la majeure partie du CO₂ qui se trouve dans le col de la bouteille à une pression de presque 6 atmosphères va s'échapper, se diffuser par le goulot.

Ensuite, en versant le champagne dans la flûte, une mousse abondante se forme par piégeage du CO₂ dans le liquide versé, c'est l'effervescence. A la retombée de ce phénomène transitoire, les bulles vont prendre le relais et le reste du CO₂ en excès va diffuser par la surface liquide/air. Le plus souvent, les bulles sont générées par des fibres de cellulose déposées sur les parois du verre lors de l'essuyage avec un linge de vaisselle. Elles sont aussi générées par des microcristaux présents dans le vin mais en aucun cas elles peuvent être générées spontanément dans le champagne, tant la barrière d'énergie est grande pour que cela se produise. Aussi grande soit la sursaturation du champagne en CO₂, elle n'est pas assez élevée pour que la nucléation spontanée existe.

On sait alors que, grâce à la coexistence d'anfractuosités et de sursaturation en CO₂, les bulles de champagne sont générées. Egalement, on sait que la nucléation des bulles s'arrête lorsque la **sursaturation critique** $S_c \approx 0,1$ est atteinte [11]. A ce moment-là, seule la diffusion du CO₂ par la surface libre existe, et lorsque $S = -1$ ($c = 0$), la diffusion s'arrête complètement, l'équilibre avec la concentration dans l'atmosphère est atteint.

1.4 Manifestations physiques du processus de diffusion du CO₂ dans le champagne et dans les boissons effervescentes

L'étude du dégazage du CO₂ dans le champagne a été initiée par Gérard Liger-Belair dans ses travaux de thèse [23]. Il avait alors posé les jalons des processus physico-chimiques à l'origine de l'effervescence à partir d'observations faites sur des clichés photographiques détaillant les bulles de champagne et leur évolution.

A partir d'autres travaux sur les bulles, il a établi des théories sur leur formation dans le champagne, puis très rapidement il s'est intéressé avec Cédric Voisin aux conditions favorables à leur formation [10, 11, 22, 24-27]. A l'aide d'une caméra ultra-rapide, ils ont défini les paramètres propices à cette formation, puis l'évolution de la taille d'une bulle et l'évolution de sa vitesse lorsqu'elle remonte vers la surface, et enfin la fréquence à laquelle se forment les bulles.

Durant ces travaux, il a aussi été mis en évidence que la proportion de CO₂ dégazé par la seule contribution des bulles représente, de façon quasiment constante sur 30 min, environ 20 % du volume total de CO₂ dégazé par la flûte, le reste étant dégazé par diffusion à la surface libre du champagne [28].

Par la suite, Liger-Belair a réalisé des travaux sur le devenir des bulles à la surface libre : leur forme, leur rassemblement en nid d'abeilles et le détail de leur éclatement [17, 22, 28]. Liger-Belair avait alors noté que, dans leur description, les instants qui suivent l'ouverture du film de la bulle (éclatement), s'apparentent aux instants qui suivent la chute d'une goutte dans un liquide [29].

L'étude des phénomènes qui se produisent dans un verre de champagne a été ensuite complétée avec d'autres travaux effectués par tomographie laser sur l'observation et la compréhension des mouvements de convection engendrés dans le champagne par la remontée des bulles à la surface [12, 13, 30-32].

Dans les plus récents travaux, des mesures ont été menées sur le suivi temporel de la perte de masse par micro-pesée d'une flûte remplie de champagne [33, 34]. Le suivi de la perte de masse a été réalisé dès le versement du champagne dans le verre et il a été observé que l'effervescence des premiers instants engendre une perte de masse importante et un dégazage en conséquence. Les mesures réalisées dans cette étude concernant l'effet de la température du vin sur le flux de dégazage du CO₂ ont été comparées aux calculs à partir de la théorie des

bulles. Pour ce faire, l'équipe a recouru à une loi de variation de la viscosité du champagne qui avait été établie sous forme de loi de type Arrhenius dans la plage de température expérimentée, à l'aide de mesures complémentaires avec viscosimètre. Les résultats obtenus étaient en bon accord, aux erreurs de mesures près, avec ce que la théorie des bulles prévoit.

Néanmoins, il reste certaines études à réaliser pour que l'étude du dégazage du CO₂ d'une flûte soit complète. En particulier, il faut pouvoir observer et détailler ce qui se passe à la sortie du verre pour appréhender le problème de diffusion dans sa globalité et comprendre les mécanismes d'échange de l'espace de tête du verre avec son environnement proche direct, dans les conditions qui sont celles d'une dégustation de champagne. Ceci passe alors par un dosage précis du CO₂ que seule la spectrométrie laser infrarouge d'absorption directe permet de réaliser de façon fiable et directe.

Nous avons alors adapté ici cette technique expérimentale à l'étude de la diffusion du CO₂ d'une flûte de champagne en particulier et d'un verre de boisson gazeuse en général.

Nous avons développé un instrument adapté à la mesure en concentration du CO₂ libéré à la sortie d'une flûte remplie de champagne et d'autres boissons gazeuses dans différentes conditions expérimentales.

Cet instrument a alors été testé, validé et enfin utilisé pour mesurer la concentration en CO₂ dégazé à la sortie d'une flûte. Les mesures ont été réalisées avec du champagne bien sûr, mais aussi avec d'autres boissons gazeuses afin de mieux cerner les paramètres impliqués dans le processus physique de diffusion du CO₂ à la sortie d'un verre de champagne.

En parallèle, la théorie à l'origine de la diffusion du CO₂ par la surface libre a été abordée à partir de la théorie de la diffusion par convection massique. Cette modélisation a pour finalité de mieux identifier dans un premier temps les paramètres impliqués dans ce processus physique et développer les voies de recherche qui permettent d'appréhender le problème dans sa globalité.

D'autre part, il est intéressant de s'engager dans la compréhension du rôle de la convection engendrée par les bulles de CO₂ au niveau des mécanismes de la libération des arômes d'un vin de champagne.

En s'appuyant sur les modèles présentés dans la littérature existante sur cet autre processus physique, quelques éléments et voies de recherche sont discutés pour déterminer la corrélation entre le processus de diffusion du CO₂ et la libération des arômes du champagne.

Deuxième partie

2 Mise en place d'un spectromètre infrarouge à diode laser

Dans cette partie, nous allons présenter le développement du spectromètre infrarouge, son adaptation en longueur d'onde et en configuration à l'étude de la libération du CO₂ au-dessus d'un verre de champagne. Puis nous détaillerons les tests réalisés sur le spectromètre pour mettre en place un protocole général. Ce protocole sera utilisé par la suite pour mener l'étude d'influence de la température, puis de la concentration initiale en CO₂ dissous dans le liquide sur la diffusion du CO₂ hors d'une flûte de champagne.

2.1 Spectromètre infrarouge à diode laser

2.1.1 Spectrométrie d'absorption directe

La spectrométrie est une méthode d'analyse de contenus très utilisée en recherche et en industrie servant notamment à détecter des gaz. Le principe de la détection des gaz par spectrométrie repose sur le phénomène d'absorption partielle d'une radiation lumineuse par une couche de gaz, l'échantillon à analyser. L'intensité lumineuse transmise après traversée de l'échantillon peut alors s'exprimer en fonction de l'intensité lumineuse incidente, c'est **la loi de Beer-Lambert** :

$$I(\sigma, L) = I_0(\sigma) \exp(-\alpha LC)$$

L'intensité mesurée après traversée de l'échantillon suit une loi non-linéaire, fonction inverse exponentielle de trois paramètres :

- **α , le coefficient d'absorption**, lié à la nature de l'échantillon et aux conditions de pression et température, en cm⁻¹ ;
- **L , la longueur du trajet optique**, en cm ;
- **C , la concentration de l'espèce absorbante**, en % ;

A partir de la loi de Beer-Lambert, on exprime **la transmittance** $T_e(\sigma, L)$ qui est le rapport de **l'intensité mesurée après traversée de l'échantillon** $I(\sigma, L)$ sur **l'intensité incidente** $I_0(\sigma)$:

$$T_e(\sigma, L) = \frac{I(\sigma, L)}{I_0(\sigma)} = \exp(-\alpha LC)$$

L'absorption $A(\sigma, L)$, que nous utilisons par la suite, est exprimée en pourcent. Elle est obtenue en faisant la différence $1 - T_e(\sigma, L)$, multipliée par cent, soit :

$$A(\sigma, L) = 100 \times [1 - \exp(-\alpha LC)]$$

Les unités employées pour les paramètres de la loi de Beer-Lambert ci-dessus sont celles utilisées en spectroscopie moléculaire. Elles sont adaptées, pour plus de commodité, aux dimensions rencontrées habituellement en expérimentation.

Ainsi, **la longueur d'onde** λ qui caractérise l'aspect ondulatoire de la lumière est exprimée en micromètres (μm). **La pulsation** ω de la lumière, fonction de λ , s'écrit :

$$\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$$

En spectroscopie moléculaire, à la longueur d'onde, on préfère **le nombre d'onde** σ exprimé en cm^{-1} :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

On peut alors redéfinir, à partir du nombre d'onde, **la fréquence** ν :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\sigma$$

Et, selon le principe de Bohr, l'énergie d'un photon E_ν :

$$E_\nu = h\nu = hc\sigma$$

L'utilisation du nombre d'onde permet de passer directement à la fréquence et à l'énergie d'un photon. Le comportement similaire de ces trois paramètres procure un repère plus aisé : quand le nombre d'onde augmente, la fréquence et l'énergie du photon augmentent aussi, et inversement.

Le phénomène d'absorption de la radiation lumineuse, utilisé en spectrométrie, correspond à l'énergie des photons émis par une source de rayonnement, transférée aux électrons des molécules de la couche de gaz, qui transitent d'un niveau (ou état) d'énergie E_i à un niveau d'énergie E_j supérieur (Fig. 2.1). Les électrons se retrouvent alors temporairement dans un état excité avant de retrouver leur état initial avant qu'ait eu lieu l'absorption de l'énergie.

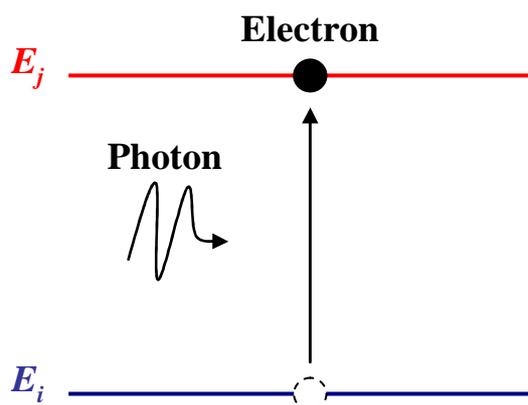


Figure 2.1 : Transition électronique d'un niveau E_i à un niveau E_j par absorption de l'énergie d'un photon

Au niveau de la molécule, le passage d'un état à un autre correspond, en échelle croissante d'énergie, à des mouvements de rotation, des mouvements de vibration et des ionisations (arrachages d'électrons). En combinant des mouvements de rotation et de vibration, on peut aussi atteindre un niveau ou état d'énergie.

Ces états d'énergie sont appelés *états propres* ou *modes propres* de la molécule car ils sont intrinsèques à celle-ci (Fig. 2.2). Ils sont atteints seulement pour des valeurs d'énergie

précises et donc des fréquences précises, appelées *fréquences propres* pour les même raisons que précédemment.

Les fréquences propres d'une molécule sont rattachées à ses états propres et sont déterminées par calculs de mécanique quantique. Pour la molécule de CO₂, il existe 3 modes propres de vibration dont un est dégénéré (Fig. 2.2). En effet, le mode de déformation de la molécule a deux configurations différentes qui ont la même fréquence et la même énergie.

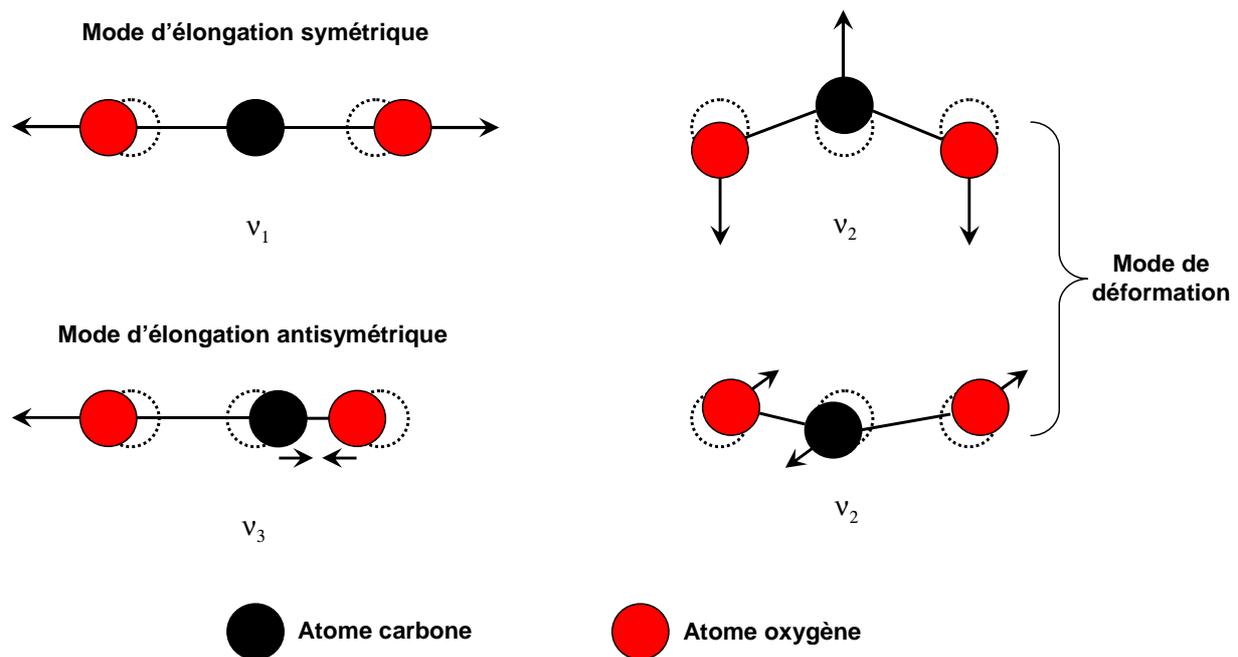


Figure 2.2 : Mouvements de vibration de la molécule de CO₂, appelés *modes propres*, base pour les calculs de détermination des niveaux d'énergie

Aux longueurs d'ondes correspondant aux fréquences propres déterminées, les molécules absorbent tout ou partie de l'énergie du rayonnement que l'on mesure expérimentalement par spectrométrie.

Le spectromètre se compose schématiquement de trois parties (Fig. 2.3) :

- une source émettant une radiation lumineuse de **nombre d'onde σ** , en cm⁻¹ ;
- un échantillon de gaz à analyser ;
- un détecteur pour mesurer l'intensité lumineuse absorbée ;

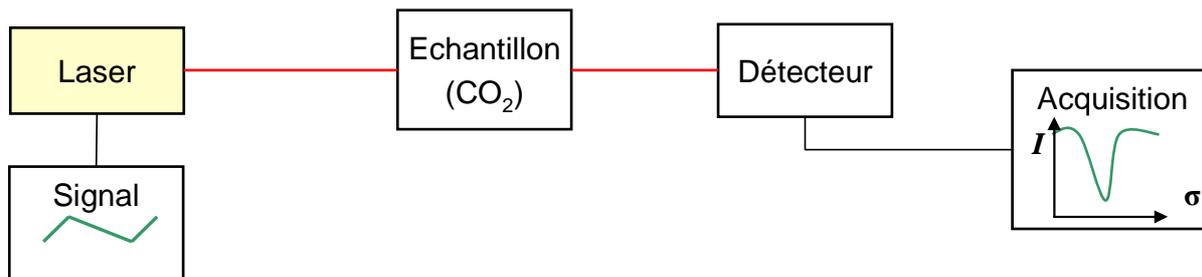


Figure 2.3 : Schéma de principe d'un spectromètre laser d'absorption directe

Au niveau du spectromètre, l'absorption se traduit sur le détecteur par un signal, appelé *raie d'absorption*, à l'une des fréquences ou combinaisons de fréquences propres de la molécule étudiée (Fig. 2.4).

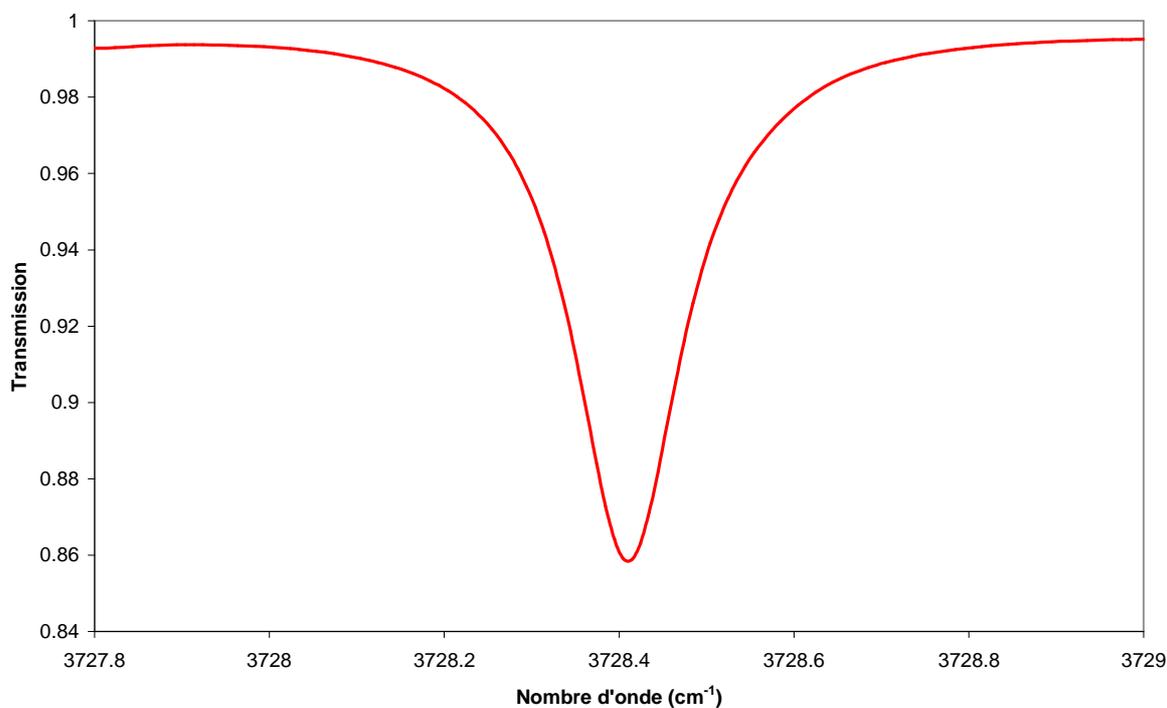


Figure 2.4 : Exemple de raie d'absorption de CO₂ à 293 K et sous 1 atm pour le mode rotation-vibration $\nu_1 + \nu_3$

Historiquement, le terme de raie vient des premières observations de spectres visibles à l'aide de spectroscopes, dans lesquels les raies observées étaient les images de la fente d'entrée, formées à différentes longueurs d'onde. De nos jours, ce genre d'expérience sur les raies ne se fait plus qu'en travaux pratiques d'optique pour observer le doublet de raies du sodium.

Le terme de raie a été conservé alors que ce qui est observé dans la grande majorité des expérimentations est un signal de transmission et n'a plus grand chose en commun avec l'appellation d'origine.

Une raie d'absorption a plusieurs caractéristiques. Elle est centrée en σ_0 (ν_0) et a une étendue sur un domaine spectral autour de ce nombre d'onde (ou cette fréquence) qu'on appelle **élargissement spectral** $\Delta\sigma$ ($\Delta\nu$). Nous allons décrire dans ce qui suit les phénomènes et paramètres qui influencent cet élargissement.

2.1.2 Profil de raie

Les conditions de température et de pression avec lesquelles les mesures sont effectuées ont des effets identifiables sur le profil des raies d'absorption. Ces effets se caractérisent par des élargissements que nous décrivons ci-après.

a) **Largeur naturelle**

De façon naturelle, une raie d'absorption n'est jamais infiniment étroite. Conformément aux principes fondamentaux de la mécanique quantique, une transition n'est jamais purement monochromatique. En effet, le temps et l'énergie sont liés par l'incertitude d'Heisenberg :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

Cette incertitude est responsable de la première contribution au profil de raie, la largeur naturelle. Δt est connue comme **la durée de vie moyenne de la molécule dans l'état E_j** . Cette durée, souvent notée τ , est limitée par l'émission spontanée. Elle peut être définie à partir du **coefficient d'Einstein A_{21}** décrivant la probabilité de l'émission spontanée comme :

$$\tau = \frac{1}{A_{21}}$$

L'énergie de la transition est connue (selon le principe de Bohr) :

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

Ainsi, la largeur en fréquence de la raie s'écrit :

$$\Delta\nu \geq \frac{\hbar \cdot A_{21}}{h} \mapsto \Delta\nu \geq \frac{A_{21}}{2\pi}$$

Comme le coefficient d'Einstein A_{21} dépend de ν^3 , les durées de vie radiatives sont de l'ordre de la picoseconde dans l'infrarouge. La largeur naturelle reste alors inférieure au MHz et, de ce fait, elle n'est pas observée car elle est plus faible que les autres élargissements.

b) Elargissement Doppler

Lorsque les molécules d'un gaz se déplacent vers le détecteur à une vitesse V , suivant l'axe de propagation du faisceau laser, la fréquence ν de la transition observée est reliée à la fréquence ν_0 de la transition de la molécule stationnaire par :

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{V}{c} \right)$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Si l'on considère que le gaz est dans un état d'équilibre thermodynamique, les vitesses des molécules sont dispersées et distribuées selon la statistique de Maxwell-Boltzmann.

Dans ces conditions, la **demi-largeur à demi-hauteur** de la raie γ_D (ou *half width at half maximum HWHM*) se note (en cm^{-1}) :

$$\gamma_D = \sigma_{ij} \sqrt{2 \ln(2) \cdot \frac{k_B T}{m c^2}}$$

Où m est la masse de la molécule et k_B est la constante de Boltzmann.

La largeur de la raie est alors d'autant plus grande que la température est élevée. Cet élargissement est inhomogène car les molécules d'un gaz n'ont pas toutes le même comportement. L'élargissement Doppler conduit à un profil de raie de type gaussien avec pour largeur à mi-hauteur $2 \gamma_D$, tel que :

$$\Phi_D(\sigma - \sigma_{ij}) = \frac{1}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \exp \left[-\ln(2) \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_{ij}}{\gamma_D} \right)^2 \right]$$

c) Elargissement collisionnel

Lorsqu'on augmente la pression, les collisions qui se produisent entre les molécules de gaz ont un effet non-négligeable. L'interaction entre les molécules se traduit par une modification de leurs niveaux d'énergie et un élargissement de la raie. La demi-largeur à mi-hauteur, qu'on note ici γ_L , est déterminée en séparant les contributions d'élargissement par espèces moléculaires en interactions. On considère que le γ_L total est la somme des contributions des différentes espèces à leur pression partielle p_i :

$$\gamma_L = \sum_i \gamma_i \cdot p_i$$

Où γ est exprimé en $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$.

Le γ_L total est ainsi composé d'une contribution due aux chocs entre les molécules de l'espèce étudiée, l'auto-élargissement notée γ_L^{self} , et d'une contribution due aux autres molécules qui sont, dans le cas d'étude en atmosphère ouverte, les molécules constituantes de l'air, notée γ_L^{air} :

$$\gamma_L(T, p) = \gamma_L^{self}(T) \cdot p + \gamma_L^{air}(T) \cdot p_{air}$$

Dans ce cas, la raie d'absorption a un profil de Lorentz (Fig. 2.5) :

$$\Phi_L(\sigma - \sigma_{ij}) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_L}{(\sigma - \sigma_{ij} - \delta_L)^2 + \gamma_L^2}$$

Où δ_L traduit le déplacement de la position de la raie sous l'effet du voisinage des particules.

De plus, au sommet de la lorentzienne, on a :

$$\Phi_L = \frac{1}{\pi\gamma_L}$$

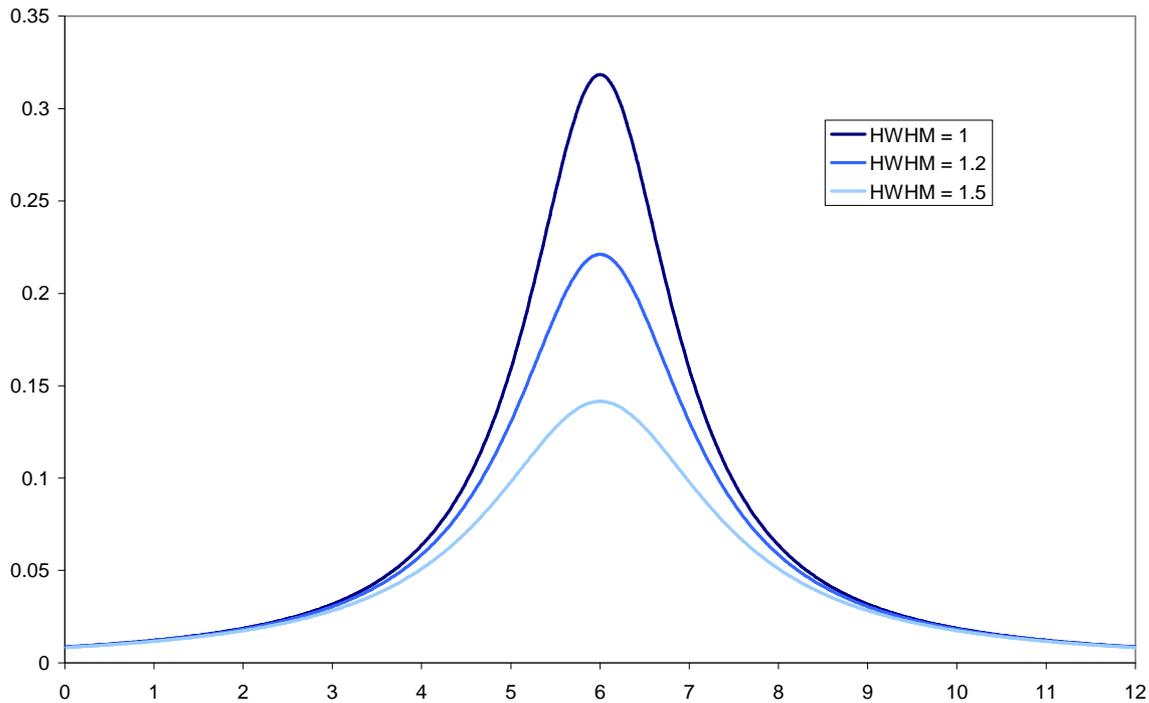


Figure 2.5 : Profil de Lorentz centré en $\sigma = 6$ avec différents γ_L

A pression constante, plus la concentration de la molécule diminue, plus faible est le maximum d'absorption et plus large sera la raie. C'est ce que montre la forme mathématique du profil de Lorentz (Fig. 2.5).

Le profil de Lorentz servira à modéliser les raies d'absorption du CO_2 diffusant au-dessus d'un verre de champagne car il correspond aux conditions rencontrées : à pression et température atmosphériques, les collisions entre molécules sont fortes et ont un caractère dominant sur les autres causes d'élargissement.

Basé sur le schéma de principe précédent (Fig. 2.3), le spectromètre peut alors avoir une multitude de configurations et de formes selon les molécules, les conditions et les problèmes étudiés.

Dans le cas des études en laboratoire sur un gaz, la longueur du trajet optique est fixée. Le gaz est généralement injecté dans une cellule et sa concentration est connue via sa pression partielle dans la cellule. Le coefficient d'absorption de la molécule est ensuite déterminé à partir des mesures en conditions différentes de température et pression [1-4, 8, 9, 35-51].

Avant d'aboutir à un spectromètre monté, prêt à fonctionner de façon fiable et autonome, celui-ci est d'abord pensé, conçu, caractérisé et testé en laboratoire avant d'être, soit utilisé

pour des applications, soit emmené en campagnes de mesures sur le terrain [52-63]. Pour certaines applications, comme l'étude de l'atmosphère de planètes du système solaire, il arrive que le spectromètre ait besoin d'un transfert technologique d'un laboratoire à l'industrie pour l'adapter aux missions les plus périlleuses [64-67].

Dans le cas de notre étude appliquée au CO₂ diffusé à la sortie d'une flûte de champagne, la concentration est la grandeur que nous voulons mesurer.

Comme nous l'avons vu, les deux autres paramètres sont connus ou à déterminer. Le coefficient d'absorption de la molécule dépend de la pression et de la température à la longueur d'onde utilisée pour effectuer les mesures.

Quant à la valeur de la longueur du trajet optique, qui est à déterminer pour optimiser l'intensité absorbée et assurer une précision correcte des mesures, elle dépend de l'intensité lumineuse I_0 délivrée par la source, elle-même dépendante de la technologie utilisée.

Il est donc essentiel de choisir une source de rayonnement qui permette de répondre au mieux au cahier des charges de l'instrument souhaité : compact, transportable, assez sensible pour suivre la concentration du CO₂ lors de sa libération d'un verre de champagne et adaptable à différents types de verre d'intérêts pour la mécanique de diffusion du CO₂. Ce choix, détaillé ci-après, porte conséquence sur le reste des éléments du spectromètre, tels que l'optique et les détecteurs, et sur l'adaptation aux contraintes d'application du spectromètre aux études en œnologie.

2.1.3 Choix de la source du spectromètre infrarouge

a) **Spectre d'absorption du CO₂**

Le premier élément sur lequel s'appuie le choix de la source de rayonnement du spectromètre est le spectre d'absorption du CO₂, c'est-à-dire la partie du spectre lumineux où la molécule absorbe partiellement ou totalement la lumière incidente.

D'une façon générale, le spectre lumineux, partie du spectre électromagnétique, se décompose de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par la lumière visible, du rouge au violet (Fig. 2.6).

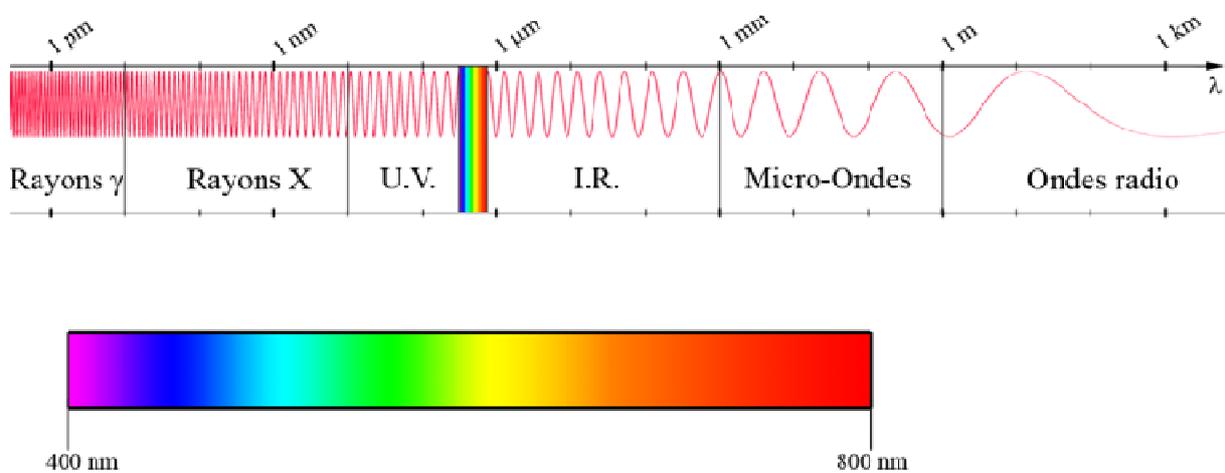


Figure 2.6 : Décomposition du spectre électromagnétique en longueur d'onde, image sous licence Creative Commons

La nature de la molécule étudiée ; c'est-à-dire les atomes qui la composent, la géométrie de la molécule et la nature des liaisons interatomiques, permettent de déterminer la nature du rayonnement pour lequel cette molécule est active, en d'autres termes la partie du spectre où la molécule présente des raies d'absorption.

Composée de deux atomes d'oxygène liés à un atome central de carbone par des liaisons doubles, la molécule de CO₂ est linéaire et symétrique. Elle possède un spectre d'absorption dans l'infrarouge, essentiellement du proche infrarouge au moyen infrarouge.

b) Recouvrement spectral

Dans la zone spectrale où une molécule absorbe, il faut vérifier que d'autres molécules présentes dans l'échantillon ou dans l'atmosphère ambiante ne puissent pas gêner les mesures en absorbant à la même longueur d'onde ou à une longueur d'onde trop proche : on parle alors de *recouvrement de raies* ou *recouvrement spectral*.

Dans le cas de mesures en atmosphère ouverte dans l'infrarouge, la molécule qui présente un spectre intense est la molécule d'eau (H_2O). Présente naturellement en quantité suffisante, cette molécule pourrait gêner les mesures dans les conditions d'une dégustation (Fig. 2.7). Le recouvrement entre les raies spectrales des deux molécules peut être total ou partiel, ce qui engendre une superposition des signaux dont la forme est altérée, voire inexploitable.

Dans notre cas, la présence d' H_2O ne peut pas être éliminée partiellement ou totalement par réaction ou extraction sans que le processus de diffusion du CO_2 en soit perturbé. Nous devons donc choisir un domaine spectral où, soit la raie de CO_2 est isolée, soit la raie d' H_2O recouvre le moins possible sa voisine du CO_2 .

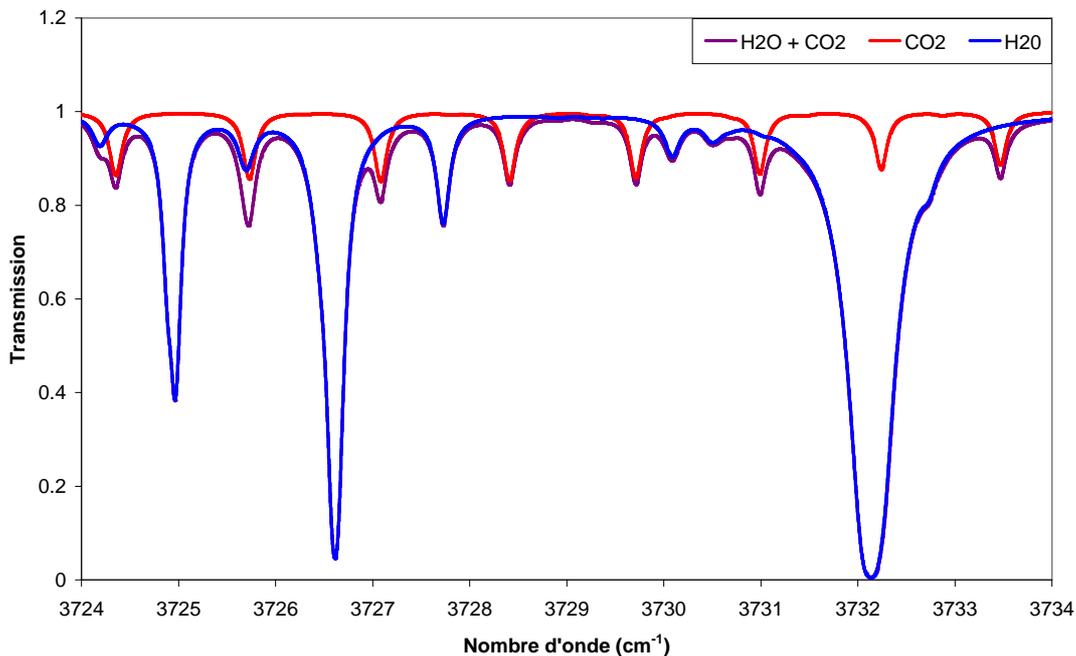


Figure 2.7 : Spectre de CO_2 et H_2O dans l'infrarouge

c) Contraintes liées à la source du spectromètre

L'absorption de l'intensité lumineuse incidente est intrinsèque à la molécule par le coefficient d'absorption. C'est le deuxième élément déterminant le choix de la source de rayonnement et, par conséquent, la longueur d'onde utilisée pour les mesures de concentration.

En effet, pour une même longueur de trajet optique, l'intensité absorbée par une concentration donnée en CO₂ ne va pas être la même pour toutes les raies d'absorption (Fig.2.7). L'absorption de l'intensité lumineuse incidente est liée à l'énergie qu'il faut fournir pour passer la molécule d'un niveau d'excitation à un autre et l'augmentation de l'intensité incidente n'a pas d'effet sur l'absorption mesurée.

De même, d'après le raisonnement précédent et la loi de Beer-Lambert, pour une concentration donnée en CO₂, l'intensité absorbée ne va pas être la même pour toutes les longueurs de trajet optique. De ce fait, il est important d'avoir une idée de l'étendue des valeurs possibles prises par la concentration en CO₂ lors du processus de diffusion au-dessus d'un verre de champagne.

Des mesures de concentration en CO₂ par micro-chromatographie en phase gazeuse (μ GC) ont été réalisées au Laboratoire d'Œnologie et Chimie Appliquée (LOCA). Faiblement résolue en temps, la μ GC permet d'effectuer des mesures de concentration des composés d'un gaz avec une périodicité de 30 s. Prélevés dans l'espace vide au-dessus du verre à la limite du buvant (espace de tête), les composés de l'échantillon de gaz sont séparés par capillarité pour en effectuer l'analyse par conductivité électrique [68].

Les premières mesures effectuées 30 s après le versement du champagne dans le verre montrent un maximum atteignant 30 à 40 % de concentration en CO₂ avant de descendre dans les 10 à 20 % après une deuxième période de 30 s. Ces mesures nous donnent une limite haute, voire surestimée, de la valeur maximale de concentration qui sera mesurée au-dessus du verre. Après diffusion dans l'espace de tête du verre, passé du champagne au gaz, le CO₂ diffuse ensuite vers le milieu ambiant. La concentration du gaz diffusant au niveau du buvant du verre est certainement moins importante ; c'est pourquoi nous prenons par la suite la limite de 10-20 % de concentration comme maximum à mesurer. De plus, la concentration du CO₂ dans l'atmosphère au niveau du sol est de 380 +/- 10 parties par millions en volume (abrégié ppmv ou ppm), soit 0,038 %, en conditions atmosphériques de pression et température.

La source du spectromètre doit permettre de réaliser des mesures sur une échelle allant de 0,038 % à 10-20 % de concentration en CO₂ avec une précision suffisante. Elle doit aussi être adaptée à la contrainte de faible longueur de trajet optique lors du processus de diffusion du gaz au-dessus d'un verre dont le diamètre d'ouverture est de quelques centimètres.

Enfin la mesure de CO₂ se faisant sur une seule raie, cela implique de choisir une source de rayonnement monochromatique, c'est-à-dire qui émet de la lumière idéalement à une seule longueur d'onde.

En résumé, la source du spectromètre infrarouge conçu pour mesurer la concentration en CO₂ au-dessus d'un verre doit répondre aux contraintes suivantes :

- isolation spectrale suffisante de la raie de CO₂ utilisée pour les mesures ;
- valeur optimale du coefficient d'absorption dans la gamme de concentrations en CO₂ de 0,038 % à 10-20 % ;
- trajet optique de quelques centimètres lors du processus de diffusion au-dessus du verre ;
- caractère monochromatique pour un monitoring sur une seule raie ;

d) Diode laser DFB

D'abord, la première contrainte à être écartée est le caractère monochromatique : le type de source qui répond le plus fidèlement à ce critère est **la diode laser de type DFB** ou *distributed feedback* (Fig. 2.8).

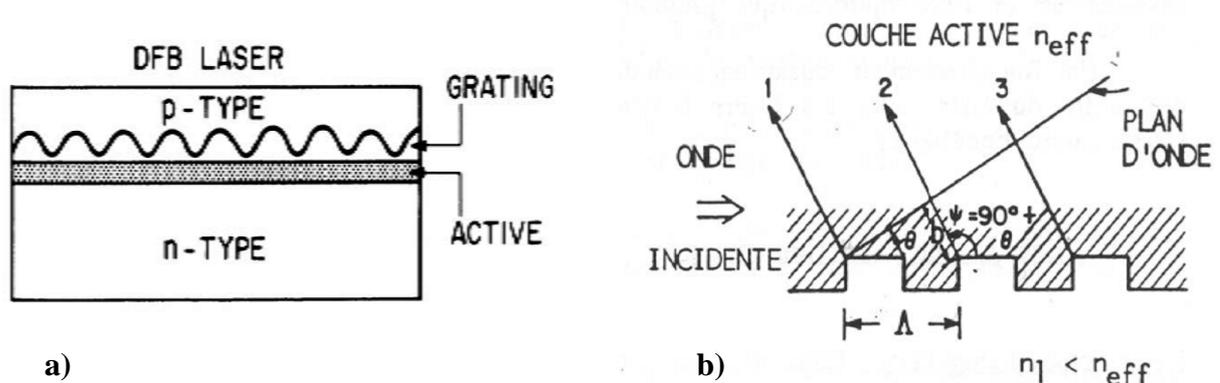


Figure 2.8 : a) Structure d'un laser DFB et b) principe de génération d'onde monochromatique par le réseau de Bragg intégré, d'après [69]

Utilisées dans les télécommunications, les diodes DFB sont constituées d'un élément semi-conducteur, appelé zone active, qui génère une radiation lumineuse par interférences constructives à l'aide d'un réseau de Bragg intégré (Fig. 2.8 a). Ce réseau est une structure de matériaux qui présente une variation spatiale périodique de l'indice de réfraction, à l'origine d'interférences constructives sous certaines conditions.

La **périodicité spatiale** Λ du réseau diffractant ainsi établi, vérifie la relation suivante :

$$\Lambda \cdot (1 + \sin \theta) = k \frac{\lambda_B}{n_{eff}}$$

Où k est l'**ordre d'interférence** et λ_B est la **longueur d'onde de Bragg** dans l'air ; c'est-à-dire la longueur d'onde du laser souhaité.

Le réseau de Bragg permet de sélectionner une seule longueur d'onde par interférences constructives parmi les ondes incidentes générées par la zone active (Fig. 2.8 b). Pour cela, il faut que la condition de Bragg soit vérifiée :

$$\Lambda = k \frac{\lambda_B}{n_{eff}}$$

Cette relation est vérifiée pour $\theta = \pi/2$: la longueur d'onde sélectionnée est amplifiée par multiples réflexions rétrogrades le long de la diode, d'où les termes *distributed feedback*.

Ainsi, la longueur d'onde sélectionnée par le réseau de Bragg atteint typiquement un niveau d'amplification de 35 à 40 dB par rapport aux autres générations de longueurs d'onde qui ne sont pas amplifiées.

Les diodes laser de type DFB sont donc des candidates idéales pour des mesures de concentration en conditions atmosphériques car elles permettent d'obtenir un rayonnement monochromatique et modérément accordable.

e) Longueur d'onde du laser

Au début de nos investigations, nous nous étions dirigés vers ce type de diode laser émettant à 2 μm , dans l'une des bandes spectrales les plus intenses où les raies d'absorption d' H_2O sont d'intensité très faible en conditions ambiantes et négligeables face à celles du CO_2 .

Puis, les premières mesures en μGC nous ont permis de calculer et simuler des spectres en conditions de mesures à l'aide d'un logiciel élaboré sous Matlab au laboratoire du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) par le Pr Bertrand Parvitte (Fig. 2.9 a).

a)

b)

Figure 2.9 : a) Section de saisie des paramètres spectroscopiques et b) section de sélection des molécules, sur l'interface du programme de calcul de spectres

Pour calculer les spectres de CO₂ et H₂O à 2 μm, on sélectionne les molécules à partir d'une interface graphique puis on précise les conditions de mesures (pression, températures, longueur du trajet optique), la fenêtre spectrale autour de la longueur d'onde centrale et la base de données HITRAN 2004 [70] où le coefficient d'absorption de chaque molécule présente est récupéré (Fig. 2.9 b).

Les spectres synthétiques obtenus à 2 μm montrent que l'absorption de 20 % de CO₂ sur 5 cm est d'environ 12 % (Fig.2.10). En supposant que la diminution de concentration en CO₂ au-dessus du verre suit celle mesurée par μGC-MS pour atteindre 10 %, l'absorption ne sera que de 7 %. Ici, on voit le comportement de la loi de Beer-Lambert dans le domaine des faibles concentrations.

Dans notre exemple, le produit du coefficient d'absorption du CO₂ à 2 μm et de la concentration en deçà des 10 % est faible. Dans ce cas, la loi de Beer-Lambert a un comportement quasi-linéaire et on peut prévoir que pour une couche d'air ambiant avec 5 % de CO₂, l'absorption sera de 3,5 %. Ce qui est en accord avec le spectre du CO₂ calculé avec ces conditions.

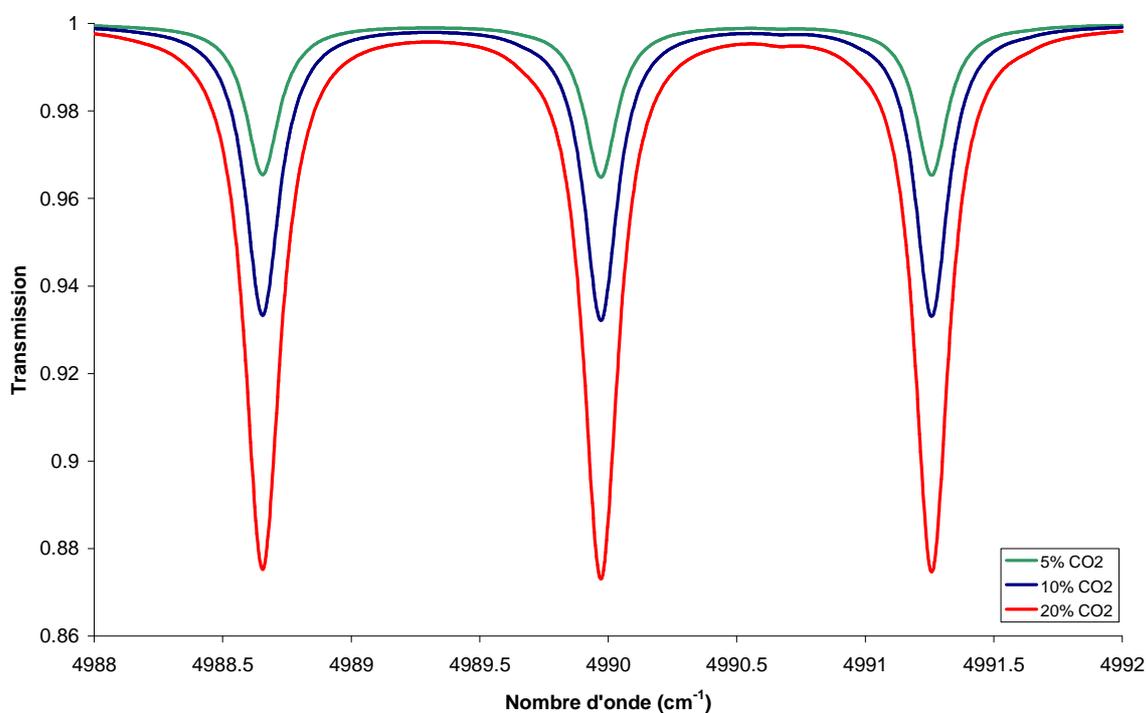


Figure 2.10 : Spectres du CO₂ autour de 2 μm pour différentes concentrations en conditions d'atmosphère ambiante sur 5 cm de trajet optique

Par ailleurs, augmenter la longueur du trajet optique pour satisfaire à une pleine échelle reviendrait à multiplier le trajet pris en exemple par un facteur supérieur à 10 (Fig. 2.11).

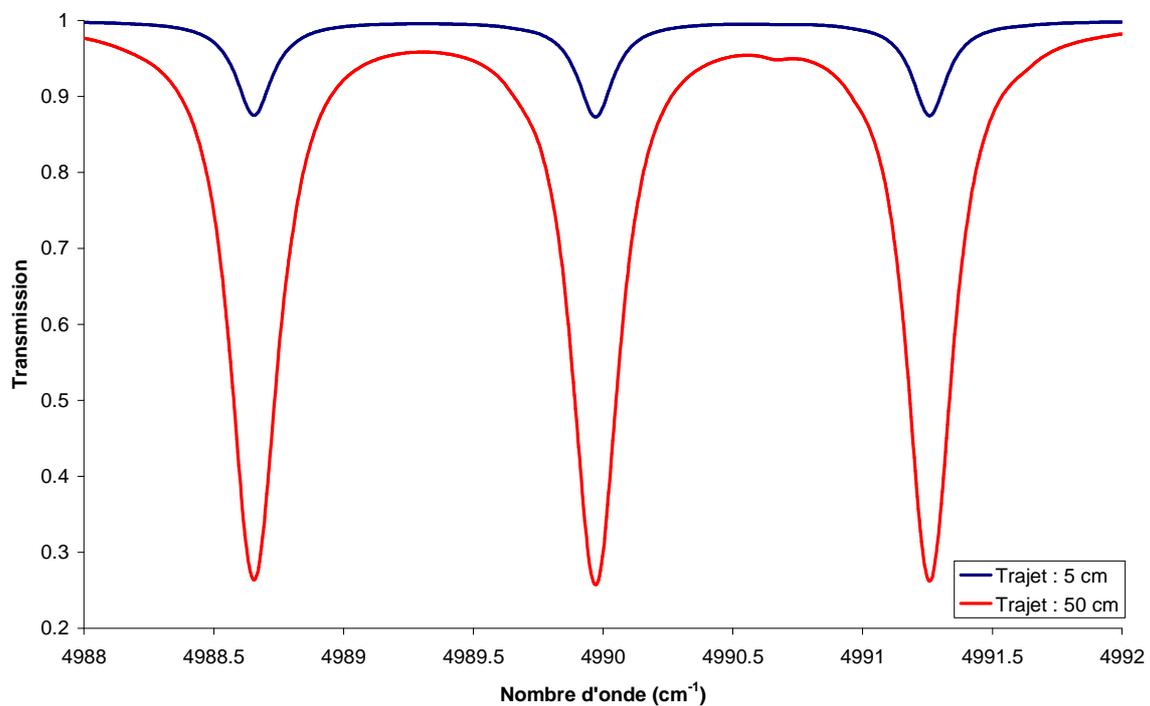


Figure 2.11 : Spectres de CO₂ autour de 2 µm pour des trajets optiques de 5 et 50 cm

Techniquement, cela revient à utiliser un système de cellule ouverte avec miroirs pour opérer plusieurs allers-retours au-dessus du verre sur une surface réduite à quelques mm². Des exemples existent dans la littérature et des adaptations seraient à faire [71]. Technologiquement, cette cellule demande des optiques très précises et miniaturisées, dans le cas de notre étude. Cela demande aussi une automatisation quasiment complète du système.

Cette solution n'a cependant pas été mise en œuvre car elle ne prend pas en compte la problématique à long terme d'effectuer des mesures au-dessus de verres de différentes tailles. De plus, le coût de cette solution et le temps passé à la mettre en œuvre ne garantissent pas le succès de l'application du spectromètre en œnologie. Elle pourra tout de même être envisagée si tout le travail en amont de réalisation, validation de l'instrument et d'interprétation des résultats obtenus, qui fait l'objet de mes travaux de thèse présentés dans ce rapport, permet d'aller dans ce sens.

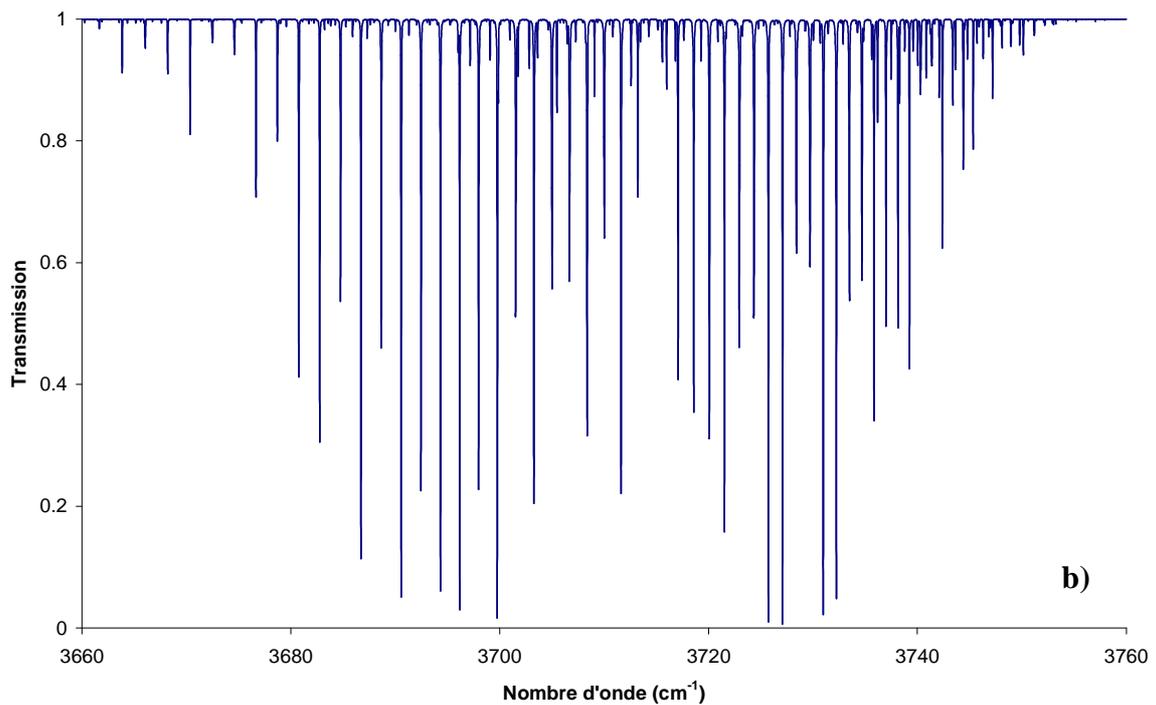
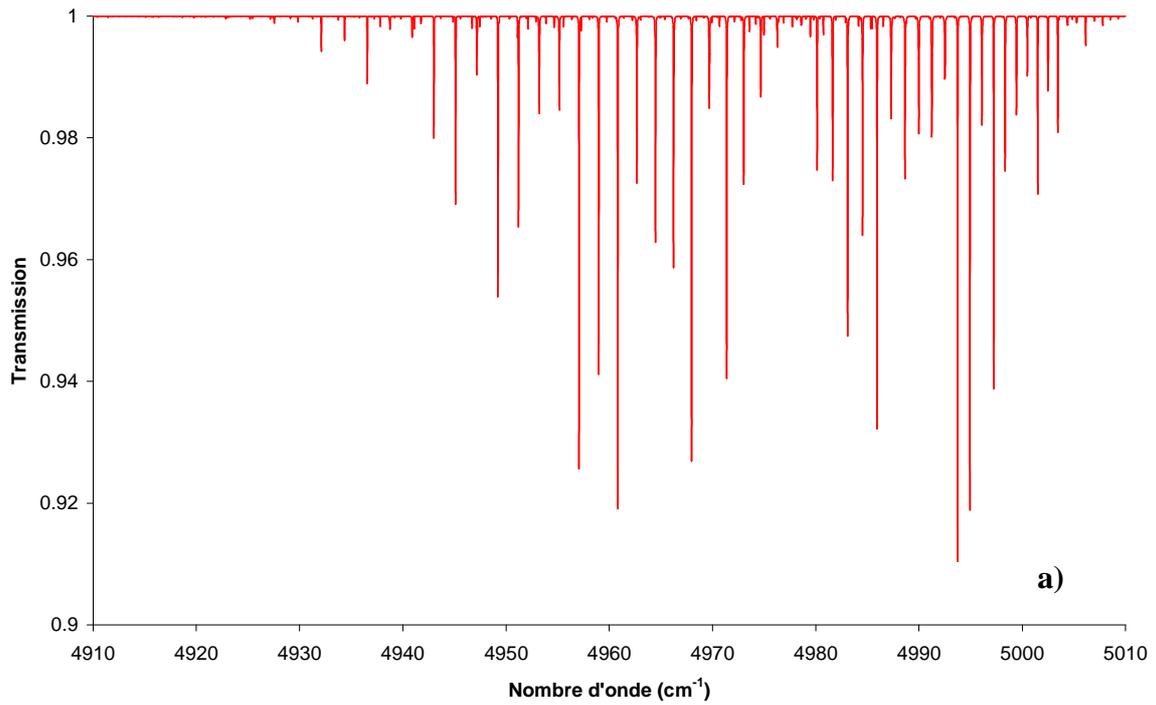


Figure 2.12 : Spectres d'absorption du CO₂ calculés à : a) 2 μm et b) 2,7 μm

Avec une source émettant à 2 μm, nous sommes loin de l'échelle optimale de 10 % à 90 % d'absorption sur le domaine de concentrations mesurées par μGC. L'échelle d'absorption ne peut pas être modifiée de façon significative dans ce domaine de longueur d'onde sans passer par une augmentation importante de la longueur du trajet optique.

Cette adaptation s'accompagne d'un alourdissement matériel du système de spectrométrie qui demande une technologie et un investissement conséquent en termes de coût et de temps de mise en place. Le peu de visibilité de retour sur investissement de cette solution nous a alors amené à envisager une autre alternative.

Une autre solution permettant d'obtenir une absorption plus importante avec une faible longueur de trajet optique, consiste à trouver une source émettant à $2,7 \mu\text{m}$ correspondant à la branche R18, située dans la bande rovibrationnelle $\nu_1 + \nu_3$ du CO_2 (Fig. 2.12 b). Plus énergétique, cette bande offre une absorption 10 fois plus « intense » que la bande à $2 \mu\text{m}$ (Fig. 2.12 a).

f) Diode laser DFB à $2,7 \mu\text{m}$

Les premières diodes laser commerciales de type DFB, émettant à $2,7 \mu\text{m}$, sont apparues sur le marché il y a 3 ans chez NanoplusTM (Fig. 2.13). De type télécom, cette diode a un aspect pratique par le faible encombrement que sa taille procure.

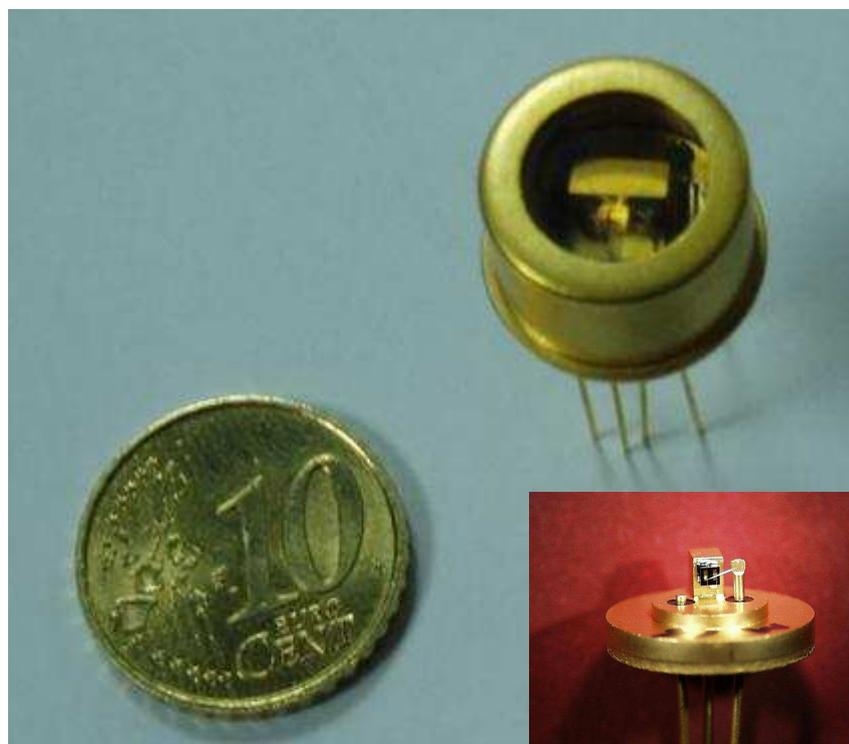


Figure 2.13 : Vues de la diode laser DFB émettant à $2,7 \mu\text{m}$ (encart : détail de la diode)

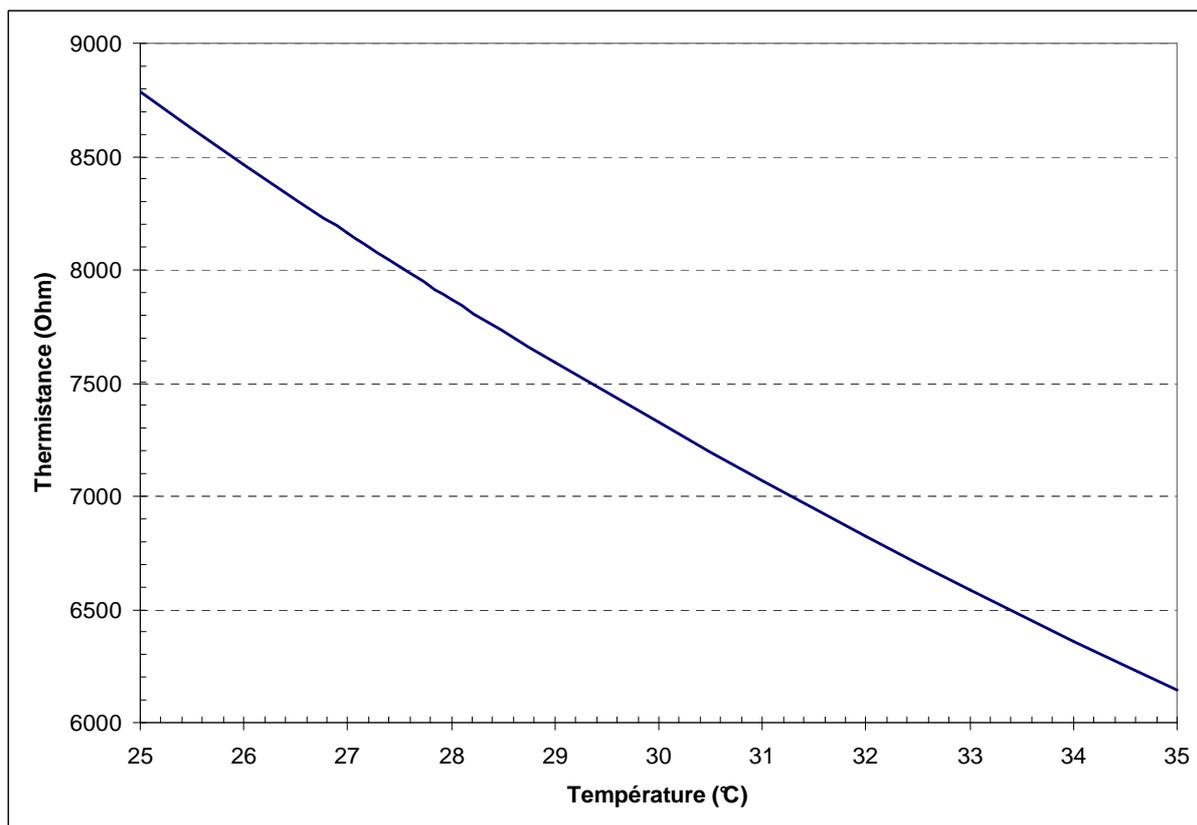


Figure 2.14 : Correspondance de la valeur de la thermistance du Peltier intégré au laser avec la température de fonctionnement de la diode

Notre diode DFB à semi-conducteur en alliage InGaAsSb émet un rayonnement monochromatique avec une longueur d'onde de fonctionnement typique autour de $2,682 \mu\text{m}$, soit $3728,6 \text{ cm}^{-1}$.

Le faisceau du laser a une puissance typique de quelques milliwatts avec une température de fonctionnement optimale de la diode qui se situe entre 25°C et 35°C (Fig. 2.14).

La diode est fournie avec un Peltier intégré et est vendue avec un boîtier de montage comprenant 2 entrées/sorties du boîtier qui permettent d'alimenter la diode et de contrôler sa température. Nous utilisons une alimentation LDC 500 et un contrôleur à effet thermoélectrique TEC 3000 fournis Thorlabs Inc pour contrôler respectivement le courant et la température de fonctionnement de la diode.

Pour observer la transition d'absorption du CO_2 , il faut faire varier la longueur d'onde d'émission du laser. Pour cela, on peut faire varier soit la température, soit le courant de la diode.

A chaque changement de température de la diode, la stabilisation de l'émission laser se fait beaucoup plus lentement qu'avec un changement du courant de la diode.

Pour une meilleure stabilité de l'émission laser, nous faisons alors varier la longueur d'onde avec une rampe de courant modulée à 100 Hz (Fig. 2.15).

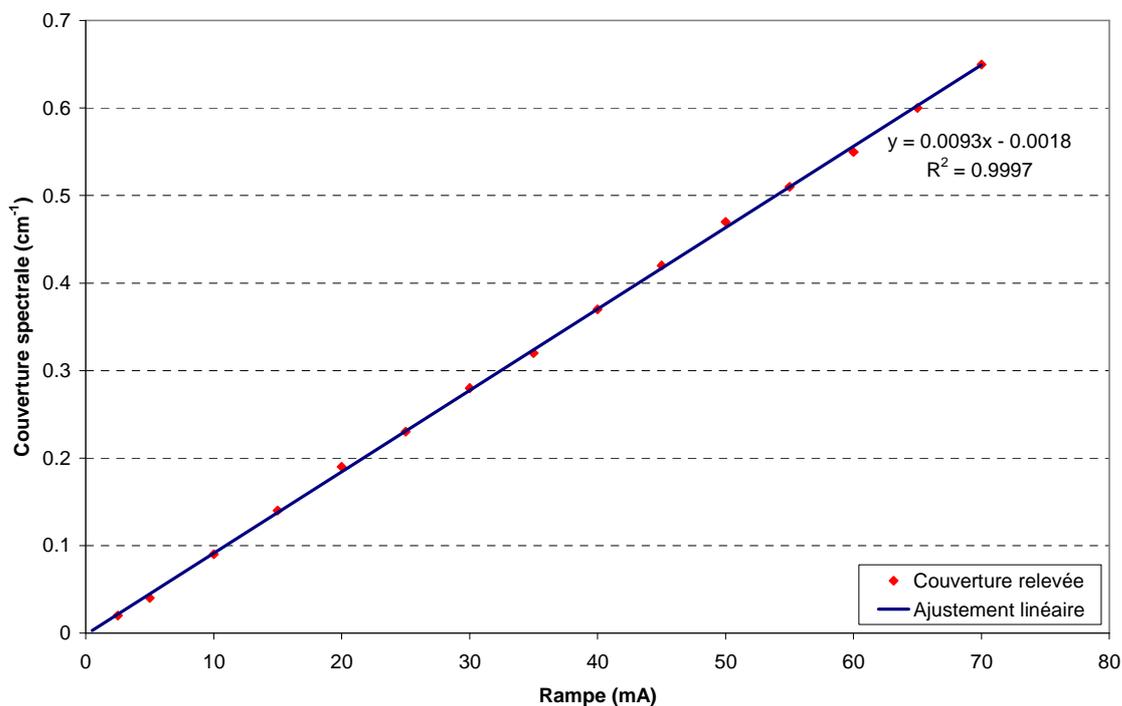


Figure 2.15 : Couverture spectrale en fonction du courant de modulation de la diode

La rampe de courant résulte d'une rampe de tension injectée en entrée de l'alimentation du laser :

$$I = I_0 + I_{\max} \cdot \frac{U_{\text{mod}}}{10 \text{ V}}$$

Où I est la valeur du courant lue sur l'alimentation, I_0 est la valeur du courant continu de la diode avant la modulation, et I_{\max} est le courant maximum que peut délivrer l'alimentation LDC 500.

La rampe de tension (courant) peut atteindre à 100 Hz une valeur maximale de 1,4 V (70 mA) pour couvrir une zone spectrale de près de 0,65 cm⁻¹ (Fig. 2.15). Les points de mesure de la figure ont été obtenus en comptant le nombre de franges d'un résonateur Fabry-Pérot correspondant à différentes rampes de courant du laser. La quinzaine de points de mesure établis permettent de voir la linéarité du couple courant-fréquence du laser.

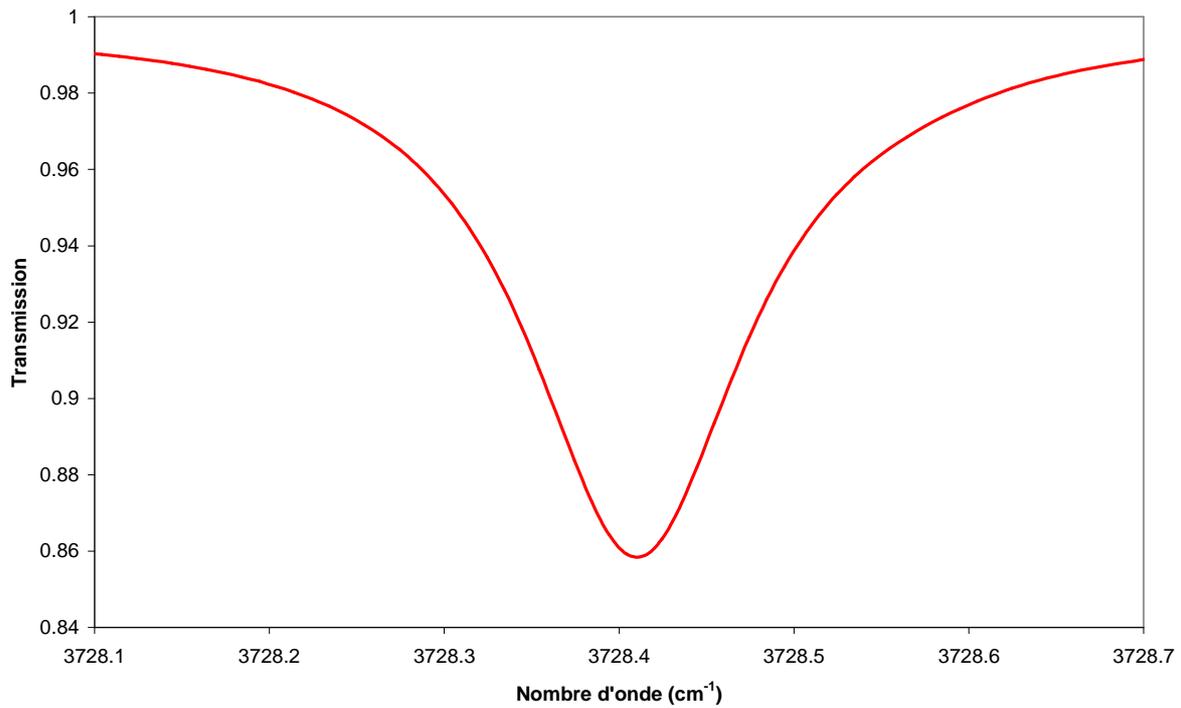


Figure 2.16 : Simulation d'un spectre de CO₂ ambiant réalisable avec le laser à 2,682 μm modulé par une rampe de 1,3 V (65 mA)

Avec un courant I_0 de 70 mA et une modulation en rampe de 1,3 V (65 mA), la longueur d'onde de la diode est centrée à 3728,41 cm⁻¹ et couvre environ 0,6 cm⁻¹ (Fig. 2.16). Cette couverture permet d'effectuer les mesures avec une bonne précision que l'on précisera plus tard lors des tests sur la diode.

Enfin, en fonctionnant à une température proche de la température ambiante, la diode DFB a une bonne stabilité thermique dans le temps pour suivre l'évolution de la concentration du CO₂ diffusé au-dessus d'un verre de champagne toutes les secondes.

2.1.4 Réalisation d'un spectromètre adapté à l'étude du CO₂ en œnologie

Nous avons précédemment décrit les contraintes présentes et les choix qui ont été faits en matière de source de rayonnement du spectromètre que nous réalisons. Ce spectromètre doit être adapté aux mesures de concentration en CO₂ en conditions particulières de dégustation d'un vin de champagne. Ces conditions impliquent le service du vin dans un verre et, dans cette optique, le système conçu est ouvert pour ne pas perturber la diffusion du CO₂ au-dessus du verre.

Inspiré d'un système existant pour mesurer la concentration de CO₂ dans l'atmosphère [61], le spectromètre que nous avons réalisé est plus compact (67 x 50 cm²), adapté aux mesures de concentration de CO₂ au-dessus d'un verre à champagne. Pensé pour être modulable et procéder à différentes configurations de tests et mesures, telle que l'utilisation de différentes formes de verre, ce montage comporte deux parties (Fig. 2.17).

La première partie se compose d'une tablette en duralumin sur laquelle sont fixés un support à hauteur réglable pour le verre et les rails supportant la seconde partie. Outre la hauteur réglable du support, il est possible d'intervertir des socles correspondant aux différentes tailles de pied de flûtes et coupes.

Dans la deuxième partie du montage expérimental, le laser, les détecteurs et les éléments optiques sont montés sur des pieds de 30 cm de haut fixés sur un plateau. Ce plateau peut être rendu mobile en translation sur 20 cm de parcours pour ajuster l'alignement du laser par rapport au plan de symétrie du verre utilisé.

Le faisceau laser, en collimation à l'aide d'une première lentille en séléniure de zinc (ZnSe) de 50 mm de focale, est séparé en deux faisceaux de même puissance à l'aide d'une lame séparatrice 50/50 sur deux voies : la voie de mesures et la voie Fabry-Pérot.

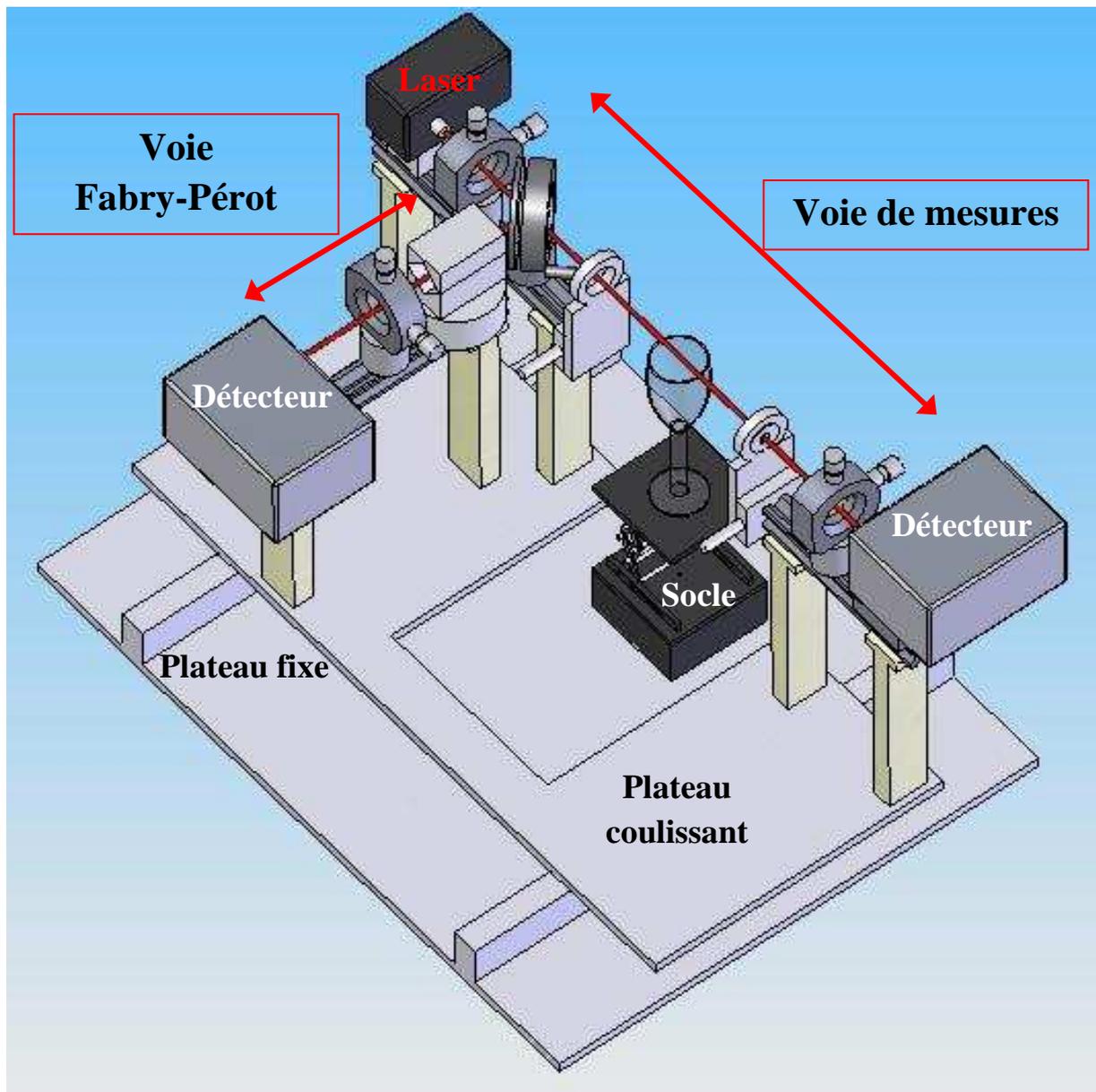


Figure 2.17 : Représentation du spectromètre infrarouge à diode laser réalisé pour les mesures de concentration en CO₂ diffusé à la sortie de flûtes et coupes de champagne

Sur chacune des voies, le faisceau « parallèle » de 4 à 5 millimètres de rayon est refocalisé sur chacun des détecteurs en arséniure d'indium (InAs) à l'aide d'une deuxième lentille en ZnSe de 50 mm de focale. Placés sur la voie de mesure, des diaphragmes à ouverture réglable permettent de contrôler la taille du faisceau, le long du trajet optique.

Le faisceau laser pointe de façon rasante au-dessus du buvant et dans le plan de symétrie du verre, placé en position bloquée sur un socle réglable en hauteur. On règle la hauteur du verre de façon à ce que le faisceau laser soit à la limite d'être coupé partiellement par le rebord du verre de la flûte à champagne. Ce réglage se fait de façon visuelle à partir de l'interface graphique d'acquisition.

Ne connaissant que l'amplitude de modulation en courant du laser, la voie Fabry-Pérot a pour fonction de nous donner une échelle en fréquence de l'amplitude de modulation du laser à l'aide d'un étalon Fabry-Pérot en Germanium L5940 de chez Laser Components.

Ce barreau cylindrique de 25,5 mm de long, composé à 99 % de Germanium, joue le rôle d'interféromètre de Fabry-Pérot en créant des franges d'interférences lumineuses (Fig. 2.18).

L'indice de réfraction du Germanium étant supérieur à celui de l'air, les interférences se créent par réflexions multiples à chacune des 2 interfaces solide/air :

$$n_{Ge}(293\text{ K}; 2,682\ \mu\text{m}) = 4,17$$

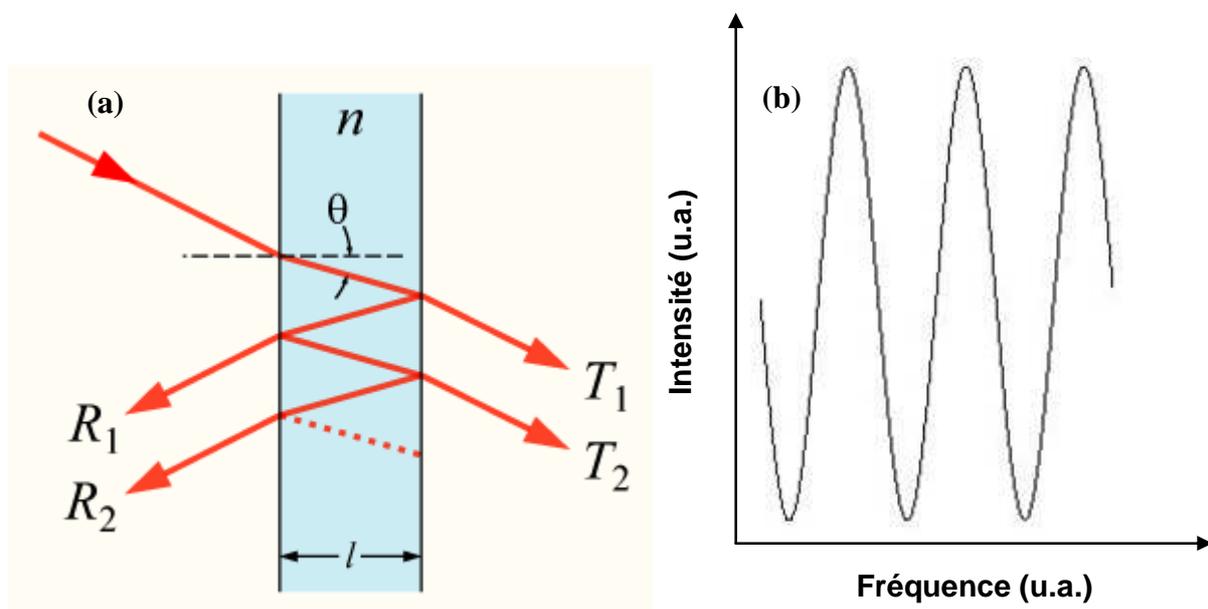


Figure 2.18 : (a) Réflexions multiples dans un étalon Fabry-Pérot (Creative Commons) et (b) figure d'interférences lumineuses résultante

Caractéristique d'un interféromètre de Fabry-Pérot, l'étalon a un **intervalle spectral libre** (abrégé ISL) ou, en anglais, *free spectral range (FSR)* correspondant à l'espacement en fréquence entre les franges d'interférences, appelé interfrange. Le FSR de l'étalon Fabry-Pérot est calculé pour la fréquence d'émission du laser à une température donnée.

Pour $T = 293\text{ K}$ et $\lambda = 2,682\ \mu\text{m}$, celui-ci vaut :

$$\text{FSR}(293\text{ K}; 2,682\ \mu\text{m}) = 0,045\ \text{cm}^{-1}$$

Le FSR multiplié au nombre de franges N , correspondant à l'amplitude de modulation du courant du laser, nous donne sa correspondance en fréquence : c'est l'accord fait autour de la fréquence d'émission.

L'étalon en Germanium présente une taille réduite comme grand avantage face à un interféromètre Fabry-Pérot à miroirs parallèles. Cet avantage comporte trois points.

Premièrement, la finesse de l'étalon, qui définit le contraste des franges, est généralement supérieure dans le cas de l'étalon que dans le cas d'un Fabry-Pérot à miroirs parallèles (à FSR équivalent). Dans le cas de notre étalon au Germanium, la finesse vaut typiquement : $F \approx 3$

Deuxièmement, pour une taille équivalente, l'étalon en Germanium a un FSR plus petit, une meilleure résolution que l'interféromètre à miroirs parallèles.

Enfin, la taille réduite de l'étalon en Germanium lui confère un aspect très pratique et permet d'aller dans le sens d'un système de spectromètre transportable. Le spectromètre a d'ailleurs fait l'objet d'une démonstration lors du salon *Innov'Act 2008* à Reims en représentation des laboratoires GSMA et LOCA de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (Fig. 2.19).



**Figure 2.19 : Démonstration du spectromètre CO₂ à 2,7 μm
lors du salon *Innov'Act 2008***

2.1.5 Détection du signal et acquisition des données

Le signal d'absorption du CO₂ est détecté au moyen de récepteurs amplifiés. Ces détecteurs sont reliés à la chaîne d'acquisition composée de plusieurs éléments.

Les détecteurs sont d'abord connectés à un convertisseur de signal analogique – numérique (ADC) DT9832 de chez National Instruments. Le signal électrique des détecteurs est converti sur 10 bits pour être ensuite transmis via l'interface USB de l'ordinateur avec lequel nous réalisons l'acquisition des données.

Les données envoyées par le convertisseur de signal sont alors acquises par un programme développé sous Matlab[®] par le Pr Bertrand Parvitte.

Sur une partie de l'interface de ce programme, on contrôle et règle l'intervalle de temps entre les acquisitions de données, l'amplitude de modulation du signal de la diode laser et sa fréquence de modulation. Les réglages permettent aussi de définir le nombre de spectres acquis pour chaque mesure afin de réaliser une moyenne lors du traitement des mesures.

Sur la partie graphique de cette interface, on peut suivre l'évolution des spectres de CO₂ quasiment en temps réel (Fig. 2.20).

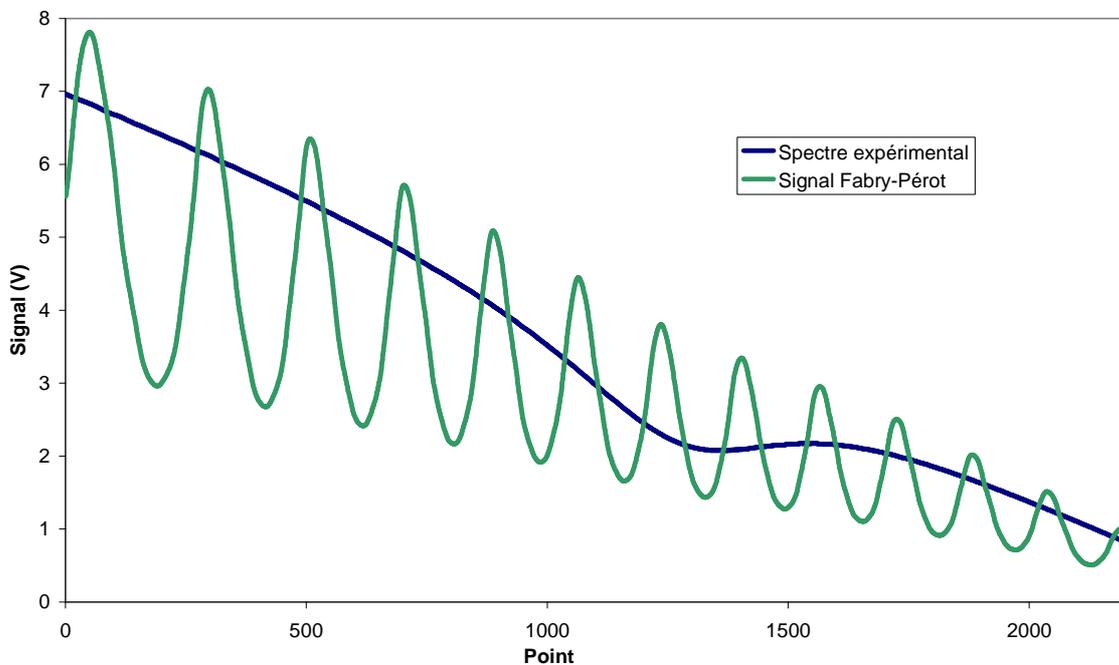


Figure 2.20 : Voies de mesure de l'acquisition de données

Les autres courbes permettent de visualiser les franges de l'étalon Fabry-Pérot sur la voie de référence et la rampe de modulation du laser (non représentée ici).

En plus des spectres du CO₂, la température, la pression, et l'humidité relative sont relevées à l'aide d'une station météo WXT510 de la société Vaisala, branchée sur batterie 12 V et communiquant avec l'ordinateur par port RS232.

Toutes ces données sont enregistrées simultanément à chaque mesure sous forme de structure et les fichiers résultants doivent être traités après l'étape d'acquisition pour obtenir l'évolution temporelle de la concentration en CO₂ au buvant d'une flûte.

2.2 Tests de validation du montage et protocole des mesures

2.2.1 Spectres dans l'air ambiant

Une fois le montage du spectromètre réalisé et les réglages d'alignement optique effectués, le spectromètre doit être testé en atmosphère ouverte pour connaître la précision et la sensibilité des mesures en conditions expérimentales.

Nous avons alors fait des mesures sur le CO₂ ambiant (Fig. 2.21) après avoir purgé l'air de la salle du CO₂ dû à l'activité humaine. Cela consiste à aérer la salle pendant près d'une heure et faire ensuite plusieurs séries de mesures.

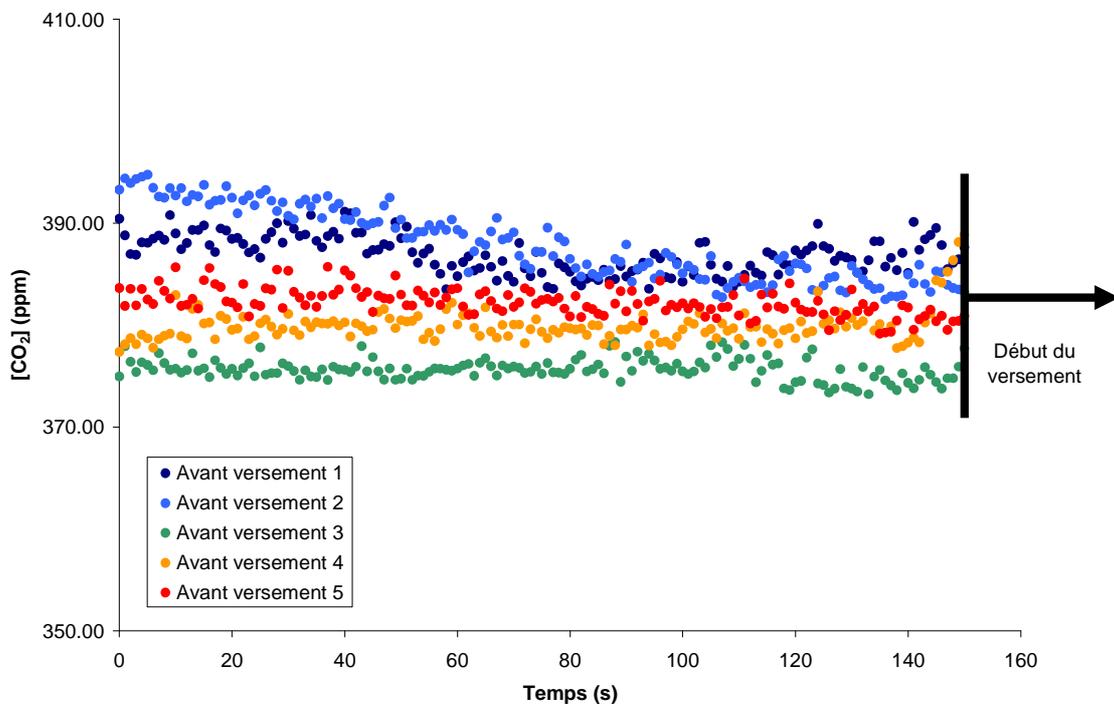


Figure 2.21 : Mesures de concentration en CO₂ ambiant dans le laboratoire

La concentration ambiante en CO₂ est relevée à 382 +/- 5 ppm. Elle est en très bon accord avec la valeur moyenne habituelle de 380 ppm [61].

Ces mesures montrent que la concentration qui sera relevée par le spectromètre dans la suite de notre application sera mesurée à +/- 5 ppm. Cela correspond à une erreur relative maximale d'environ 1,3 %.

Les mesures de spectre dans l'ambient font partie du protocole de mesures à proprement parler. Nous les réalisons au début de chaque série de mesures pendant au minimum 5 minutes avant de verser le champagne, et juste après avoir réalisé un *offset* du signal. Cet *offset* consiste à prendre la mesure des signaux des détecteurs à la lumière ambiante sans signal laser reçu. Cela revient à prendre la mesure du bruit et du niveau zéro des détecteurs pour que, plus tard, l'*offset* soit soustrait à toutes les mesures de spectre lors du traitement des données (cf. Chapitre 2.2.4).

Le spectromètre monté pour ces travaux a donc été validé pour cette étape primordiale. Il permet d'effectuer des mesures dans notre domaine d'application avec une erreur relative inférieure à 3 % sur les concentrations en CO₂ attendues. Le test qui valide les mesures sur le CO₂ ambient est effectué avant chaque série de mesures pour s'assurer de la stabilité du laser et de la fiabilité des mesures.

Dans un premier temps, les mesures ont été réalisés avec une eau gazeuse, le Perrier, afin d'améliorer la qualité des mesures et finaliser leur protocole à l'aide de tests. Une fois les réglages affinés et le niveau recherché de précision de mesures atteint, nous sommes passés aux mesures avec le champagne servi à différentes températures ainsi qu'avec d'autres boissons gazeuses : le cidre et la bière. Le choix des boissons utilisées sera détaillé lors de la présentation des résultats. De plus, en période de traitement de mesures et d'analyse de résultats, l'eau de Perrier a été utilisée comme échantillon pour garantir de la précision des mesures et de la stabilité mécanique du spectromètre dans le temps.

Dans ce qui suit, les tests présentés permettent de préciser le protocole et les conditions de mesures.

2.2.2 Utilisation de verres gravés

Dans notre application, nous suivons la concentration en CO_2 en fonction du temps et nous faisons plusieurs séries de mesures pour établir une moyenne et un écart-type. Pour que l'écart entre les mesures soit faible, il faut que les mesures soient réalisées dans les mêmes conditions et reproduites de la même manière.

Au niveau du matériel de mesures, nous utilisons une flûte classique en verre d'un diamètre de 5 cm et d'une hauteur de 12 cm. Elle a été gravée dans son fond par impacts laser directement chez le fournisseur (Fig. 2.22). Du fait de l'excellente qualité des verres modernes, la nucléation des bulles dans les anfractuosités de la paroi du verre n'existent pas à l'état « naturel ».



**Figure 2.22 : Flûte à champagne dont le fond a été gravé (barre = 1 mm),
d'après Liger-Belair *et al.* [14]**

La gravure en forme de couronne dans le fond de la flûte provoque une effervescence « artificielle » [13]. Cette effervescence est à distinguer de l'effervescence naturelle provoquée par les fibres de cellulose déposées sur les parois d'un verre lorsqu'on l'essuie avec un tissu en particulier, ou par des particules de poussière. Ce type de verre est fabriqué par plusieurs verriers qui ont trouvé la solution de la gravure pour palier au manque de bulles dans des verres lavés de plus en plus souvent en machine.

En utilisant des verres dont le fond est gravé d'impacts identiques entre eux, la reproductibilité des bulles est assurée. De plus, pour que l'utilisation de la flûte gravée soit efficace en termes de reproductibilité des mesures, nous utilisons un protocole de nettoyage drastique. C'est là, la vraie différence avec les conditions « réelles » de dégustation.

La flûte trempe d'abord dans une solution diluée d'acide formique pour éliminer les fibres de cellulose. Puis la flûte est rincée, lavée scrupuleusement avec un produit de vaisselle avant d'être de nouveau rincée à l'eau du robinet puis à l'eau distillée. Enfin, la flûte est séchée à l'aide d'un pistolet à air comprimé.

La phase de nettoyage a lieu entre chaque série de mesures sans temps de latence : le verre est introduit dans la salle de mesures juste après le séchage pour procéder au versement de la boisson et ainsi éviter les dépôts d'impuretés présentes dans l'air ambiant.

Pour chaque série de mesures, qui correspond au versement d'un verre de 100 ml d'une bouteille fraîchement ouverte, on comptabilise le nombre de sites situés en dehors de la couronne d'impacts avant de placer la flûte dans son emplacement du montage expérimental. Lorsqu'il y a plus de 3 à 4 sites naturels, la série de mesures n'est pas valable et la flûte repart en phase de nettoyage. Cependant, il se peut que le comptage des sites naturels de nucléation ne suffise pas à écarter des mesures autrement dispersées et un contrôle après traitement des données permettra de le faire.

2.2.3 Système expérimental semi-ouvert

Comme nous l'avons vu précédemment, le spectromètre que nous avons réalisé est ouvert sur l'air ambiant pour correspondre le plus possible aux conditions d'une dégustation de champagne. Le système ainsi établi est *a priori* adapté et prêt à l'emploi pour des mesures de concentration en CO₂ dégazé au-dessus d'un verre.

Cependant, pour effectuer les mesures, il faut entrer dans la salle, procéder au versement dans la flûte, l'installer sur le montage expérimental, déclencher l'acquisition des mesures à partir de l'ordinateur et sortir de la salle.

Toute cette activité humaine peut apporter des effets néfastes sur les mesures. Le rejet de CO₂ par respiration, d'une part, et les mouvements des opérateurs, d'autre part, perturbent les mesures comme on peut le voir sur la figure 2.23.

L'apnée et le ralentissement des gestes n'est pas une solution efficace. Pour éviter ces perturbations de manipulation, nous avons testé les mesures en plaçant un caisson autour de l'ensemble laser-optique-détecteurs, puis un caisson autour de l'emplacement du verre en plus du premier caisson (Fig. 2.23).

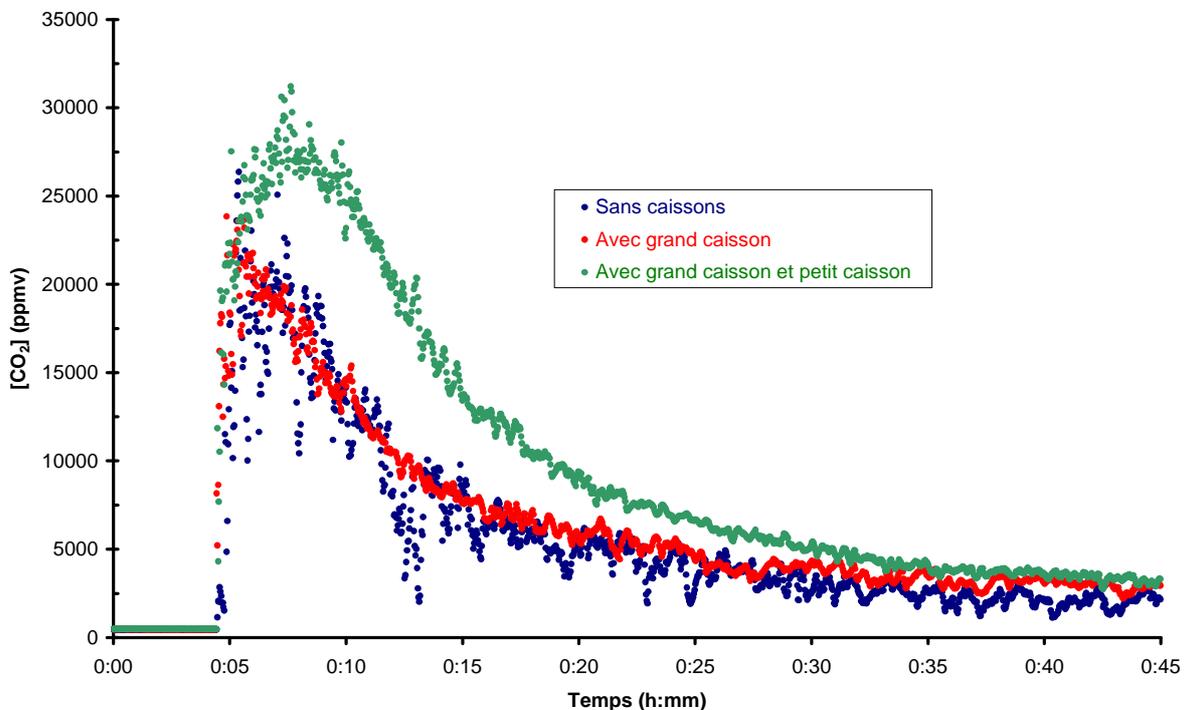


Figure 2.23 : Tests de protection du spectromètre aux perturbations extérieures

En procédant au même protocole de mesures, la répartition des points de la courbe correspondant aux tests avec le « grand » caisson est moins dispersée que pour ceux sans caisson. Cette répartition est encore un peu améliorée dans les tests utilisant les deux caissons mais les concentrations relevées et l'allure de la courbe sont aberrantes.

A première vue, les concentrations en CO_2 prennent des valeurs plus élevées dans le cas de l'utilisation simultanée des deux caissons, avec un maximum décalé dans le temps par rapport aux deux autres cas.

Peu après le placement du verre dans le caisson de petites dimensions, le CO_2 diffusé semble manquer d'échange avec les couches de l'air ambiant qui agit comme un grand réservoir. Malgré l'ouverture sur le haut du caisson, il y a rapidement une accumulation de CO_2 dans le « petit » caisson et la concentration s'élève (Fig.2.23). Les molécules de CO_2 dégazées d'une flûte de champagne diffusent d'abord verticalement dans l'espace de tête du verre. Puis, au-dessus du verre, le CO_2 diffuse dans toutes les directions. Les dimensions de ce caisson étant faibles, le réservoir d'air à l'intérieur est restreint et limite la diffusion de proche en proche dans les couches d'air successives.

Dans ce cas de figure, on peut s'imaginer que la longueur du trajet optique traversant le gaz ne serait pas celle correspondant au diamètre du verre mais serait rapidement comprise entre cette dimension et la largeur du « petit » caisson.

Au fléchissement de la courbe de concentration, il y aurait deux phénomènes possibles. Les molécules de CO_2 se diffuseraient par les ouvertures pratiquées dans le « petit » caisson pour laisser passer le faisceau laser et/ou se diffuseraient dans les couches d'air situées dans le bas du caisson, du fait de la différence de densité moléculaire d'un air chargé en CO_2 en comparaison à la densité moléculaire de l'air ambiant (Fig. 2.24).

Lorsqu'on utilise le « grand » caisson, le problème du phénomène d'accumulation de CO_2 ne se pose pas.

D'une part, l'allure de la courbe de concentration en fonction du temps pour ce cas est similaire à la courbe tracée pour le cas sans caisson.

D'autre part, le volume du « grand » caisson est quasiment 35 fois plus important que celui du « petit » caisson :

$$\text{Petit caisson : } V = 31 \times 16 \times 40 = 19,8 \text{ L}$$

$$\text{Grand caisson : } V = 135 \times 63 \times 85 = 723 \text{ L}$$

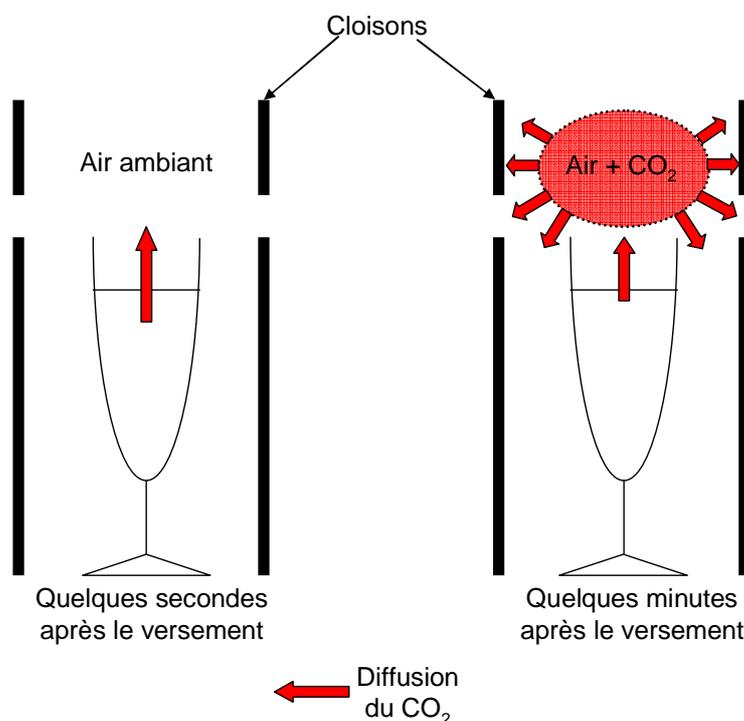


Figure 2.24 : Phénomènes de diffusion dans le cas d'une zone d'échange restreinte avec l'air ambiant : cas du petit caisson d'isolation

Dans le cas de l'utilisation du « grand » caisson, la zone de diffusion du CO₂, c'est-à-dire la zone d'échange avec un air moins concentré en CO₂, n'augmente pas significativement pour que cela affecte les calculs de concentration.

Avec l'utilisation combinée d'une flûte gravée, du protocole de nettoyage associé et du grand caisson d'isolation, les grandes différences observées d'une série de mesures à l'autre sans utilisation de ce matériel sont nettement atténuées (Fig. 2.25 a et b). De plus, la forme de l'évolution de la concentration mesurée n'est pas la même avant et après l'utilisation du matériel approprié.

Pour la suite de nos investigations, c'est le grand caisson qui est utilisé pour isoler le spectromètre et la flûte des effets de l'activité humaine.

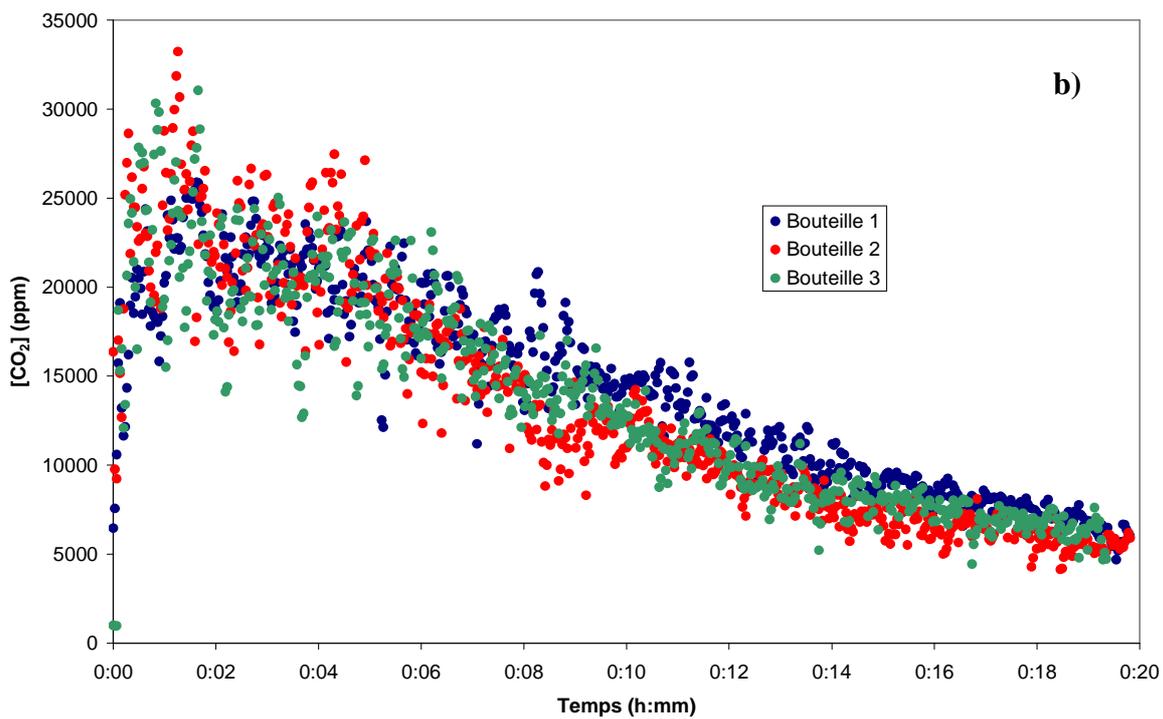
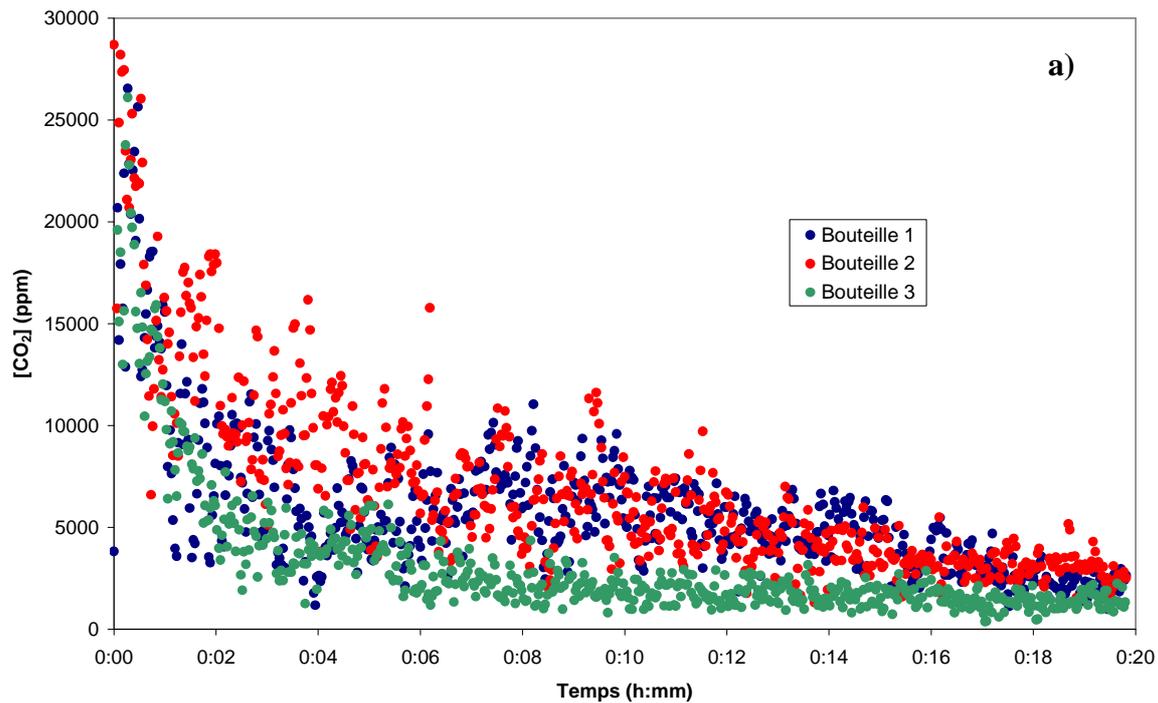


Figure 2.25 : Séries de mesures effectuées a) avant et b) après utilisation de l'ensemble flûtes gravées, protocole de nettoyage et caisson

2.2.4 Traitement des données

Le traitement des données enregistrées lors des mesures s'effectue en deux étapes.

a) **Inversion de spectres**

Pour la première étape du traitement, nous utilisons une routine qui utilise des fonctions créées sous Matlab[®] afin d'extraire le produit longueur-concentration ($L.C$) des spectres.

Initialement, les spectres sont enregistrés en échelle de temps. Pour rendre la raie de CO_2 symétrique et repérer le maximum d'absorption, il faut exprimer le spectre en fonction de la fréquence : c'est **l'inversion de spectres**.

Les autres raies étant enregistrées, les franges de l'étalon Fabry-Pérot permettent de définir l'échelle en fréquence du signal de raie et d'exprimer chaque point du spectre par rapport à cette échelle.

Ensuite, la rampe de modulation est modélisée par un polynôme et le maximum de l'absorption, c'est-à-dire le minimum du signal, est recherché pour repérer le centre de la raie.

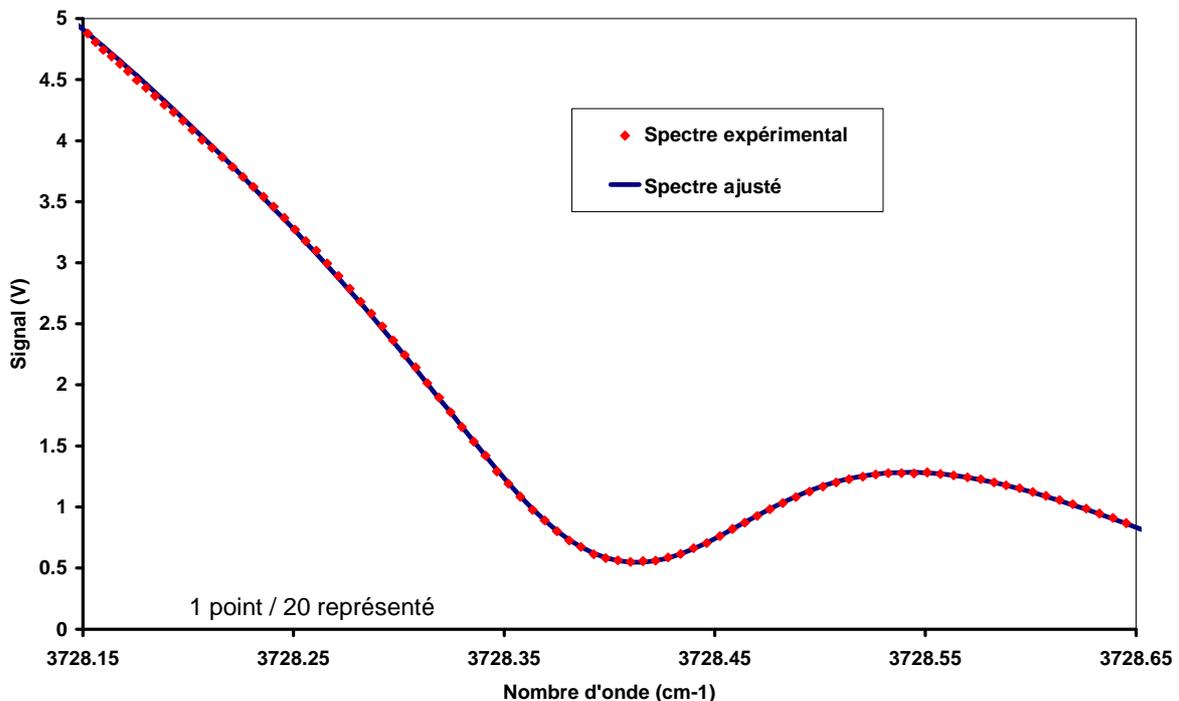


Figure 2.26 : Spectre expérimental et spectre ajusté en fonction du nombre d'onde

Enfin, le spectre expérimental exprimé en échelle de fréquence est comparé au spectre ajusté par un profil de raie, qui est dans notre cas un profil de Lorentz (Fig.2.26). Ce dernier est calculé en prenant en compte la rampe de modulation, et les conditions de pression et de température des mesures.

Pour chaque point, on calcule la différence entre la valeur du spectre expérimental et la valeur du spectre ajusté. Cet écart donne la précision avec laquelle le spectre expérimental est ajusté. Pour l'ensemble des spectres, l'ajustement est bon puisque, comme dans l'exemple ci-dessous, la valeur moyenne de l'écart est de 0,01 V et le maximum atteint est d'un peu plus de 0,03 V (Fig. 2.27).

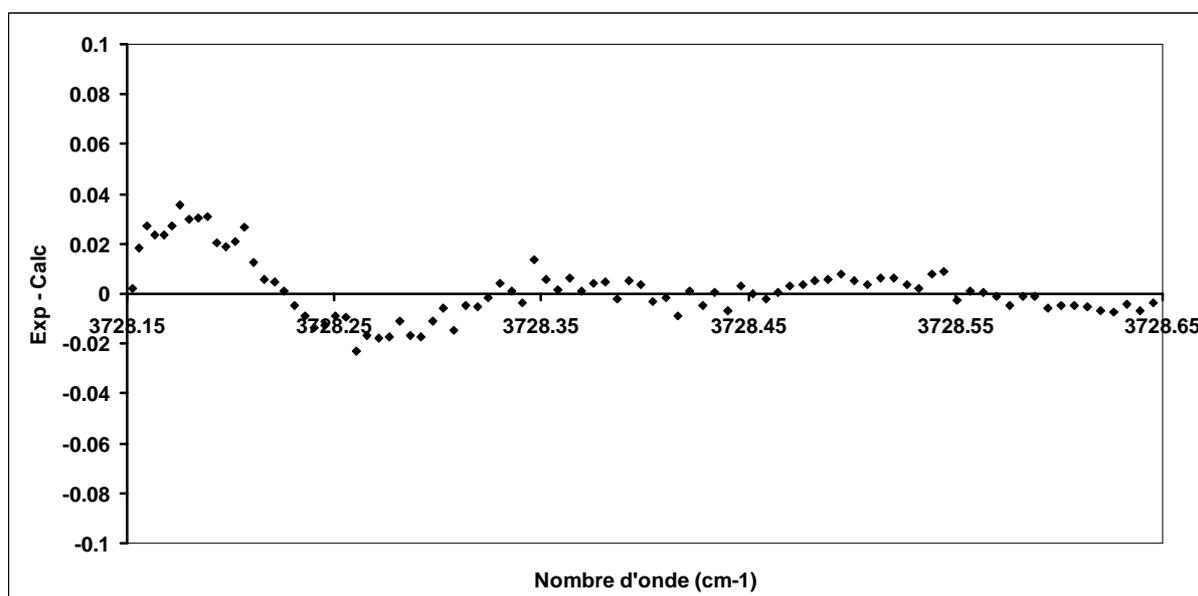


Figure 2.27 : Valeurs de l'écart entre spectre expérimental et spectre calculé

A la fin de cette première étape de traitement, plusieurs données sont enregistrées pour chaque point de mesure, à savoir essentiellement :

- l'heure de la mesure ;
- la position de la raie d'absorption ;
- la valeur de l'écart entre spectre expérimental et spectre calculé ;
- la valeur du produit de la longueur de trajet optique et de la concentration, LC ;

b) Détermination de la concentration en CO₂

La deuxième étape du traitement des données consiste à importer dans un tableur les données enregistrées à l'étape précédente pour calculer la valeur de la concentration.

D'abord, on repère à l'aide des notes prises en laboratoire l'heure de déclenchement des mesures dans l'air ambiant et celle des mesures au-dessus de la flûte.

Comme pour chaque série, on effectue des mesures dans l'air ambiant pendant un minimum de 5 minutes, cet intervalle de temps peut varier entre 5 et 7 minutes en moyenne. On prend alors l'heure qui correspond à 5 minutes avant le début des mesures de concentration au-dessus de la flûte comme origine de l'échelle de temps de cette série de mesures. En faisant cela pour chaque série de mesures, on normalise l'échelle de temps et on peut comparer les points d'une courbe aux points d'une autre courbe.

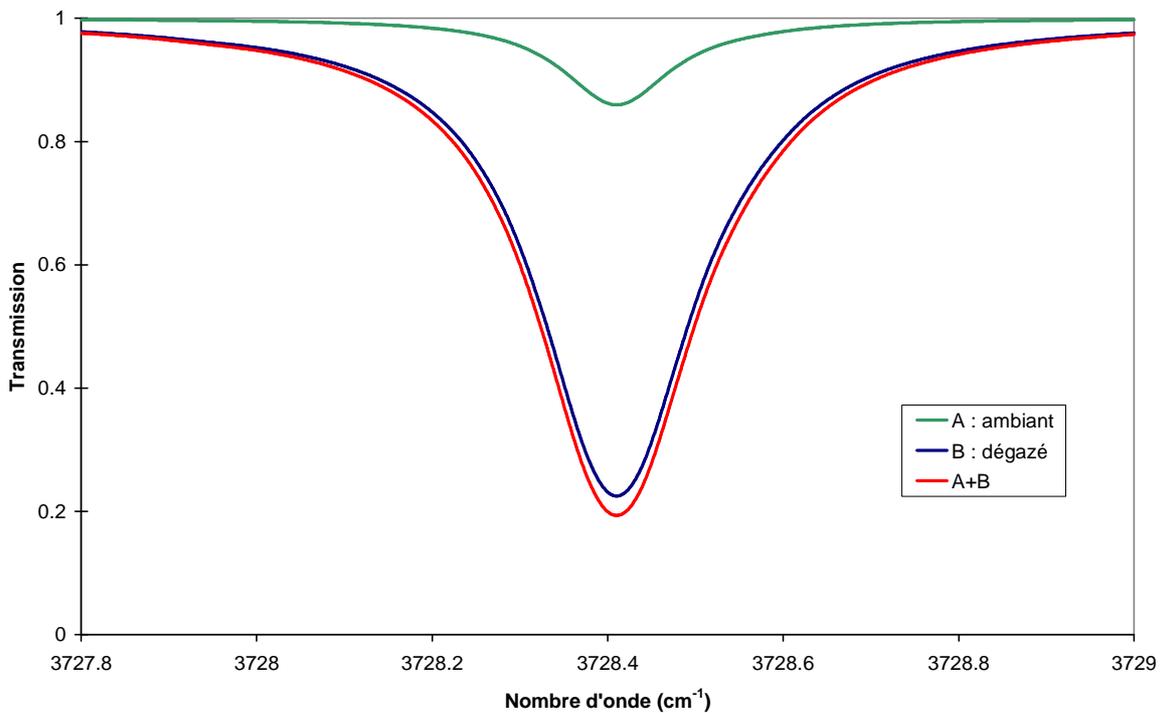


Figure 2.28 : Superposition des spectres de CO₂ ambiant et de CO₂ libéré par la flûte

Ensuite on prend les points qui correspondent aux mesures dans l'air ambiant pour en faire la moyenne et l'écart-type. En faisant une mesure toutes les deux secondes pendant 5 minutes, cela représente 150 points de mesure.

La moyenne obtenue est le produit de la longueur du trajet optique L_0 et la concentration dans l'air ambiant C_0 . Comme on connaît précisément la longueur du trajet optique entre le laser et le détecteur sur la voie de mesures ($L_0 = 60$ cm), il suffit de diviser cette moyenne par L_0 pour obtenir C_0 .

Lorsque les mesures débutent au-dessus de la flûte, le produit LC de la longueur du trajet optique et de la concentration change. C'est la superposition de L_0C_0 avec la contribution de la diffusion à la sortie de la flûte (Fig. 2.28).

Dans ce cas, la transmission s'écrit :

$$T = \exp(L \cdot C) = \exp[L \cdot (C_1 - C_0)] \cdot \exp(L_0 \cdot C_0)$$

$$T = \exp[L \cdot (C_1 - C_0) + L_0 \cdot C_0]$$

$$L \cdot C = L \cdot (C_1 - C_0) + L_0 \cdot C_0$$

La concentration C_1 correspond à la concentration totale au-dessus du verre. On l'obtient à partir de la relation précédente :

$$C_1 = C_0 + \left[\frac{(L \cdot C - L_0 \cdot C_0)}{L} \right]$$

De cette manière, on obtient les courbes de concentration en CO_2 en fonction du temps, c'est-à-dire les cinétiques de diffusion du CO_2 au-dessus de la flûte.

On regroupe alors les séries de mesures qui ont été réalisées dans les mêmes conditions pour faire une moyenne et un écart-type sur 10 d'entre elles.

Pour cela, à partir des notes prises on sélectionne les séries où le nombre de sites naturels de nucléation est inférieur à 5, si elles n'ont pas été écartées avant. De plus, il peut arriver que les mesures aient des valeurs très « dispersées » autour de l'allure générale de la courbe malgré toutes les précautions prises. Un courant d'air par époque de forts vents ou par fuites d'airs dans la salle d'expériences suffit à provoquer ces désagréments. A force d'expériences, ces détails de conditions de mesures sont notés et la sélection des séries de mesures est plus aisée.

Cette dernière étape de traitement de mesures est une tâche fastidieuse car elle demande du temps pour être faite à la main.

Les relevés se faisant toutes les 2 secondes, il faut repérer l'absorption relative à la diffusion du CO₂ au-dessus de la flûte visuellement à partir de l'interface graphique et, dans la foulée, relever l'heure d'enregistrement des spectres. Par exemple le format du nom d'enregistrement : Data20090605T105328225 indique que la mesure a été effectuée le 5 juin 2009 à 10 h 53 min 28, 225 s. Parfois, il arrive que le début de mesures au buvant de la flûte, repéré à partir des données enregistrées, soit différent du temps qui a été noté au laboratoire lors des mesures. En général, la différence de temps observée sur le repérage du début des mesures au buvant de la flûte n'engendre qu'une différence de 2 secondes.

Pour rendre cette étape plus automatique, une solution consisterait à réaliser un marqueur temporel par action de l'opérateur des mesures lorsqu'on place la flûte sur le montage expérimental.

Une autre solution serait de réaliser une routine intégrée au programme d'acquisition avec un critère de seuil d'absorption, signal de début de mesures au buvant de la flûte, par rapport à la moyenne d'absorption du CO₂ atmosphérique.

Ces deux solutions permettraient une automatisation de la deuxième étape de traitement avec une diminution supplémentaire des erreurs. Cela implique aussi que les traitements de données soient optimisés.

C'est une partie qui mériterait d'être approfondie pour que des critères pertinents puissent être définis et qu'un programme fiable d'automatisation de ces traitements voit le jour.

Les deux étapes de traitement permettent donc d'obtenir les cinétiques de diffusion du CO₂ au-dessus d'une flûte que l'on peut superposer pour comparaison dans différentes situations.

Ce qui vient d'être exposé sur la mise en place du spectromètre laser infrarouge ainsi qu'une partie des résultats de l'étude de la diffusion du CO₂ du champagne ont fait l'objet d'une publication placée en Annexe A [72].

Troisième partie

3 Applications de la spectrométrie à la diffusion du CO₂ au buvant d'un verre de champagne en conditions de dégustation

Dans cette troisième partie, nous allons présenter et analyser les différents résultats obtenus par spectroscopie, d'abord à différentes températures pour un vin de champagne, puis pour différentes boissons. Pour chaque résultat, nous comparerons ce que l'on a obtenu avec ce que la théorie nous permet d'obtenir en prenant en compte les différents paramètres : température, concentration en CO₂, viscosité du liquide et de l'air, l'interface liquide/air... De plus, nous mettrons en parallèle les mesures qui ont pu être réalisées dans les mêmes conditions de température avec une autre technique telle la perte de masse par micro-pesée comme complément dans la compréhension des mécanismes de la désorption du CO₂ hors d'un verre de champagne.

3.1 Résultats

Pour chaque courbe présentée ci-après, nous avons représenté d'abord la concentration en CO₂ ambiant déterminée pendant les cinq premières minutes. Ensuite, sont représentés les points correspondant à l'évolution de la concentration en CO₂ au buvant de la flûte, après que la boisson ait été versée dans la flûte puis placée dans le caisson de mesures. De plus, chaque point représente une moyenne sur 10 séries de mesures sélectionnées selon leurs conditions expérimentales, parmi 20 à 30 séries effectuées au total. Chaque point représenté est aussi accompagné de barres d'erreur prises comme plus ou moins la valeur de l'écart-type en ce point.

En outre, il est aussi important de rappeler que la courbe de points ainsi établie en fonction du temps est appelée par la suite cinétique de diffusion du CO₂, puisqu'elle représente l'évolution de la concentration en CO₂ relevée au buvant de la flûte.

3.1.1 Mesures de la concentration en CO₂ au buvant d'une flûte de champagne stocké dans différentes conditions : effet de la température

Le premier effet que nous avons étudié sur la cinétique de diffusion du CO₂ hors d'une flûte de champagne est l'effet de la température. D'une part, il est d'usage en œnologie de servir un champagne à une température comprise entre 8°C et 10°C pour le déguster et en apprécier les arômes libérés. Le phénomène de diffusion du CO₂ hors du champagne est désigné comme vecteur du phénomène de libération des arômes [73]. C'est pourquoi il est intéressant de comparer les cinétiques de diffusion du CO₂ en fonction des températures de service du champagne. D'autre part, Liger-Belair *et al* ont récemment étudié la cinétique du débit de CO₂ libéré par une flûte de champagne en fonction de la température par μ GC [33]. Les résultats que nous avons obtenus ci-après pourront alors être comparés à ceux obtenus dans ces travaux.

a) Champagne servi à 19°C

La première température utilisée pour les mesures de concentration en CO₂ avec le spectromètre infrarouge est la température ambiante prise à 19°C. Cette température paraît être la moins contraignante à mettre en place mais requiert cependant de recourir à un stockage des bouteilles dans une pièce thermiquement stable. En effet, en vue de réaliser les mesures avec un vin dont la température est stable, il faut assurer un stockage des bouteilles dont la variation en température n'excède pas les 2°C à 3°C entre la nuit et le jour. Ceci permet de sélectionner 10 versements parmi 20 à 30 séries de mesures. Idéalement, une variation de température de +/- 1°C permettrait de diminuer le nombre de versements à effectuer et faciliter la sélection des séries qui correspondent aux meilleures conditions de mesures.

La cinétique moyenne de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte remplie de 100 ml de champagne à 19°C est représentée avec les écart-types de chaque point en Figure 3.1.

Sur cette figure, la cinétique montre une forte décroissance de la concentration en CO₂. Ainsi, au cours d'une dégustation de 15 min d'une flûte de champagne à température ambiante, la concentration en CO₂ relevée au buvant du verre passe de 30000 ppm (3 %) à moins de 6000 ppm (0,6 %), soit une décroissance de 80 %.

L'allure de la cinétique de diffusion du CO₂ établie par spectrométrie fait alors penser à une exponentielle décroissante de **constante de temps τ** :

$$[\text{CO}_2](t) = [\text{CO}_2]^0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

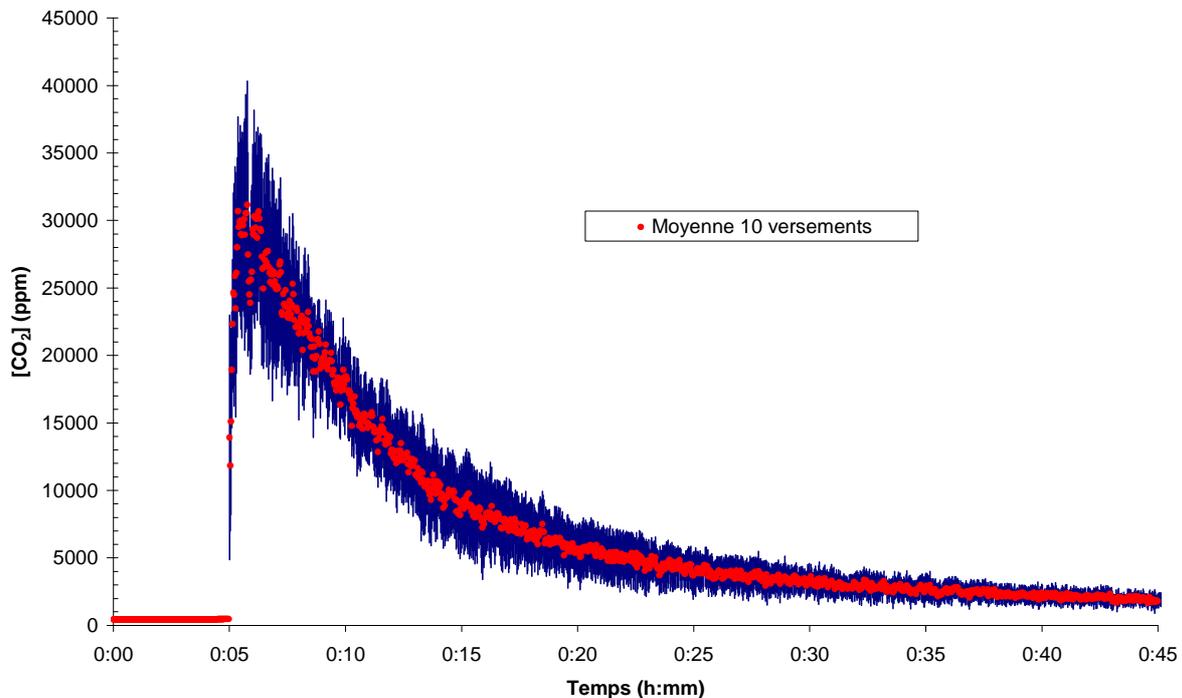


Figure 3.1 : Cinétique de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte de 100 ml champagne servi à température ambiante (19°C)

Cependant, l'approximation de la courbe expérimentale avec une courbe exponentielle théorique ne s'opère pas avec précision, ce qui laisse penser que l'exponentielle n'est pas la seule forme suivie par la cinétique de diffusion du CO₂ hors du champagne. Il semblerait qu'il existe un couplage de la forme exponentielle avec une autre forme d'évolution pour modéliser la cinétique de diffusion.

D'autre part, on peut noter qu'avec les précautions prises pour la température de stockage des bouteilles de champagne, le nettoyage drastique des verres, le nombre de mesures effectuées et la sélection des meilleures conditions de mesures, la moyenne des valeurs de l'écart-type est de 29 %. Cependant cette « erreur » est toute relative puisque la température de service du champagne à 19°C est contrôlée à +/- 2°C. Cette variation de température ne peut engendrer des variations aussi importantes au niveau du volume de CO₂ dégazé, et par conséquent au

niveau de la concentration déterminée au buvant de la flûte. On remarque aussi que l'écart-type est bien plus important que la moyenne sur deux zones distinctes. La première zone se situe juste après le placement de la flûte dans le caisson à environ 5 min sur la courbe et la deuxième zone arrive à environ 15 min sur la courbe de la Figure 3.1.

b) Champagne servi à 4°C

A température ambiante, on s'éloigne un peu des conditions de dégustation car, en œnologie, pour apprécier un vin de champagne, il est d'usage de le servir à une température comprise entre 8°C et 10°C. Cette température peut être vite dépassée avec les échanges thermiques et il vaut mieux servir un champagne plus frais de quelques degrés que trop juste. C'est pourquoi nous prenons un vin conservé à 4°C pendant au minimum 24 h avant les mesures pour s'assurer de la stabilité en température du vin. Avec cette précaution, on fait en sorte que la température du champagne se situe entre 8°C et 10°C après environ 15 min, le temps que nous avons pris comme durée d'une dégustation.

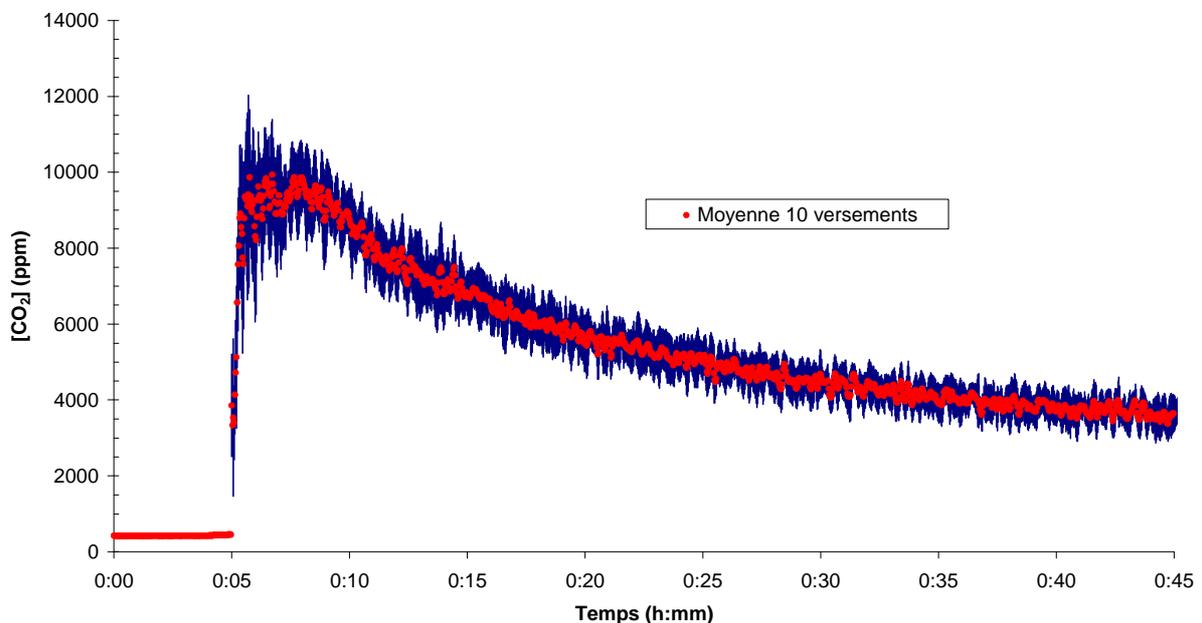


Figure 3.2 : Cinétique de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte de 100 ml de champagne servi à 4°C

La cinétique de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte de 100 ml de champagne servi à 4°C est représentée en Figure 3.2 avec la valeur de l'écart-type pour chaque point de moyenne.

La décroissance de la concentration en CO₂ dans le temps est plus douce qu'à 19°C. Sur l'intervalle de temps de 15 min après le placement de la flûte dans le caisson de mesures, la concentration en CO₂ au buvant de la flûte passe d'un maximum d'environ 10000 ppm (1 %) à environ 5500 ppm (0,55 %), soit une diminution relative de la concentration de 45 %.

Au niveau des valeurs d'écart-type, la moyenne est de 11%. « L'erreur » sur les mesures est ici trois fois moins importante que dans le cas du champagne à 19°C. Ceci s'explique en grande partie par une température de service mieux contrôlée (à +/- 1°C) grâce au stockage des bouteilles dans un réfrigérateur.

A l'instar du champagne servi à température ambiante, on remarque aussi que les écarts-types prennent des valeurs bien au dessus de la moyenne mais sur une zone en particulier ; c'est-à-dire dans les instants qui suivent le placement de la flûte sur la voie de mesures. En s'appuyant sur ces deux courbes (Fig. 3.1 et 3.2) ainsi que sur les observations au cours des mesures, on peut avancer que le dégazage du CO₂ semble être perturbé par les mouvements effectués pour placer la flûte dans le caisson. Dans le cas d'un service à 4°C, cette perturbation est plus nettement visible sur la courbe car la concentration relevée est trois fois moins importante que dans le cas d'un service à température ambiante. Le liquide et sa surface, agités par un mouvement extérieur, retournent à un état normal au bout d'un intervalle de temps qui semble varier en fonction de la température de service du champagne. Ce phénomène serait alors à rapprocher de l'amortissement dû à la viscosité du champagne qui augmente lorsque la température diminue.

c) Champagne servi à 12°C

Lors de la prise de mousse et du vieillissement du vin de champagne, celui-ci est conservé à 12°C, température à laquelle un champagne millésimé peut aussi être servi. Cette température est celle d'un cellier ou d'une cave et nous l'utilisons comme valeur intermédiaire aux deux précédentes températures dans l'étude de l'effet de la température de service du champagne sur la diffusion du CO₂.

A cette température, la décroissance de la concentration en CO_2 dans le temps a une amplitude intermédiaire entre celle observée avec un champagne à 4°C et celle observée avec un champagne à température ambiante. La concentration maximale relevée culminant à un peu moins de 16000 ppm (1,6 %), dans les instants suivant le placement de la flûte, descend aux alentours de 6300 ppm (0,63 %), 15 min après. Cela représente une chute d'environ 60 % de la concentration sur cet intervalle de temps.

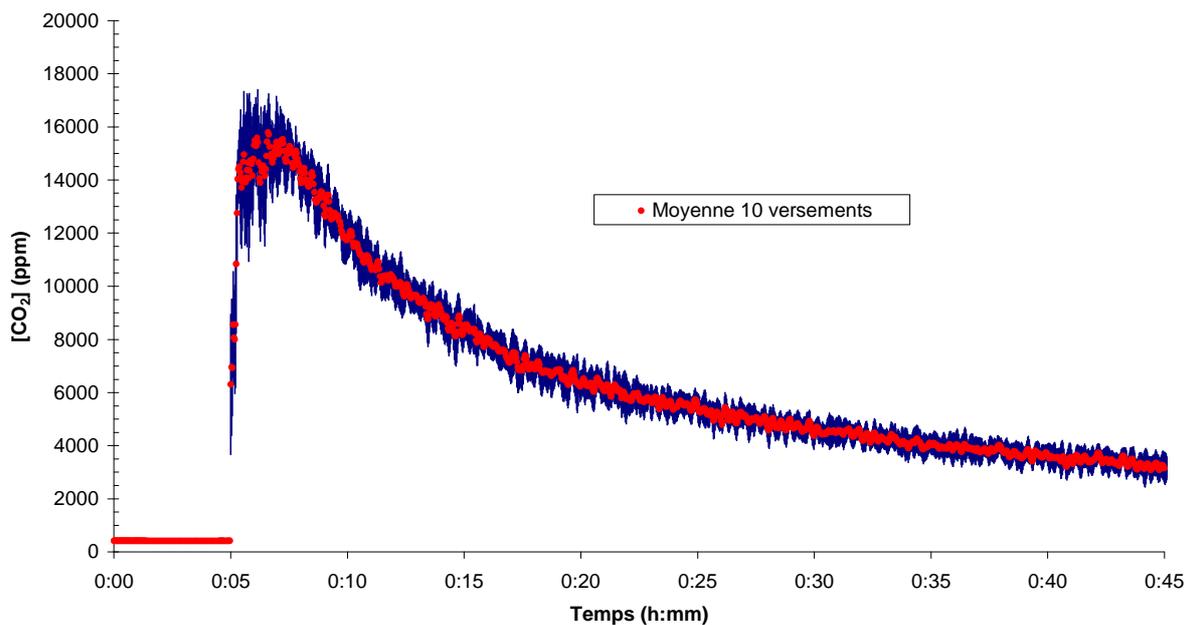


Figure 3.3 : Cinétique de diffusion du CO_2 au buvant d'une flûte de 100 ml de champagne servi à 12°C

La valeur de l'écart-type dans le cas du champagne servi à 12°C est d'un peu moins de 10 %. Comme dans le cas du champagne servi à 4°C , cette « stabilité » des valeurs de mesures s'explique par le stockage dont la température est bien contrôlée avec la nuance d'amélioration qu'apporte un cellier sur la stabilité de la température. De même que pour les deux autres températures, les instants qui suivent le placement de la flûte sont marqués par des valeurs d'écart-type très au-dessus de la moyenne. La forme de la cinétique de diffusion dans cette zone vient renforcer l'analyse d'une stabilisation du liquide peut-être due à la viscosité qui augmente quand la température diminue.

d) Comparaison des cinétiques de diffusion du CO₂ en fonction de la température de service du champagne

Après avoir détaillé les résultats obtenus en spectrométrie avec un champagne à différentes températures, il apparaît que la température influe sur la cinétique de diffusion du CO₂ de plusieurs manières (Fig. 3.4).

Premièrement, la concentration maximale en CO₂ relevée au buvant de la flûte ; c'est-à-dire juste après son placement dans le caisson de mesures, diminue avec la température. Cette concentration passe de 30000 ppm à près de 16000 ppm lorsque la température passe de 19°C à 12°C, soit une différence de 47 % de la concentration mesurée. Lorsqu'on passe à une température de service de 4°C, la concentration relevée au buvant de la flûte est au maximum de 10000 ppm. Ainsi, entre 19°C et 4°C, la concentration maximale en CO₂ mesurée au buvant de la flûte de champagne diminue de 66 %. Il y a là une corrélation entre la température de service du champagne et la concentration maximale en CO₂ relevée au buvant de la flûte qui n'est pas évidente.

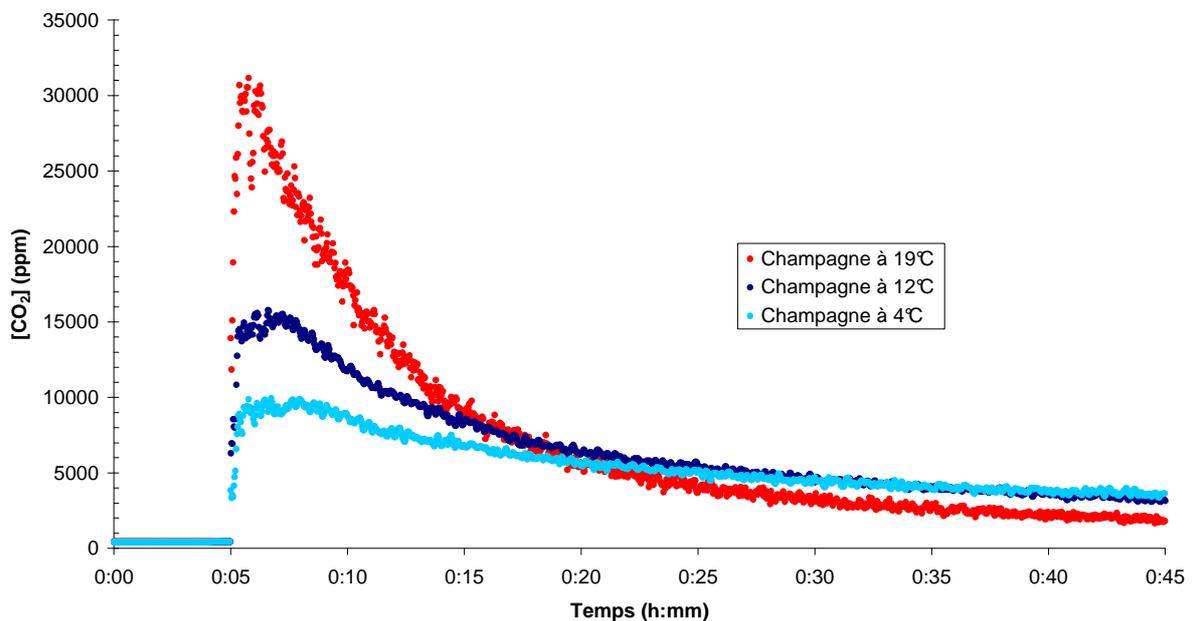


Figure 3.4 : Cinétiques de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte remplie de 100 ml de champagne servi à différentes températures

Néanmoins, au regard de ce qui a été réalisé sur les bulles de champagne, la relation entre température de service du champagne et le flux de CO₂ à la sortie d'un verre rempli de cette

boisson peut nous guider. La littérature sur le sujet est très complète avec, notamment, les conditions de formation et de croissance des bulles [10, 11, 26-28, 74-78]. Dans ces études, ces phénomènes ont été mis en équation à partir des propriétés physico-chimiques du CO₂ dans le champagne ; le débit de CO₂ libéré par les bulles a été modélisé à partir du volume moyen v d'une bulle [33] :

$$\frac{dV}{dt} = N \cdot f \cdot v = N \cdot f \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 = N \cdot f \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3$$

Où N est le nombre de sites de nucléation des bulles, f est la fréquence de nucléation des bulles (s⁻¹) et d est le diamètre moyen d'une bulle (m).

Ces deux derniers paramètres ont aussi été exprimés en fonction de la température du champagne, sa masse volumique ρ (kg.m⁻³) et de sa viscosité η (kg.m⁻¹.s⁻¹) [16, 22] :

$$d \approx T^{5/9} \cdot \left(\frac{1}{\rho g} \right)^{2/9} \cdot \left(\frac{C_l - k_H P}{P} \right)^{1/3} \cdot h^{1/3}$$

$$f \approx T^2 \cdot \frac{(C_l - k_H P)}{\eta P}$$

Où T est la température absolue du champagne (K), C_l est la concentration en CO₂ dissous dans le champagne (kg.m⁻³), P est la pression du liquide qui s'exerce sur la bulle (atm), k_H (kg.m⁻³.atm⁻¹) est la constante de Henry du CO₂ dans le champagne, et h est la hauteur de liquide versé dans le verre.

De cette manière, le volume de CO₂ libéré par les bulles par unité de temps se réécrit :

$$\frac{dV}{dt} \approx N \cdot \frac{T^{11/3}}{\eta} \cdot \left(\frac{1}{\rho g} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{C_l - k_H P}{P} \right)^2 \cdot h$$

Le volume de CO₂ libéré par les bulles par unité de temps est directement fonction de la température à une puissance supérieure à 3. Mais le débit de CO₂ libéré par les bulles dépend

aussi indirectement de la température car la constante de Henry du CO₂ dans le champagne k_H et la viscosité dynamique du champagne η varient en fonction de la température.

On fait l'hypothèse que le rapport du débit de CO₂ libéré par les bulles sur le débit total de CO₂ libéré par la flûte de champagne reste constant si on fait varier la température. On peut alors comparer les valeurs calculées, à partir de la théorie des bulles de champagne, à ce qui est obtenu par spectrométrie au buvant de la flûte.

Si on passe d'une température T_i à une température T_f , le rapport des débits de CO₂ libéré par les bulles entre ces deux températures s'écrit :

$$\frac{(dV/dt)_{T_i}}{(dV/dt)_{T_f}} \propto \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{11/3} \cdot \left(\frac{C_l - k_H(T_f)P}{C_l - k_H(T_i)P}\right)^2 \cdot \frac{\eta(T_i)}{\eta(T_f)}$$

Où la concentration en CO₂ dissous dans le champagne C_l est égale à 12 g/l.

En reprenant la définition de la sursaturation S , on remarque :

$$\frac{C_l - k_H P}{P} = S \cdot k_H$$

On peut réécrire le rapport des débits de CO₂ libéré par les bulles entre deux températures :

$$\frac{(dV/dt)_{T_i}}{(dV/dt)_{T_f}} \propto \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{11/3} \cdot \left(\frac{S \cdot k_H(T_f)}{S \cdot k_H(T_i)}\right)^2 \cdot \frac{\eta(T_i)}{\eta(T_f)}$$

Pour que l'estimation théorique du rapport des débits de CO₂ dû aux bulles entre deux températures soit complète, il faut tenir compte des paramètres accompagnant l'évolution de la température dans l'équation précédente. C'est pourquoi, il est important de connaître l'évolution de la solubilité du CO₂ et de la viscosité dynamique de cette boisson avec la température.

Nous rappelons que la constante de Henry peut être exprimée en fonction de la température par une équation de van't Hoff de la façon suivante [22] :

$$k_H(T) = k_{298K} \exp\left[-\frac{\Delta H_{diss}}{\mathfrak{R}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

Où ΔH_{diss} est l'enthalpie de dissolution du CO₂ dans le champagne : elle vaut 24800 J.mol⁻¹, et k_{298K} , la constante de Henry à 298 K, vaut 1,21 kg.m⁻³.atm⁻¹.

Par application de la relation précédente, on peut faire le rapport de la solubilité du CO₂ dans le champagne à une température étudiée sur la solubilité du CO₂ dans le champagne à 19 °C (Tab. 3.1). La solubilité du CO₂ dans le champagne stocké à 12°C et à 4°C est respectivement 28 % et 73 % supérieure à la solubilité du CO₂ dans un champagne stocké à 19°C.

Température (K)	(T/285) ^{11/3}	Solubilité $k_H(T)$ (kg.m ⁻³ .atm ⁻¹)	Sursaturation $S(T)$	[S.k _H (T)/S.k _H (12°C)] ²
292	1.09	1.49	6.80	1.09
285	1.00	1.91	5.07	1.00
277	0.90	2.58	3.49	0.87

Tableau 3.1 : Constante de Henry et rapports de variables calculés à différentes températures

Si on pose $T_i = 12^\circ\text{C}$, on prend la température moyenne des températures utilisées pour nos mesures comme référence arbitraire (Tab. 3.1). Par rapport à 12°C, le produit de la sursaturation et de la solubilité du CO₂, de même que le terme de la température engendrent, à 4°C et 19°C, une variation d'environ 10 % du débit de CO₂ dû aux bulles.

En troisième et dernier terme, la viscosité dynamique à l'interface liquide/gaz est une constante d'équilibre liée à l'énergie libre de passage de la phase liquide à la phase gaz et à la température. La viscosité dynamique suit une loi d'Arrhenius de type exponentielle de l'inverse de la température [27] :

$$\eta(T) \approx 1.1 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{2806}{T}\right)$$

Lorsque la température diminue, la viscosité augmente (Tab. 3.2). A 12°C et 4°C, la viscosité a, respectivement, une valeur 27 % et 68 % plus élevée qu'à 19°C. Ceci a pour effet que lorsque la température baisse, les bulles remontant à la surface sont davantage freinées qu'à température ambiante.

Par rapport à 12°C, la viscosité dynamique à 4°C et à 19°C engendre une variation d'environ 25 % du débit de CO₂. Dans la plage de températures étudiées ici, la viscosité engendre une variation plus importante du débit de CO₂ que le terme directement proportionnel à la température, et le produit de la sursaturation et de la solubilité du CO₂.

Température (K)	Viscosité dynamique $\eta(T)$ ($10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$\eta(12^\circ\text{C})/\eta(T)$
292	1.64	1.27
285	2.08	1.00
277	2.76	0.75

Tableau 3.2 : Viscosité du champagne en fonction de la température

Le rapport du débit de CO₂ libéré par les bulles à une température étudiée sur le débit de CO₂ libéré par les bulles à la température de référence peut être réécrit :

$$R_{T,12^\circ\text{C}}^{\text{theo}} = \frac{(dV/dt)_T}{(dV/dt)_{12^\circ\text{C}}}$$

De même, le rapport de la concentration maximale en CO₂ mesurée au buvant d'une flûte remplie d'un champagne à une température étudiée sur la concentration maximale en CO₂ relevée au buvant d'une flûte de champagne à la température de référence s'écrit :

$$R_{T,12^\circ\text{C}}^{\text{exp}} = \frac{[CO_2]_T}{[CO_2]_{12^\circ\text{C}}}$$

En prenant l'effet global de la variation de température, on calcule les rapports $R_{T, 12^\circ\text{C}}$ théoriques à 4°C et 19°C qu'on peut comparer aux rapports $R_{T, 12^\circ\text{C}}$ expérimentaux (Tab. 3.3).

Température (K)	$R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ <i>theo</i>	$R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ <i>exp</i>	$\Delta R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$
292	1.51	1.88	0.34
285	1.00	1.00	0.00
277	0.59	0.63	0.13

Tableau 3.3 : $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ théoriques et expérimentaux pour un champagne à 4°C et 19°C

Pour un champagne à 4°C, le rapport $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ expérimental vaut 63 %. Il est alors du même ordre de grandeur que le rapport $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ théorique à 59 %. L'accord entre les deux valeurs, théoriques et expérimentales, est alors très satisfaisant, d'autant que si on prend en compte l'erreur sur les mesures, la valeur théorique se trouve entre les valeurs limites (Fig. 3.5).

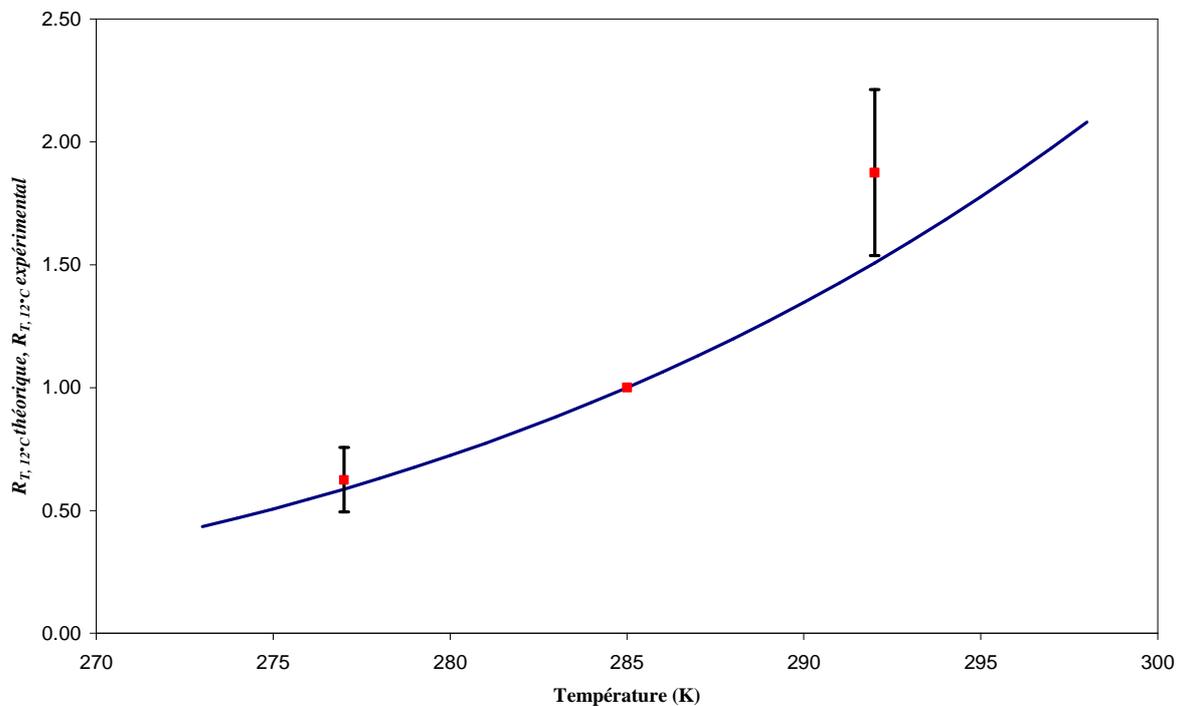


Figure 3.5 : $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ théoriques (courbe bleue) et $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ expérimentaux (points rouges) représentés avec les barres d'erreur

Pour un champagne à 19°C, le rapport $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ expérimental est de 188 %. Il est très éloigné de l'ordre de grandeur du rapport $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ théorique à 151 %. Cependant, après prise en compte de l'erreur sur les mesures, le $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ expérimental est ramené à 154 %. L'accord avec le $R_{T, 12^{\circ}\text{C}}$ théorique est alors nettement amélioré puisque la différence entre les deux valeurs n'est que de quelques pourcents.

L'accord des résultats expérimentaux avec les calculs théoriques est donc globalement bon et comparable à ce qui a été obtenu par micro-pesée avec la prise en compte d'un paramètre supplémentaire par rapport à cette méthode [33].

En comparant des rapports établis à partir de deux quantités différentes, concentration et débit, nous obtenons des résultats similaires. Cet accord de proportions se fait dans les premiers instants qui suivent le versement du champagne. Pour interpréter l'évolution de la diffusion du CO₂ au buvant de la flûte de champagne, il faudra modéliser le mécanisme dans son ensemble et prendre en compte l'évolution de la température de la boisson. Les mesures réalisées ci-dessus serviront d'éléments de comparaison avec la prochaine modélisation de la diffusion au buvant d'une flûte.

3.1.2 Mesures de la concentration en CO₂ au buvant d'une flûte remplie de différentes boissons effervescentes : effet de la concentration en CO₂

Le deuxième paramètre auquel nous nous sommes intéressés dans le mécanisme de diffusion est la concentration en CO₂ dissous dans la boisson. Ce terme est un élément important vis-à-vis de l'évolution du volume de CO₂ libéré par les bulles par unité de temps, tout comme le coefficient de sursaturation dont il fait partie. En faisant l'hypothèse que l'évolution du flux de CO₂ libéré par les bulles influe sur l'évolution du flux total de CO₂ libéré par la flûte, on est en droit de penser qu'une différence de concentration en CO₂ dissous dans le champagne aurait un effet sur le mécanisme global de diffusion de ce gaz.

Cela étant, la plupart des champagnes sont élaborés avec la même méthode et, par voie de conséquence, ils ont des concentrations en CO₂ dissous peu variées. Il faut pouvoir accéder à une différence marquée de concentration en CO₂ dissous par rapport au champagne. Deux boissons facilement accessibles telles une eau gazeuse et de la bière à grand tirage ont alors été choisies pour leur concentration en CO₂ dissous respective de 6,7 g/l et 5,4 g/l. Puis, pour des raisons que nous exposerons plus tard, nous avons également réalisé la cinétique de diffusion du CO₂ hors d'un cidre brut. Toutes les mesures ont été faites avec des boissons servies à 19°C.

Certes, on a rarement l'occasion de déguster de l'eau de Perrier et de la bière dans une flûte. Les mesures ont néanmoins été effectuées avec ce récipient pour garder des conditions de mesures similaires et rendre la comparaison plus aisée entre les résultats obtenus pour chaque boisson.

Comme précédemment, la cinétique de diffusion du CO₂ de chaque boisson est réalisée avec une moyenne de 10 séries de mesures par spectrométrie laser infrarouge. A chaque valeur moyenne de concentration sont associées des barres d'erreur qui représentent la valeur de l'écart-type sur la mesure.

Les résultats obtenus pour chaque cinétique de diffusion sont d'abord détaillés. Puis les courbes sont superposées sur un même graphique pour étudier l'effet de la concentration en CO₂ sur la cinétique de diffusion de ce gaz hors d'une boisson effervescente.

a) Mesures de concentration en CO₂ au buvant d'une flûte de Perrier

Au buvant d'une flûte de 100 ml de Perrier, la concentration en CO₂ relevée est de 16000 ppm (1,6 %), une minute après le placement du verre sur la voie de mesures (Fig. 3.6). Une quinzaine de minutes plus tard, cette concentration n'est plus que de 6200 ppm (0,62%), soit une diminution d'environ 62 %. La décroissance de la cinétique de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte de Perrier est un peu moins importante que celle observée au buvant d'une flûte de champagne.

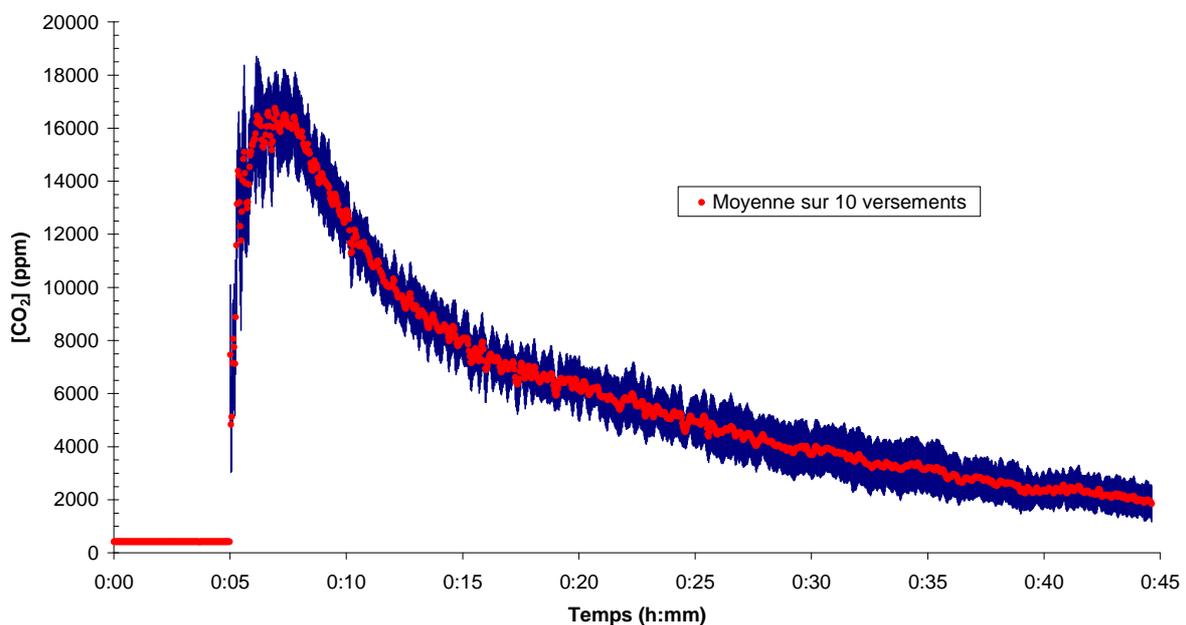


Figure 3.6 : Cinétique de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte remplie de 100 ml de Perrier

Au niveau des écart-types des mesures, leur valeur moyenne est de 20 %. La cinétique de diffusion du CO₂ au buvant de la flûte de Perrier est réalisée avec une meilleure « qualité de reproduction » que celle réalisée au buvant de la flûte de champagne dans les mêmes conditions.

De même que pour le champagne (Fig. 3.1), il existe des secteurs de la cinétique de diffusion du CO₂ hors du Perrier (Fig. 3.6) où la valeur de l'écart-type est très supérieure à la moyenne des valeurs de l'écart-type. De grandes différences de la valeur de concentration en CO₂ sont observables d'une mesure à l'autre dans les minutes qui suivent le placement de la flûte sur la voie de mesure.

Le mouvement de l'opération, même restreint, perturbe le liquide et il faut un certain intervalle de temps (de l'ordre de la minute) pour qu'un équilibre se crée. La deuxième vague apparaît 20 minutes après avoir positionné la flûte sur une période d'une dizaine de minutes. Au début de cet intervalle de temps, la concentration en CO_2 est en-dessous de 5000 ppm (0,5 %) mais il n'y a rien de comparable avec ce qui a été relevé au buvant d'une flûte de champagne ; cette seconde période intervient à une concentration d'environ 10000 ppm (1 %) avec ce vin effervescent.

b) Mesures de concentration en CO_2 au buvant d'une flûte de bière

Sur les 15 minutes d'une dégustation, la concentration en CO_2 relevée au buvant d'une flûte remplie de 100 ml de bière passe d'un maximum de 13000 ppm (1,3 %) à environ 6200 ppm (0,62 %), soit une diminution d'environ 52 % (Fig. 3.7). La décroissance de la cinétique de diffusion du CO_2 est ici plus faible que dans le cas du Perrier. Avec 20 % de CO_2 dissous en moins par rapport au Perrier, la diminution de concentration relevée au buvant de la flûte de bière 15 min plus tard est 16 % inférieure à celle mesurée au buvant de la flûte de Perrier.

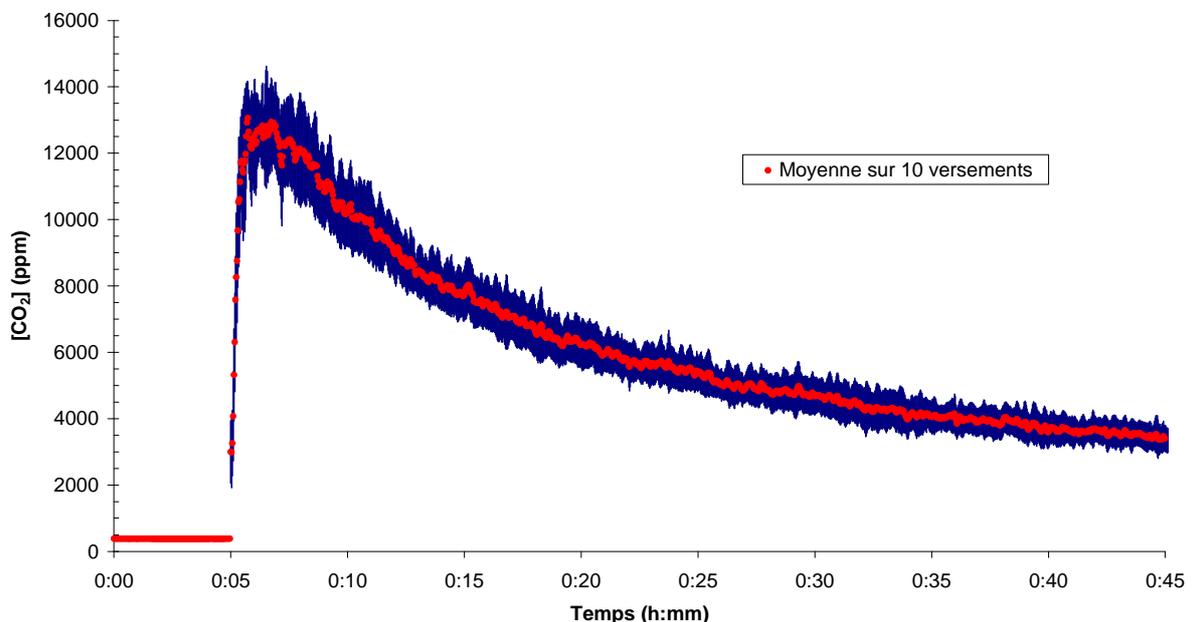


Figure 3.7 : Cinétique de diffusion du CO_2 au buvant d'une flûte remplie de 100 ml de bière blonde à grand tirage

Au niveau des écart-type sur les mesures, leur valeur moyenne est de 11% des valeurs prises. De façon similaire à ce qui a été observé avec le champagne et la bière, l'écart-type est très supérieur à la moyenne sur un intervalle de temps intervenant après le placement de la flûte sur la voie de mesure. Néanmoins, ce phénomène est moins marqué dans le cas de la bière que dans le cas des deux autres boissons. Par rapport aux mesures sur le champagne et sur le Perrier, le retour à l'équilibre de la surface de la bière semble se faire plus rapidement et avec une amplitude moins importante après avoir positionné la flûte.

Dans la chronologie de nos recherches, le choix de sélectionner au départ des boissons effervescentes avec des concentrations en CO₂ dissous différentes a été revu puisque l'une d'entre elles n'est pas une boisson alcoolisée.

En effet, si le CO₂ d'une boisson effervescente alcoolisée était complètement dégazé, on pourrait aussi observer des mouvements de convection dus à des forces de poussée. Ces forces sont créées par la présence de l'éthanol dans la boisson, comme cela peut exister dans les solutions de mélange d'eau et d'alcool [79, 80]. Dans sa thèse, C. Voisin avait fait remarquer que la présence d'alcool dans le champagne a pour effet de diminuer la tension superficielle qui s'exerce sur la paroi des bulles et de favoriser leur remontée [11]. A l'inverse, une concentration moindre en alcool dans la boisson freinerait les bulles dans leur ascension.

D'autre part, au regard de la littérature en science des aliments, l'éthanol joue un rôle de transporteur d'arômes à la surface des aliments liquides [81-83].

Le panel des boissons choisies initialement pour étudier l'influence de la concentration en CO₂ sur la diffusion de ce gaz a donc été élargi. Il faut pouvoir confronter les résultats obtenus avec les trois premières boissons à l'analyse d'une quatrième boisson de même nature que le champagne et la bière, c'est-à-dire une boisson effervescente alcoolisée.

c) Mesures de concentration en CO₂ au buvant d'une flûte de cidre

En complément du champagne et de la bière, la troisième boisson effervescente alcoolisée choisie est le cidre brut (Fig. 3.8).

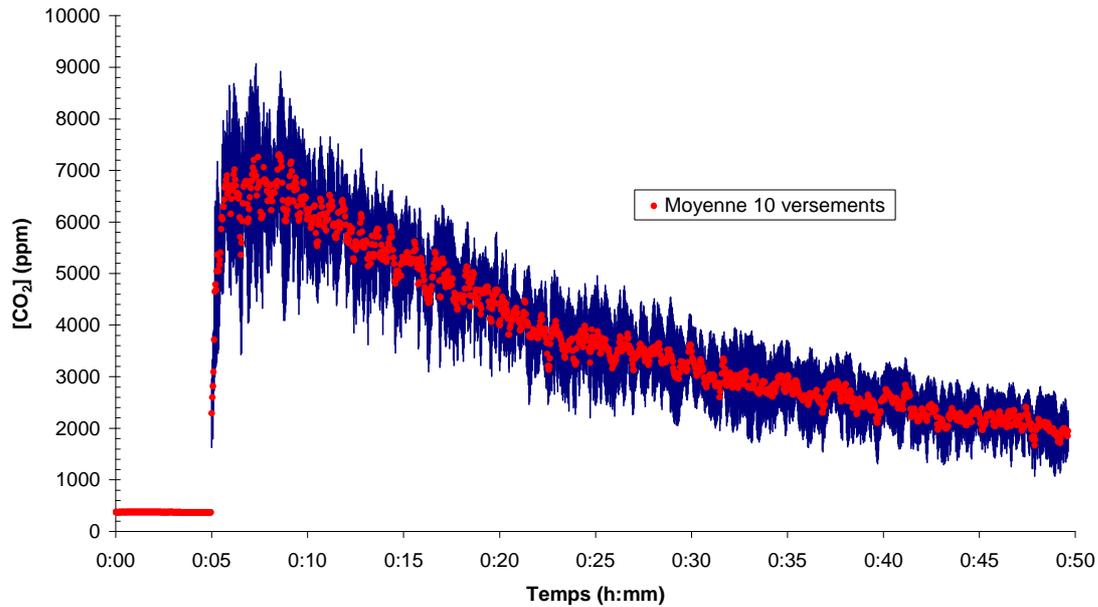


Figure 3.8 : Cinétique de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte remplie de 100 ml de cidre brut

Les points de la cinétique de diffusion du CO₂ hors de cette boisson présentent des écart-types dont la valeur moyenne est de 21 %, valeur médiane des écart-types obtenus avec les autres boissons. Toutefois, par comparaison avec les autres boissons utilisées précédemment, la variation des mesures est moins importante. Au maximum de la concentration en CO₂ relevée, l'écart-type moyen à cette valeur équivaut à 1400 ppm alors que pour le Perrier, dont l'écart-type moyen sur les mesures est de 20 %, cette valeur vaut plus de 3000 ppm. Quant à la forme de la cinétique de diffusion du CO₂ au buvant de la flûte de cidre, elle est bien dessinée, malgré la relativement faible valeur des concentrations présentées par rapport aux autres boissons effervescentes.

Au maximum que l'on peut relever, la concentration en CO₂ au buvant de la flûte de cidre effleure les 7000 ppm (0,7 %). En 15 min, la concentration atteint une valeur inférieure aux 4000 ppm (0,4 %), soit une baisse d'environ 43 % de la concentration sur cet intervalle de temps. En proportions, cette évolution se place en-dessous de l'évolution observée pour la cinétique de diffusion au buvant d'une flûte remplie de bière.

d) Comparaison des cinétiques de diffusion du CO₂ obtenues au buvant d'une flûte remplie de différentes boissons effervescentes alcoolisées

Nous avons détaillé les résultats obtenus pour chaque boisson utilisée : le champagne, le Perrier, la bière et le cidre. Nous avons présenté l'évolution de la concentration en CO₂ à la sortie d'une flûte remplie avec 100 ml de boisson, depuis le placement de l'échantillon jusqu'à 40 min plus tard. En se basant sur le temps moyen d'une dégustation, nous avons relevé les différences de pente dans les décroissances de cinétique de diffusion du CO₂ sur 15 min. Ainsi, dans l'ordre des boissons que nous avons étudiées, du champagne au cidre, la pente de la cinétique de diffusion du CO₂ diminue.

Par ailleurs, nous avons aussi observé que la valeur de l'écart-type est en moyenne de 11 % à 29 % et peut doubler sur un court intervalle de temps qui suit le placement de l'échantillon. Comme nous l'avons montré au chapitre 2, l'erreur sur les mesures due au spectromètre représente moins de 5 % de la concentration en CO₂ atmosphérique. La « variabilité » globale autour de la valeur moyenne est donc à mettre sur le compte de la réalisation des mesures. Malgré les précautions prises dans le protocole et la sélection détaillée des résultats en fonction des conditions de mesures, il reste encore une part de variations engendrées certainement par la manipulation de l'expérimentateur ou encore la projection de gouttelettes dues à l'éclatement bulles, comme il a été observé par tomographie [15]. Celles-ci viendraient alors ponctuellement et aléatoirement occulter une faible partie du faisceau.

Après cette première étape d'analyse de résultats, il est aussi intéressant de comparer les différentes cinétiques de diffusion du CO₂ sur un même graphique où seules les valeurs moyennes sont représentées (Fig. 3.9).

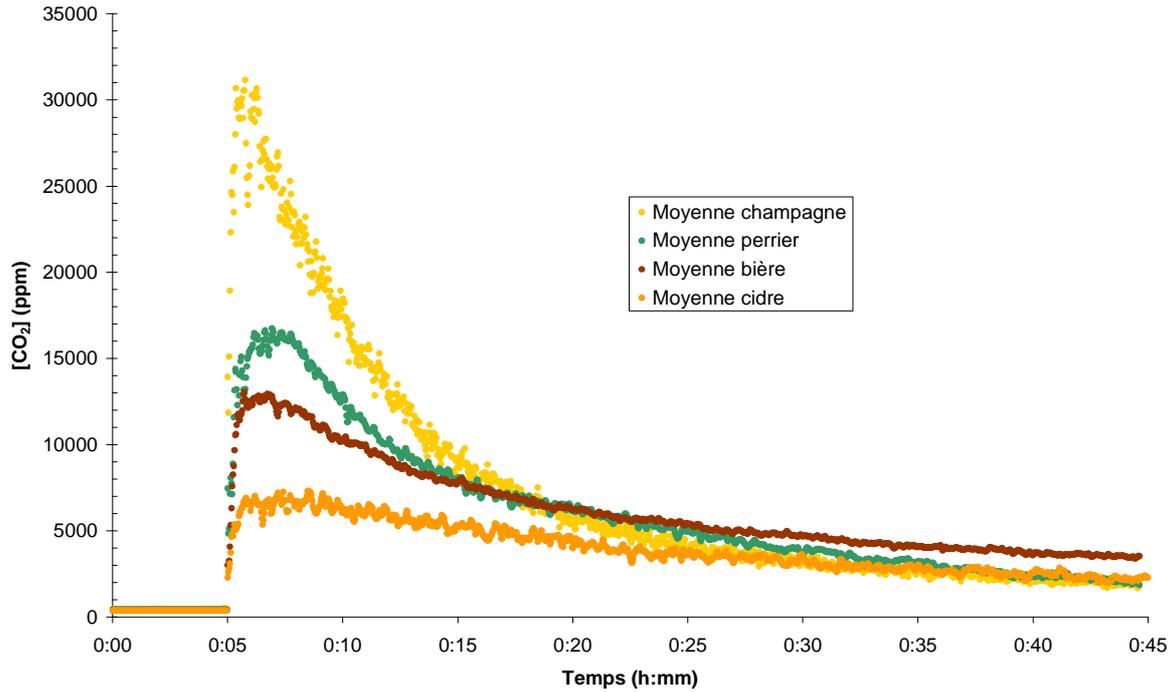


Figure 3.9 : Graphique comparatif des cinétiques de diffusion du CO₂ du champagne, du Perrier, de la bière et du cidre

Si on prend les valeurs maximales de concentration en CO₂ relevées sur le graphique, elles sont d'environ 30000 ppm, 16000 ppm, 13000 ppm et 7000 ppm pour le champagne, le Perrier, la bière et le cidre respectivement (Tab. 3.4). Les rapports de concentration maximale en CO₂ relevée avec le Perrier, la bière et le cidre sur la concentration maximale en CO₂ relevée avec le champagne sont de 53 %, 43 % et 23 % respectivement.

En reprenant le raisonnement tenu avec le champagne servi à différentes températures, nous pouvons écrire le rapport du débit de CO₂ dû aux bulles d'une boisson *i* sur le débit de CO₂ dû aux bulles d'une autre boisson *j* :

$$\frac{(dV/dt)_i}{(dV/dt)_j} \propto \left(\frac{C_l^i - k_H^i P}{C_l^j - k_H^j P} \right)^2 \cdot \frac{\eta_j}{\eta_i}$$

En fonction du coefficient de sursaturation, la relation précédente s'écrit :

$$\frac{(dV/dt)_i}{(dV/dt)_j} \propto \left(\frac{S_i \cdot k_H^i}{S_j \cdot k_H^j} \right)^2 \cdot \frac{\eta_j}{\eta_i}$$

En première approximation, le terme de la masse volumique n'est pas pris en compte. En effet, du champagne au cidre, cette valeur ne varie que de 3 % (Tab. 3.4). Avec une dépendance du débit de CO₂ en $\rho^{-2/3}$, la variation de ρ de 3 % n'engendre qu'une variation du volume libéré par unité de temps de 2 % maximum.

En revanche, la viscosité dynamique entre le champagne et la bière varie d'environ 20 %. De surcroît, entre le champagne et le Perrier, elle varie de plus de 60 % (Tab. 3.4).

Comme pour l'étude de l'influence de la température sur la diffusion, on note le rapport théorique du débit de CO₂ d'une boisson i sur le débit de CO₂ du champagne :

$$R_{i, champ}^{théo} = \frac{(dV/dt)_i}{(dV/dt)_{champ}}$$

De même on écrit le rapport expérimental de la concentration maximale en CO₂ au buvant de la flûte d'une boisson i sur la concentration maximale en CO₂ au buvant de la flûte de champagne :

$$R_{i, champ}^{exp} = \frac{[CO_2]_i^{max}}{[CO_2]_{champ}^{max}}$$

	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	Viscosité dynamique η (10 ⁻³ kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)	Solubilité k_H (kg.m ⁻³ .atm ⁻¹)	Sursaturation S	$R_{i, champ}$ théo	$R_{i, champ}$ exp	$\Delta R_{i, champ}$ exp
Champagne	995	1.68	1.49	6.79	1.00	1.00	0.00
Perrier	999	1.03	1.75	2.83	0.39	0.53	0.09
Bière	1010	1.40	1.49	2.62	0.18	0.43	0.18
Cidre	1022	1.40	1.49	3.30	0.28	0.23	0.09

Tableau 3.4 : Paramètres analytiques du champagne, du Perrier, de la bière et du cidre

Nous prenons les concentrations en CO₂ dissous dans le champagne, le Perrier, la bière et le cidre, dosées par anhydrase carbonique avant versement à 11,6 g/l ; 6,7 g/l ; 5,4 g/l et 6,5 g/l respectivement (Tab 3.5). La valeur de la solubilité du CO₂ dans ces boissons n'est pas déterminée mais nous posons arbitrairement leur valeur. Pour le Perrier, nous posons $k_H = 1,75 \text{ kg.m}^{-3}.\text{atm}^{-1}$ par analogie avec la valeur de cette constante dans l'eau [84]. Pour la bière et le cidre, nous posons $k_H = 1,49 \text{ kg.m}^{-3}.\text{atm}^{-1}$ en prenant comme référence la valeur de la solubilité du CO₂ dans le champagne à 19°C.

Boisson utilisée	Concentration en CO₂ dissous (g/l)
Champagne	11,57 (27)
Perrier	6,66 (1)
Bière	5,41 (2)
Cidre	6,52 (5)

Tableau 3.5 : Concentration en CO₂ dissous dosée dans les différentes boissons utilisées

En prenant le champagne comme référence, le rapport $R_{i, champ}$ théorique vaut 39 % pour le Perrier, 18 % pour la bière et 28 % pour le cidre (Tab. 3.4). Si le rapport expérimental pour le cidre (23 %) est du même ordre de grandeur que le rapport théorique, les rapports expérimentaux pour le Perrier et pour la bière (53% et 43 % respectivement) diffèrent des rapports $R_{i, champ}$ théoriques. Cependant, si on prend en compte les erreurs sur les mesures, les $\Delta R_{i, champ}$ permettent de rapprocher la valeur des $R_{i, champ}$ expérimentaux (44 % pour le Perrier, 25 % pour la bière) de la valeur des $R_{i, champ}$ théoriques.

L'accord des $R_{i, champ}$ expérimentaux avec les $R_{i, champ}$ théoriques est alors correcte car la différence pour le Perrier et la bière n'est plus que de quelques pourcents après prise en compte des erreurs sur les mesures (Fig. 3.10). La différence restante peut néanmoins être diminuée en partie sur les $R_{i, champ}$ théoriques grâce aux 2 % engendrés par la variation de masse volumique d'une boisson à une autre.

Enfin, la solubilité du CO₂ dans le Perrier, la bière et le cidre a été posée de façon arbitraire. Si dans le cas du cidre, la valeur posée semble correcte vu les résultats, les valeurs posées pour la solubilité dans la bière et dans le cidre diffèrent vraisemblablement de la réalité.

Cela renforce l'idée que l'accord obtenu ici entre les $R_{i, champ}$ expérimentaux et théoriques est correct. La détermination précise de la solubilité du CO₂ dans les trois boissons autres que le champagne permettrait de préciser les résultats.

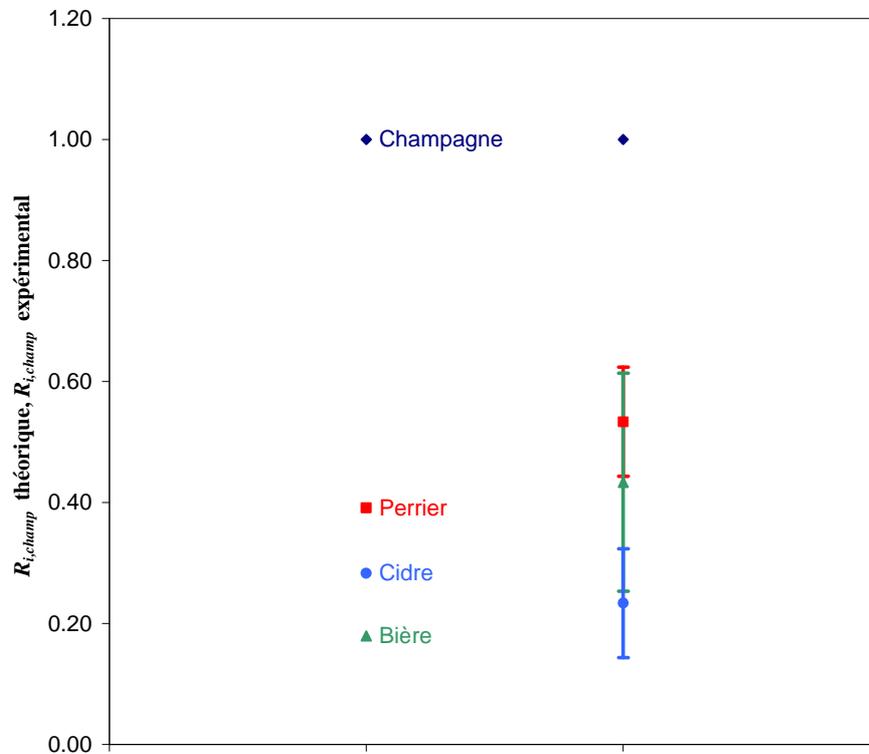


Figure 3.10 : $R_{i, champ}$ théoriques (à gauche) et $R_{i, champ}$ expérimentaux (à droite) pour le champagne, le Perrier, la bière et le cidre

Néanmoins, les résultats obtenus en fonction de la concentration en CO₂ dissous dans une boisson sont alors comparables aux résultats obtenus en fonction de la température dans le cas du champagne (cf. chapitre 3.1.1). Le relativement bon accord des résultats obtenus ici montrent que la voie empruntée avec la théorie des bulles peut nous aider à modéliser la diffusion du CO₂ d'une flûte de boisson effervescente dans les premiers instants qui suivent le versement.

Initialement, les mesures réalisées ici ont pour but de cerner les effets de la concentration en CO₂ sur la diffusion du CO₂ au-dessus d'un verre de champagne. Finalement, en comparant les mesures aux calculs par la théorie des bulles, les résultats obtenus permettent aussi de généraliser ces études à d'autres boissons (alcoolisées, non alcoolisées, sucrées, non sucrées) tout en resserrant les paramètres pertinents du problème.

Par la suite, il pourrait alors être intéressant de faire des mesures par spectrométrie laser infrarouge à partir de boissons alcoolisées dont la nature se rapproche de celle du champagne telles que des crémants et d'autres vins effervescents. Et ainsi vérifier que les résultats obtenus sont comparables à ce qu'on obtient par calcul.

La prise en compte des paramètres de viscosité, de concentration en CO₂ dissous et de solubilité du CO₂ dans la boisson permettent d'avoir une bonne vision de la diffusion sur une courte échelle de temps. Sur une échelle de temps longue, il faut pouvoir prévoir l'évolution de la diffusion par la modélisation complète du phénomène. Les mesures présentées ci-dessus constituent une première base de données expérimentale à comparer avec la prochaine modélisation de la diffusion.

3.2 Diffusion par convection massique

La finalité initiale du projet de détection du CO₂ diffusé par le champagne était de faire le dosage du CO₂ dégazant d'un champagne et la qualité de ce champagne. Celui-ci s'est précisé par la suite sur l'étude du mécanisme de diffusion du CO₂ à la sortie d'un verre de champagne en vue d'étudier son impact sur la libération des arômes à la surface.

Même si les liens ne peuvent pas être établis facilement entre ces deux phénomènes distincts, on peut cependant passer en revue les différents mécanismes de la libération du CO₂ du champagne et voir quel mécanisme il faut ajouter pour arriver à faire le lien entre diffusion du CO₂ et la libération des arômes : la diffusion par convection massique.

Aujourd'hui, le mécanisme de désorption du CO₂ d'un verre de champagne par les bulles est bien défini. La vie d'une bulle de sa naissance au sein du liquide à sa remontée à la surface a été traitée en profondeur [10, 11, 16, 28, 76].

On rappelle alors que le volume de CO₂ libéré par les bulles de champagne par unité de temps a été modélisé dans ces travaux :

$$\frac{dV}{dt} \approx N \cdot \frac{T^{11/3}}{\eta} \cdot \left(\frac{1}{\rho g} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{C_l - k_H P}{P} \right)^2 \cdot h$$

Aussi, la proportion de CO₂ libéré par les bulles a été évaluée à une moyenne de 20% du volume total de CO₂ libéré par une flûte de champagne avec une variation faible de ce rapport au cours du dégazage [28]. Ces résultats, loin d'être intuitifs, sont surprenants car la fréquence de bullage ralentit avec la diminution de la concentration en CO₂ dans le champagne au cours du temps. Mais ceux-ci s'expliquent par le rôle que joue la convection engendrée par les bulles remontant à la surface du champagne. Le mouvement créé dans le liquide assure l'homogénéisation de la teneur en CO₂, ce qui en retour permet d'entretenir l'effervescence et le brassage du liquide. C'est le lien étroit entre dégazage par les bulles et diffusion à travers la surface libre du champagne qui permet de percevoir que le rapport de ces deux phénomènes reste globalement constant au cours du temps. Néanmoins, on ne connaît pas bien comment une variation du volume de CO₂ libéré par les bulles d'une boisson se traduit sur la concentration en CO₂ observée à la sortie du verre.

Le problème de diffusion à travers la surface liquide/air est causé par la différence de concentration en CO₂ entre le cœur du vin et l'air. Il pourrait être abordé comme dans le cas des bulles et la quantité de CO₂ qui diffuse à travers la surface S par unité de temps serait exprimé par :

$$\frac{dn}{dt} \approx D_0 \cdot A \cdot \frac{C_l}{\delta}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire du CO₂, A est l'aire de la surface liquide/air et δ est l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Cette couche assure la continuité entre les deux milieux par la présence d'un gradient de concentration et est d'autant plus fine que le liquide est agité par des mouvements de convection.

Cependant, le mécanisme de désorption du CO₂ dans le verre est différent du mécanisme de diffusion du CO₂ à la surface libre, c'est-à-dire à l'interface liquide/air. Une première observation de cette différence a été faite au LOCA en mesurant la perte de masse dans une flûte de champagne après son versement (Fig. 3.11 a).

Avec un relevé de masse toutes les 5 secondes et une moyenne sur 5 séries de mesures, on passe au volume de CO₂ diffusé par la masse molaire du CO₂, M_{CO_2} , et par le volume molaire d'un gaz, V_m , dans les conditions ambiantes de température et de pression :

$$M_{CO_2} = 44 \text{ g/mol}$$

$$V_m = 24 \text{ L/mol}$$

Pour comparer l'évolution du débit de CO₂ avec ce qui se passe au niveau de la diffusion, on a mesuré dans les mêmes conditions la concentration en CO₂ à la sortie d'une flûte de champagne, puis on a tracé son évolution dans le temps pour obtenir, comme précédemment, la cinétique de diffusion du CO₂ (Fig. 3.11 b).

Les deux courbes présentent une similitude d'évolution qui peut être approchée très grossièrement par une exponentielle décroissante avec un temps caractéristique de décroissance différent d'une courbe à l'autre.

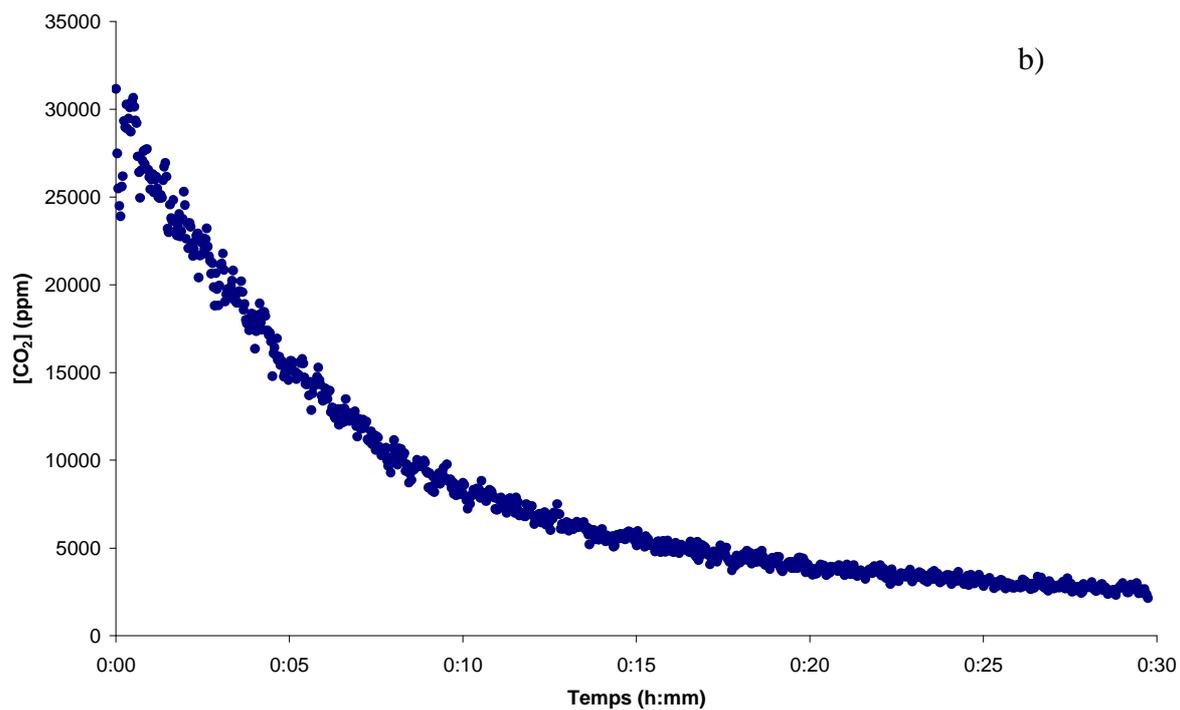
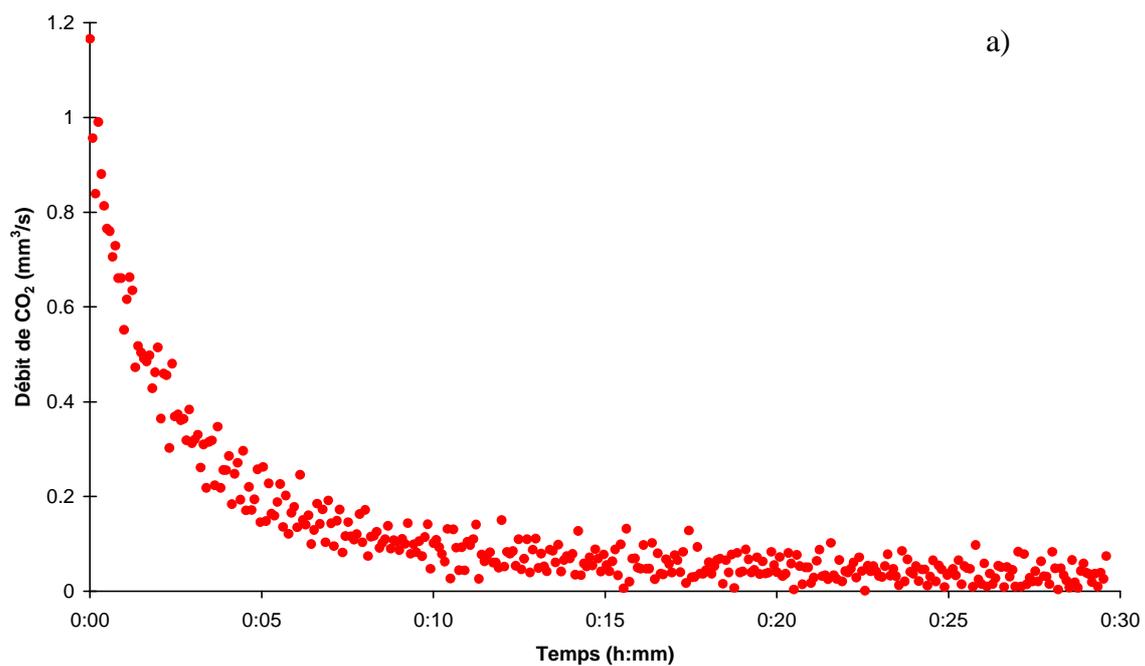


Figure 3.11 : Comparaison des graphiques de a) la masse de CO₂ perdue par le verre et de b) la concentration en CO₂ mesurée à la sortie du verre par spectrométrie

Si on prend 36 % de la valeur maximale du débit de CO_2 dans les mesures par perte de masse où on passe de $1,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à $0,4 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, le temps correspondant est d'environ 2 minutes. Dans le cas des mesures par spectrométrie, pour passer d'une concentration maximale en CO_2 de 30000 ppm à une concentration de 11000 ppm, il faut environ 8 minutes.

La différence d'échelle de temps entre ces deux méthodes de mesures relatives aux mécanismes de désorption et de diffusion du CO_2 montre ici que des phénomènes différents entrent en jeu dans chacune de ces méthodes.

De la désorption du CO_2 dans le verre à sa diffusion à la sortie du verre, il y a 3 étapes différentes. A la désorption au sein du liquide par les bulles, s'ajoutent la diffusion à la surface liquide/air et la diffusion de proche en proche dans les couches de gaz au-dessus du verre avant que le CO_2 n'atteigne la sortie du verre (Fig. 3.12).

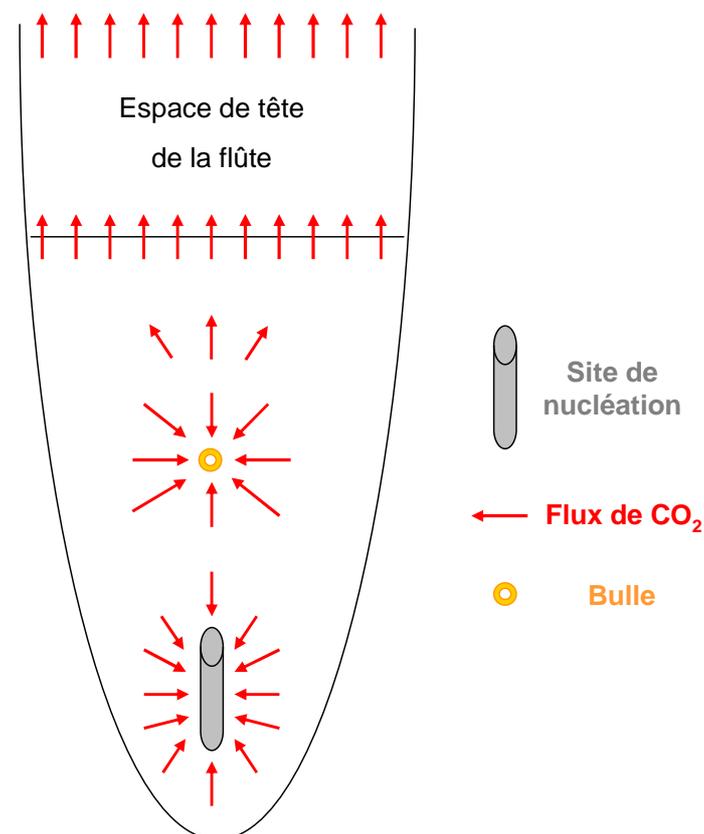
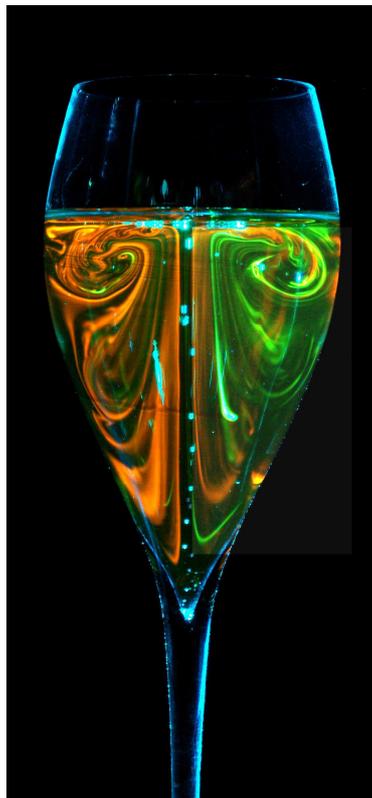


Figure 3.12 : Les 3 étapes de désorption et de diffusion du CO_2 dans une flûte de champagne

Le phénomène physique à l'origine du mécanisme principal de libération du CO_2 au-dessus d'une boisson gazeuse est **la diffusion par convection massique**. A partir de cette expression, on peut remarquer que le fait de considérer à cette étape le seul phénomène de diffusion ne l'isole pas de la désorption qui s'exprime par la nucléation des bulles, à l'origine de la convection.

Si on considère en premier lieu un échange isotherme, ce phénomène a pour origine un gradient en concentration ou en masse volumique d'un ou plusieurs composés à l'interface d'échange qui se situe à la limite des deux phases : liquide et gaz.



**Figure 3.13 : Mouvements de convection créés par les bulles de champagne.
Observation faite par utilisation de 2 colorants, d'après Liger-Belair *et al.* [15]**

La concentration en CO_2 dissous dans une boisson gazeuse est approximée comme étant homogène dans tout le liquide. Cette approximation trouve sa justification dans les mouvements de convection engendrés par la remontée des bulles à la surface du liquide comme il a été observé par tomographie laser dans un verre de champagne [14, 15]. Ainsi, le brassage du liquide assure le renouvellement du CO_2 et l'homogénéité de sa concentration, ce qui, à son tour, assure le bullage et la remontée en surface des bulles sous l'effet de la poussée d'Archimède (Fig. 3.13).

La concentration en CO_2 est alors globalement homogène dans tout le liquide sauf localement sur un faible volume qui correspond à l'étendue et la profondeur de l'interface.

Pour comprendre le phénomène de diffusion globale du CO_2 qui intervient dans un verre de champagne, il faut considérer la surface libre entre les phases liquide et gaz (air). Au voisinage des couches inférieures de la surface du liquide, c'est-à-dire au cœur du liquide, la concentration en CO_2 est maximale et diminue lorsqu'on se dirige vers la phase gazeuse. La variation de concentration ne se fait pas sur la même échelle selon que le liquide est « tranquille » ou animé par des mouvements de convection comme dans le cas d'une boisson gazeuse. Ainsi, la couche dans laquelle le gradient de concentration s'effectue, dépend de la nature du liquide (tranquille ou non). Cette couche où quasiment tout se passe s'appelle **la couche limite de concentration**.

Il est donc important de connaître la valeur de cette couche limite de concentration et d'autres propriétés, sinon d'en avoir une idée, pour avancer dans la compréhension des mécanismes de la diffusion par convection massique. Cette compréhension sera d'autant plus facilitée si les paramètres déterminés permettent de mettre en place une modélisation à confronter aux expériences.

3.2.1. Notion et propriétés de la couche limite de concentration δ_c

La couche limite de concentration δ_c , est la couche située à l'interface (paroi) dans laquelle la concentration en constituants considérés varie du milieu le plus dense. Cette couche est définie pour que l'écart en masse volumique (ou en concentration) représente 99 % de l'écart entre milieu le plus dense et le milieu le moins dense par rapport aux constituants considérés, soit [85, 86] :

$$\frac{\rho_p - \rho(\delta_c)}{\rho_p - \rho_\infty} = 0,99$$

Par application directe à notre cas de figure, ρ_p est **la masse volumique du CO₂ au niveau de la paroi superficielle** en équilibre avec l'atmosphère, et ρ_∞ est **la masse volumique à l'infini**, c'est-à-dire **au cœur de la phase liquide**.

D'autres paramètres sont à considérer pour évaluer la valeur de la couche limite et mettre en place les équations d'évolution du mécanisme de diffusion par convection massique.

Le premier paramètre utile à la détermination de la couche limite de concentration est **le nombre de Schmidt Sc** , qui est défini par :

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

où D est **le coefficient de diffusivité moléculaire** et ν est **la viscosité cinématique**.

Equivalent au nombre de Prandtl en transfert thermique, ce nombre permet de comparer le temps de convection au temps de diffusion.

La viscosité cinématique est définie par le rapport de **la viscosité dynamique η** sur la masse volumique ρ :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Elle permet de réécrire le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D}$$

Par ailleurs, Sc est défini en fonction de 2 nombres, **le nombre de Péclet Pe** et **le nombre de Reynolds Re** :

$$Pe = \frac{UL}{D}$$

$$Re = \frac{UL}{\nu}$$

$$Sc = \frac{Pe}{Re}$$

Avec U la vitesse d'écoulement du fluide et L la longueur caractéristique du système.

Il existe 2 grandes catégories de classement des fluides selon l'ordre de grandeur de Sc [87] :

- Mélange à base d'eau : $400 \leq Sc \leq 2000$
- Mélanges gazeux : $0,2 \leq Sc \leq 2,6$

L'évaluation du nombre de Schmidt est délicate à l'interface liquide/air car on se trouve entre deux phases. On peut toutefois prendre les valeurs de masse volumique et de viscosité dynamique du champagne (Tab. 3.6) pour évaluer le nombre de Schmidt dans le champagne. En prenant également la valeur du coefficient de diffusion du CO_2 dans le champagne à $1,41 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [88], on peut écrire :

$$Sc \approx 1200$$

L'évaluation du nombre de Schmidt servira de base pour évaluer le coefficient de diffusion moléculaire du CO_2 , terme moteur du phénomène de diffusion, dans la couche limite de concentration ainsi que les différents autres paramètres qui l'accompagnent.

3.2.2. Coefficient de diffusion moléculaire

Pour évaluer le **coefficient de diffusion moléculaire du CO₂ D** , appelé aussi **constante de diffusivité**, il faut considérer la concentration du CO₂ dans un milieu à l'interface de la phase liquide et de la phase gaz. A partir de la définition de la couche limite, on peut écrire la masse volumique du CO₂ à la valeur de la couche limite :

$$\rho_{CO_2}(\delta_c) = 0,99 \rho_\infty + 0,01 \rho_p$$

Par continuité de la viscosité dynamique à l'interface et par analogie avec la masse volumique, on peut écrire :

$$\eta(\delta_c) = 0,99 \eta_\infty + 0,01 \eta_p$$

En considérant la diffusion du CO₂, c'est l'air qui joue ici le rôle de paroi et le milieu à l'infini est le champagne. Le fait d'avoir l'air comme paroi d'interface nous donne un cas de figure non classique car l'air est un fluide moins visqueux que le champagne et cela entraîne que la vitesse d'écoulement au niveau de la surface n'est pas nulle. La vitesse d'écoulement pourra seulement s'annuler dans les couches inférieures du champagne sous certaines conditions.

	Masse volumique ρ (kg/m³)	Viscosité dynamique η (kg/m/s)
Air	1,2	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Champagne	995	$1,68 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3.6 : Masse volumique et viscosité de l'air et du champagne

A partir des masses volumiques de l'air et du champagne, et de leur viscosité dynamique respective (Tableau 3.6), ces mêmes propriétés peuvent être évaluées dans la couche limite de concentration pour un champagne à l'équilibre thermique avec le milieu ambiant (19°C) :

$$\rho(\delta_c) = 985 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta(\delta_c) = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m/s}$$

Le coefficient de diffusion moléculaire dans la couche limite, D_c , du champagne à 19°C peut être à son tour évalué à partir du nombre de Schmidt et des paramètres précédents évalués à la couche limite de concentration :

$$\frac{\eta(\delta_c)}{\rho(\delta_c) \cdot D_c} \approx 1200$$

$$D_c \approx 1,42 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La valeur du coefficient de diffusion moléculaire du CO₂ dans la couche limite est beaucoup plus proche de ce même coefficient dans le champagne que de celui dans l'air à $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le résultat de cette évaluation est très cohérent avec le cas d'une couche limite située dans le liquide et à l'équilibre avec l'atmosphère.

Au cours du phénomène de diffusion, la concentration en CO₂ dissous dans le champagne diminue. La fréquence de nucléation des bulles et leur volume diminuent également, et de ce fait, l'écoulement du fluide entraîné par l'ascension des bulles ralentit. Ainsi au cours de la diffusion, les nombres de Péclet et de Reynolds diminuent.

A un instant t et à proximité de la couche limite de concentration, la concentration en CO₂ dissous dans le champagne ne sera pas la même le long de la ligne de courant ; c'est-à-dire le long de la trajectoire matérialisée par les molécules de liquide entraînées à la vitesse d'écoulement U . En d'autres termes, comme la vitesse d'écoulement n'a pas une valeur infinie, il existe une inhomogénéité de la concentration

C'est pourquoi, il convient de définir un nombre de Reynolds local sous la surface en fonction de la distance r par rapport à l'axe de symétrie du verre :

$$\text{Re}_r = \frac{Ur}{\nu} = \frac{\rho Ur}{\eta}$$

D'après les études faites sur la vitesse de remontée des bulles du champagne, la vitesse moyenne d'écoulement U peut être évaluée à environ $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ [11].

S'il n'y avait pas de paroi de verre au bout de la distance L de 2,5 cm correspondant au rayon du verre, la vitesse d'écoulement resterait la même sur cette longueur.

Dans ce cas, en prenant la viscosité et la masse volumique du champagne, on pourrait écrire que le nombre de Reynolds vaut à cette abscisse :

$$\text{Re}_{L=2,5 \text{ cm}} \approx 84$$

L'écoulement est laminaire le long de la surface ($\text{Re} < 10^5$). Aussi, le nombre de Reynolds compare le temps de diffusion de la quantité de mouvement au temps de convection de la quantité de mouvement. On voit ici que le temps de diffusion de la quantité de mouvement est plus grand que le temps de convection : le mécanisme de convection massique est prépondérant par rapport au mécanisme de diffusion pure.

Cependant, le fait que la paroi du verre existe engendre que la vitesse d'écoulement n'est pas la même partout sous la surface du liquide et que la concentration en CO_2 n'est pas complètement homogène du centre de la surface au bord de la paroi du verre au même instant t . De plus, à l'interface air/liquide, on peut écrire pour un fluide animé d'une vitesse vectorielle \vec{V} :

$$\text{div} \vec{V} = 0$$

Comme on le verra au chapitre 3.2.5, on trouve que la vitesse d'écoulement U varie en fonction de l'inverse de la distance r à l'axe de symétrie de la flûte :

$$U(r) = U_0 \cdot \frac{r_0}{r}$$

Où U_0 est la vitesse à l'abscisse r_0 pris comme point de départ de l'écoulement.

Ainsi, le nombre de Reynolds local se réécrit :

$$\text{Re}_r = \frac{\rho \cdot U_0 \cdot r_0}{\eta}$$

3.2.3. Coefficient de convection massique (vitesse de diffusion)

Un autre paramètre qui définit la diffusion de masse par convection est le **coefficient de convection massique K** appelé aussi **vitesse de diffusion**. Ce coefficient peut être évalué à partir du **nombre de Stanton massique St_m** , tel que [86] :

$$St_m = \frac{K}{U}$$

Pour un fluide dont les propriétés sont telles que celles définies ici, le nombre de Stanton massique moyen sur la longueur r vaut :

$$St_m = \frac{2}{3} \cdot Re_r^{-1/2} \cdot Sc^{-2/3}$$

On en déduit :

$$K = \frac{2}{3} \cdot U \cdot Re_r^{-1/2} \cdot Sc^{-2/3}$$

Le coefficient de diffusion massique ou vitesse de diffusion moyen(ne) varie en fonction de l'inverse de r , la distance par rapport à l'axe de symétrie du verre :

$$K = \frac{2}{3 \cdot r} \cdot \sqrt{\frac{\eta \cdot U_0 \cdot r_0}{\rho}} \cdot Sc^{-2/3}$$

La vitesse de diffusion est maximale à proximité de l'axe du verre et diminue très rapidement dans les premiers millimètres (Fig. 3.14). Plus précisément, la vitesse de diffusion est maximale au voisinage du rayon de remontée des bulles : ce rayon est restreint et on peut l'estimer si on se place dans les conditions d'une flûte gravée et lavée afin de n'obtenir aucun site de nucléation parasite.

La couronne d'impacts au fond du verre faisant un diamètre moyen de 3 mm, on peut estimer qu'avec les forces de répulsions entre les bulles et avec ce qui a été observé lors des mesures, le diamètre formé augmente en surface à 5 mm.

Au voisinage de cette couronne, la vitesse d'écoulement sous la surface est à sa valeur maximale et la vitesse de diffusion du CO_2 à travers la surface peut être évaluée à partir des autres paramètres :

$$K_{\text{CO}_2} \approx 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$$

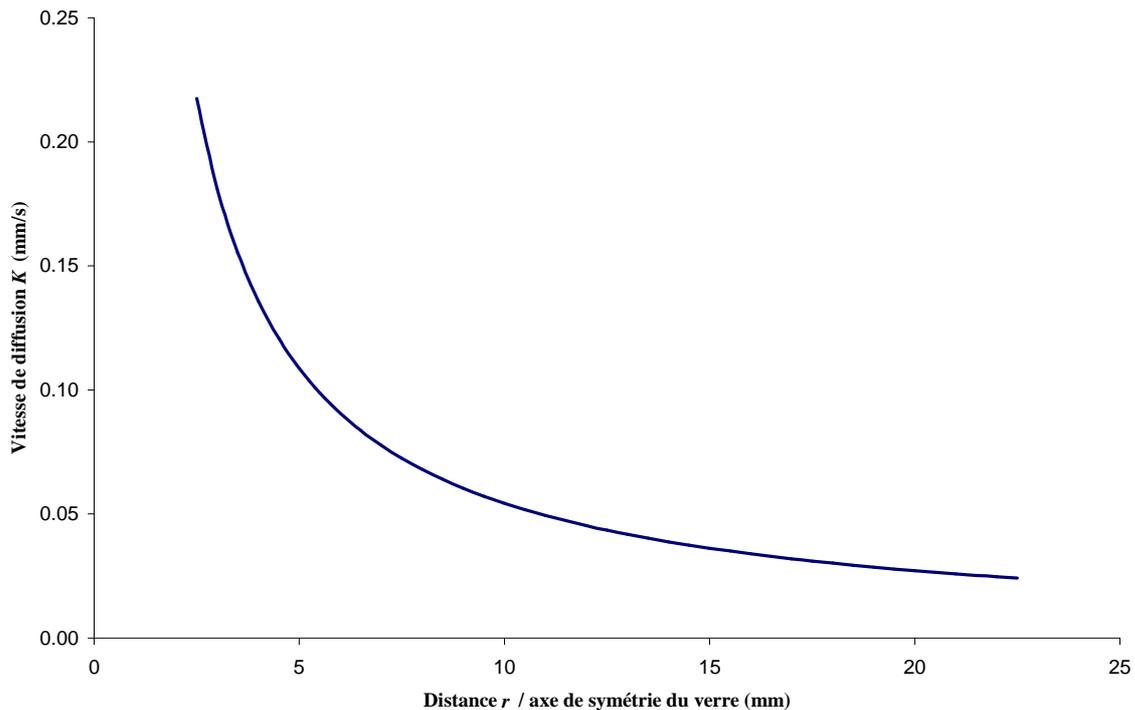


Figure 3.14 : Valeur moyenne de la vitesse de diffusion du CO_2 en fonction de la distance r par rapport à l'axe de symétrie du verre

Les valeurs calculées ici pour la vitesse de diffusion, tout comme les autres paramètres qui dépendent de U , sont exprimées en fonction d'une vitesse d'écoulement à un instant t . Sans tenir compte de l'instant auquel ces calculs sont réalisés, l'expression des paramètres de la diffusion permet de visualiser sur des courbes comment la diffusion se répartit sur la surface. A l'abscisse $r = R/2$, la vitesse de diffusion est divisée par un facteur 5 par rapport à la vitesse de diffusion à proximité de la zone de remontée des bulles. La diffusion est alors 5 fois moins rapide à cet endroit et semble opérer sur la moitié de la surface. Cependant, qui dit vitesse dit distance à parcourir. Il reste donc à savoir comment évolue l'épaisseur de la couche limite de concentration sous la surface du champagne pour se prononcer sur la répartition de la diffusion du CO_2 sur la surface.

3.2.4. Détermination de l'épaisseur de la couche limite de concentration

La détermination de la couche limite de concentration passe par la résolution des équations de conservation de masse et de conservation de la quantité de mouvement à l'interface air/liquide. Ces équations et leur résolution seront présentées plus loin pour le cas particulier du champagne à température ambiante.

En modélisant notre écoulement comme un écoulement laminaire externe [85, 86], l'épaisseur de la couche limite de concentration a pour solution :

$$\delta_c = 5 \cdot \sqrt{\frac{\nu \cdot r}{U}} \cdot Sc^{-1/3} = 5 \cdot r \cdot \sqrt{\frac{\eta}{\rho \cdot U \cdot r_0}} \cdot Sc^{-1/3}$$

L'épaisseur de la couche de concentration, à l'équilibre avec la phase liquide et la phase gaz, varie avec la coordonnée r , qui correspond à la distance par rapport à l'axe de symétrie du verre.

La valeur la plus faible de l'épaisseur se situe au voisinage de la couronne de bulles formée en surface, origine prise pour un écoulement, de vitesse U , avec une seule composante selon r parallèle à la surface.

D'après ce qu'on a pu observer lors des mesures, la couronne de bulles s'étale sur un rayon de 2,5 mm au cours des premières minutes. A cette position, l'épaisseur de la couche de concentration vaut (Fig. 3.15) :

$$\delta_c \approx 14 \mu\text{m}$$

Sur la figure 3.15, l'évolution de l'épaisseur de la couche limite de concentration en fonction de la distance par rapport à l'axe du verre a été tracée jusqu'à la distance de 2,25 mm. Cependant, on peut déjà deviner qu'avec la paroi du verre, la vitesse d'écoulement U du fluide aura une valeur et une direction différente de celles qu'elle présente dans une zone non perturbée par la proximité d'une paroi.

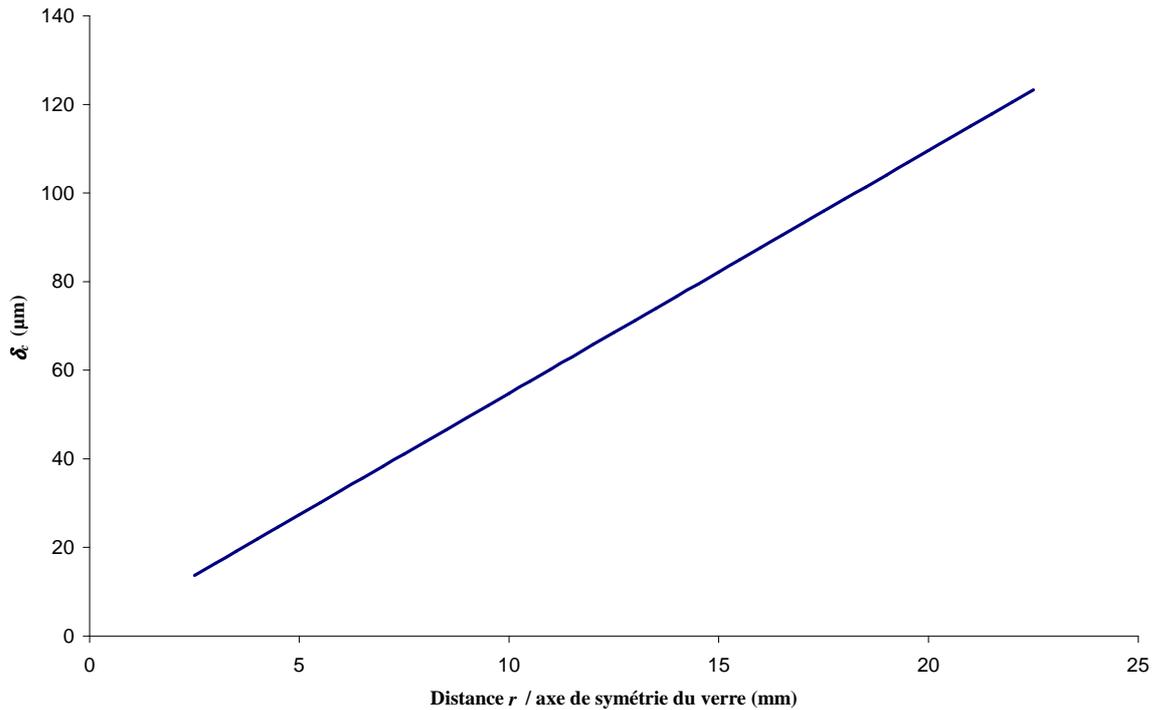


Figure 3.15 : Valeur théorique de l'épaisseur de la couche limite de concentration δ_c en fonction de la distance r par rapport à l'axe de symétrie du verre

La courbe tracée pour l'épaisseur de la couche limite de concentration est purement théorique et, en se basant sur la relation précédente, on se place dans le cas où la vitesse d'écoulement est bien définie suivant la distance r . Dans ce cas, l'évolution de l'épaisseur de la couche limite de concentration est linéaire et à proximité de la paroi du verre, elle atteint la centaine de micromètres.

L'évolution de la couche limite de concentration suit l'inverse de la racine carrée de la vitesse de diffusion. Ainsi, au cours de la diffusion, puisque la vitesse d'écoulement diminue, la couche limite de concentration augmente.

3.2.5. Equations de bilan local

La conservation de la masse totale et le théorème des quantités de mouvement permettent d'établir les équations d'évolution du mécanisme de diffusion par convection massique dans un verre de champagne.

Ainsi, d'une façon générale, pour un fluide animé d'une vitesse vectorielle \vec{V} , on peut écrire à l'interface [85, 86] :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{V} &= 0 \\ \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \vec{V} &= -\frac{1}{\rho} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} p^* + \operatorname{div}(\nu \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \vec{V}) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{V} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \rho &= \operatorname{div}(D \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \rho) \end{aligned}$$

Où p^* est la **pression motrice**, et :

$$\overrightarrow{\operatorname{grad}} p^* = \overrightarrow{\operatorname{grad}} p - \rho \vec{g}$$

Le problème peut être traité de façon générale en coordonnées cartésiennes (Annexe B) mais on s'éloigne de la géométrie cylindrique du système imposé par la géométrie du verre. On se place alors dans un plan (u_r, u_z) où l'axe u_r est parallèle à la surface du liquide et u_z est dirigé vers le bas, de la surface vers le liquide (Fig. 3.16).

Le choix des coordonnées cartésiennes est préféré ici par rapport aux coordonnées cylindriques pour rester dans le domaine général. Même s'il y a, dans le cas particulier de l'utilisation d'une flûte gravée, une symétrie de rotation par rapport à l'axe de la flûte, la conservation des coordonnées cartésiennes permet d'écrire les équations de bilan local dans le cas général. Dans l'étape de résolution de ces équations, les coordonnées pourront être changées si cela peut amener plus facilement à une solution analytique.

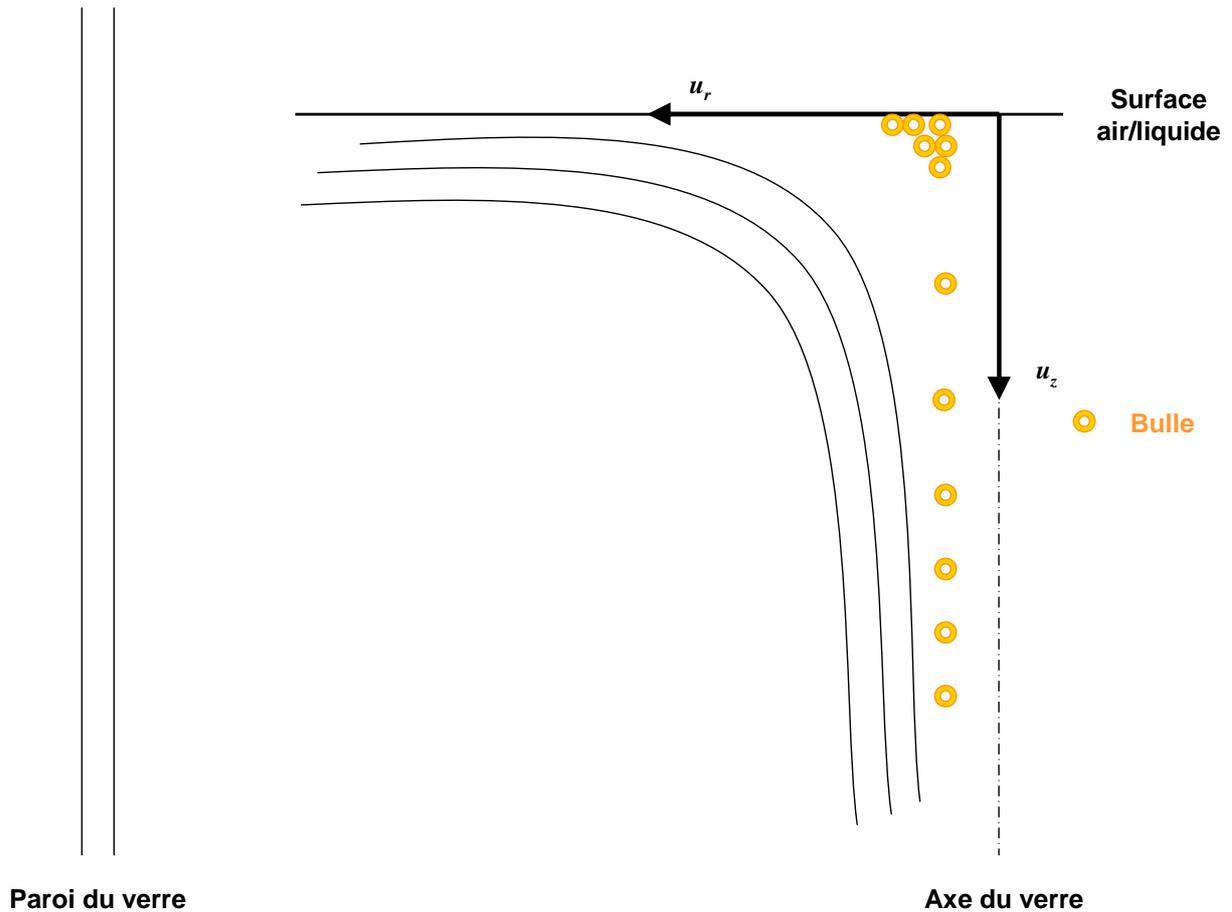


Figure 3.16 : Repère cylindrique pris dans un plan de symétrie de la flûte

On peut alors réécrire les équations, en commençant par la première, en fonction de U , la composante de la vitesse selon l'axe u_r , et V , la composante selon l'axe u_z :

$$\left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r}\right) \cdot U + \frac{\partial V}{\partial z} = 0$$

La figure 3.17 ainsi que la figure 3.16 reprennent le schéma des lignes de courant de l'écoulement du champagne dans une flûte (Fig. 3.18) paru dans les travaux récents sur l'observation des mouvements de convection créés par la remontée des bulles en surface [14, 15, 31, 32].

En se plaçant au voisinage de la zone qui nous intéresse dans notre problème ; c'est-à-dire la couche limite de concentration δ_c , nous devons faire un certain nombre de considérations et d'approximations qui permettent de mener à bien la résolution des équations de bilan local.

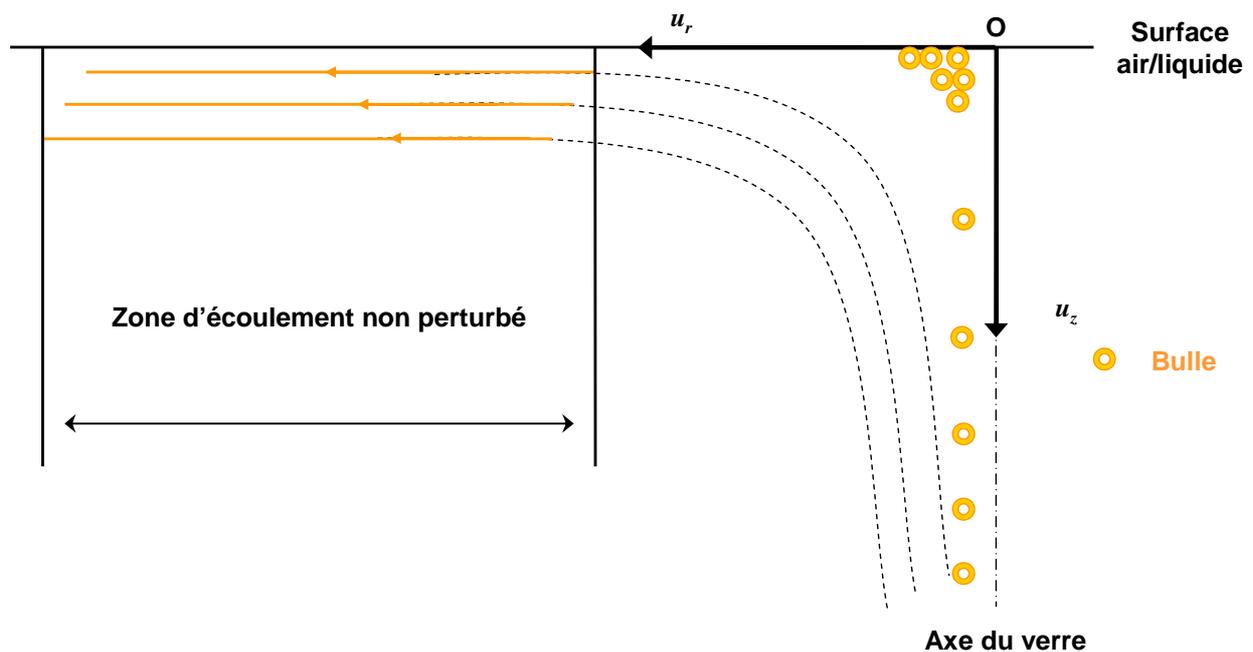


Figure 3.17 : Zone où l'écoulement du fluide n'est pas perturbé par les bulles et par la paroi du verre (en utilisant des flûtes gravées)

Premièrement, en dehors des zones limites du système que sont le voisinage de la paroi et le voisinage de l'axe de symétrie du verre (gravé), la vitesse d'écoulement du fluide n'a qu'une composante selon l'axe u_r du référentiel considéré sur le schéma de la figure 3.17.

A proximité de l'interface, on a :

$$V = 0 \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial z} = 0$$

On peut donc réécrire l'équation :

$$\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{U}{r}$$

La vitesse d'écoulement U a alors la forme :

$$U(r) = U_0 \cdot \frac{r_0}{r}$$

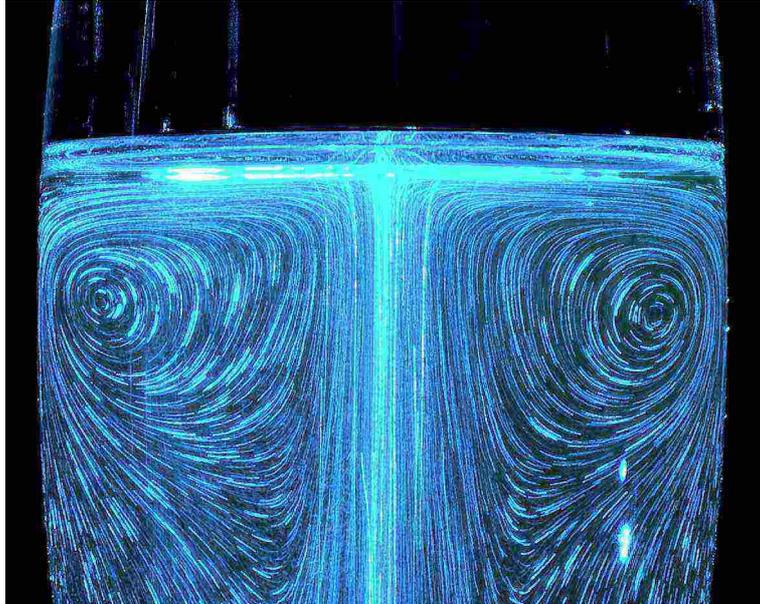


Figure 3.18 : Lignes de courant observées dans une flûte de champagne par tomographie, d'après [15, 32]

On prend maintenant la deuxième équation de bilan local. On peut montrer que seule la composante projeté sur u_r n'est pas nulle. On écrit alors :

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial r} + V \frac{\partial U}{\partial z} = \nu \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right) \right] + \frac{\partial v}{\partial z} \cdot \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}$$

En se plaçant à proximité de la surface du liquide mais sous la couche de diffusion, la viscosité du liquide ne varie pas selon u_z :

$$\frac{\partial \nu}{\partial z} = 0$$

De plus, au voisinage de l'interface liquide/air, on peut globalement négliger le gradient de pression selon u_r :

$$\frac{\partial p}{\partial r} \approx 0$$

Finalement, pour la variation de la vitesse en fonction du temps, il vient après simplifications :

$$\boxed{\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{U^2}{r} + \frac{\nu}{r^2} \cdot U + \nu \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}}$$

De même, pour la troisième équation du bilan local, on a :

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left[\frac{\partial \rho}{\partial r} \cdot \left(\frac{1}{r} + \frac{U}{D} \right) + \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right]}$$

Malgré un problème sans convection thermique et simplifié, les équations obtenues ne permettent pas de résoudre l'évolution du système de façon analytique. Cependant, si on veut faire une petite analyse de ce qui a été obtenu, on peut voir que les évolutions temporelles de la vitesse d'écoulement et de la concentration en CO₂ dissous dans le liquide vont dépendre de leur évolution spatiale respective.

Il faut alors passer à une résolution numérique pour espérer modéliser complètement la diffusion du CO₂ par convection massique. En attendant, la diversification des mesures de concentration avec le spectromètre laser infrarouge pourront servir de support de comparaison avec les calculs du modèle lorsque celui-ci sera complètement défini.

3.3 Perspectives : diffusion du CO₂ et libération des arômes

Dans la littérature, la libération des arômes d'un aliment est un thème très actif. Le sujet est même de plus en plus présent depuis qu'il a été établi que la libération des arômes dépend du coefficient de partition entre phase gazeuse et phase liquide [82, 83, 89- 92] :

$$K_{gl} = \frac{C_g}{C_l}$$

Ce coefficient, qui exprime le rapport de la concentration d'un composé volatil dans l'air sur sa concentration dans le liquide, est le terme « moteur » de la diffusion d'un composé volatile contenu dans un aliment.

En effet, ce phénomène de diffusion pure suit **la première loi de Fick** :

$$\frac{dn}{dt} = J \cdot S$$

à partir de laquelle, Marin et al ont établi un modèle en fonction de la concentration en ce composé dans le liquide [91].

De forme assez simple, les principales difficultés qui se présentent dans l'utilisation de ce modèle proviennent du fait que le coefficient de partition est différent d'un composé volatil à un autre.

De plus, ce coefficient dépend aussi fortement de la température [93]. Comme la viscosité, le coefficient de partition d'un composé volatil suit une **loi d'Arrhenius** :

$$K_{gl} = K_0 \exp\left(-\frac{G}{RT}\right)$$

Où G est une énergie fonction des forces d'attraction et de répulsion qui existe entre la molécule volatile et les autres molécules présentes. Pour chaque composé volatil, chaque arôme, selon la composition de l'aliment, la fonction G est différente. Il peut alors exister une multitude de valeurs de la fonction G pour un arôme selon le type de boisson [83].

L'étude de la libération des arômes des aliments est donc très complète mais les études sur la libération des arômes d'un vin effervescent avec ces méthodes sont rares et la chromatographie leur est préférée [94, 95].

Jusqu'à très récemment, le transport des arômes par les bulles du champagne à la surface du liquide n'avait pas été étudié [73]. Les résultats montrent que la concentration en composés volatils amenés à la surface par les bulles est très importante par rapport à la concentration de ces composés dans le cœur du liquide.

Les bulles du champagne entraînent dans leur ascension une grande proportion de composés volatils qu'ils libèrent à la surface. Avec les résultats que nous avons obtenus dans cette thèse, il serait intéressant de suivre la dynamique de libération des arômes à la surface en même temps que les mesures de concentration en CO₂ par spectrométrie en fonction de la boisson et/ou en fonction de la température.

Si on reprend la cinétique de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte de champagne à 19°C (Fig. 3.1), on remarque que la concentration chute d'environ 50 % dans les 5 premières minutes, alors que pour le champagne à 4°C, la concentration ne diminue que de 10 % sur le même intervalle de temps (Fig. 3.2).

Le brassage du liquide entraîné par la remontée des bulles de CO₂ se fait de façon plus constante lorsque la température est diminuée. Par la même voie, les arômes seraient amenés plus rapidement à la surface avec un champagne à 19°C qu'avec un champagne à 4°C. Cependant, leur libération par diffusion ne serait pas forcément plus rapide avec un champagne à 19°C qu'avec un champagne à 4°C. A l'image de la viscosité, la nature du champagne en termes de « drague » des composés peut varier avec la température. Ainsi, même si le brassage du champagne est plus rapide à 19°C qu'à 4°C, celui-ci n'implique pas un « entraînement » plus efficace des composés volatils à la surface. Comme nous l'avons vu dans nos résultats, la variation de température déclenche une compétition dans la libération du CO₂ entre plusieurs termes dominés par la viscosité.

Sans pour le moment faire de lien entre diffusion de CO₂, libération et perception des arômes, cette première approche permet déjà d'aborder la physique et la chimie derrière le choix d'une température de dégustation.

Il serait aussi intéressant de faire une évaluation de la vitesse d'écoulement du fluide et/ou du coefficient de diffusion moléculaire dans le champagne à ces températures. Ceci permettrait de progresser en parallèle dans la modélisation de l'évolution de la concentration en CO₂ dissous dans le champagne et de la diffusion.

3.4 Autres perspectives

Les études présentées ici n'ont été réalisées que brièvement sur quelques mesures pour servir de travaux préliminaires à des axes de recherche envisagés. Néanmoins, les premiers résultats révèlent des points d'intérêt qui méritent d'être discutés.

3.4.1 Mesures avec une flûte de forme différente

Dans l'introduction de présentation de cette thèse ainsi que par la suite, nous expliquons que le spectromètre laser infrarouge que nous avons développé, est pensé pour réaliser des mesures de concentration en CO₂ dégazé au buvant d'une flûte mais aussi au buvant d'autres types de contenant. Cela sous-entend bien sûr que des mesures peuvent être réalisées avec des coupes, contenant plus évasés mais aussi avec d'autres flûtes dont la forme s'éloigne de la flûte classique « cylindrique ». Les résultats obtenus par spectrométrie avec des flûtes et des coupes pourraient alors être comparés aux récentes micro-pesées de Liger-Belair *et al.* [34].



Figure 3.18 : Flûte « Effervescent » à la forme particulière du buvant qui se referme

Parmi les flûtes à champagne, il existe bien des formes différentes. L'une d'entre elles nous est parvenue du fabricant Mikasa sous le nom de « Effervescent ». Dans sa description, cette flûte à la forme reconnaissable entre toutes est présentée comme mettant en valeur les arômes qui se concentrent de façon importante grâce à son buvant refermé (Fig. 3.18).

Sur les quelques expériences que nous avons réalisées à l'aide de cette flûte, nous observons que la concentration maximale en CO₂ dégazé est plus importante que la concentration en CO₂ relevée au buvant d'une flûte classique (Fig. 3.19). La contenance de cette flûte diffère largement de la contenance d'une flûte classique avec 20 centilitres contre 10-12 centilitres respectivement. Comme la hauteur de liquide versée dans la flûte intervient dans le débit de CO₂ dû aux bulles, on imagine bien que cela engendre des différences de concentration maximale en CO₂ relevée au buvant de ces deux flûtes.

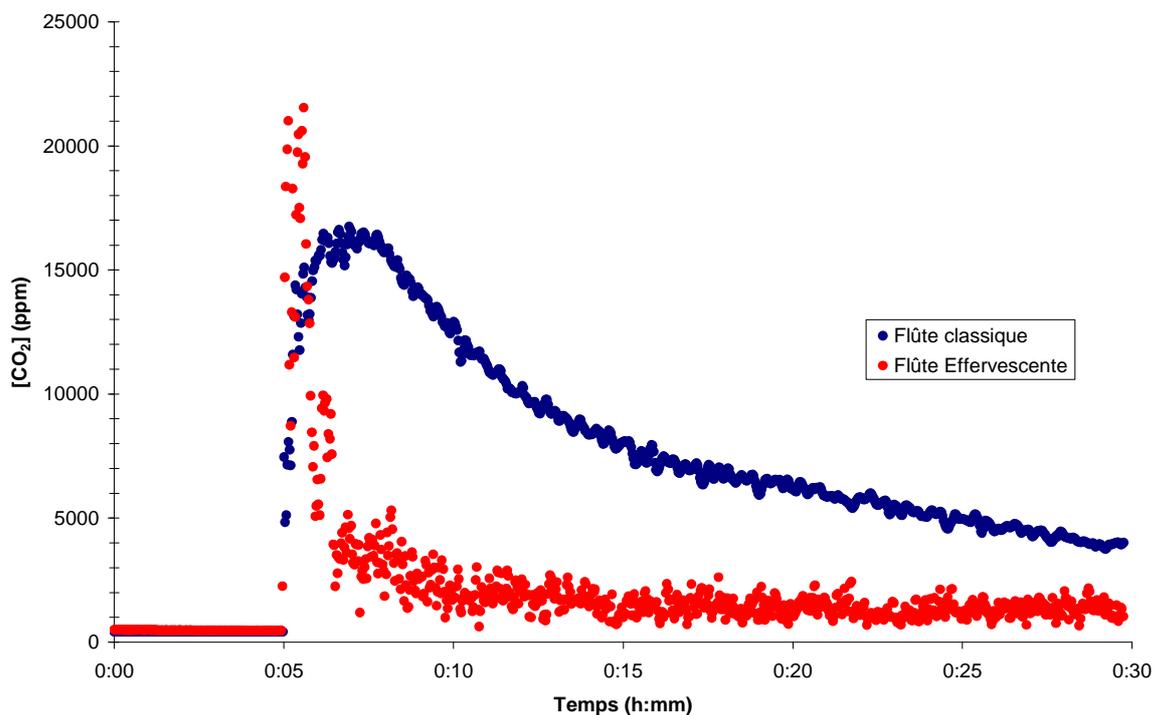


Figure 3.19 : Graphique de comparaison de la cinétique de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte classique/flûte « Effervescent » remplie de Perrier

De plus, la cinétique de diffusion du CO₂ au buvant de la flûte « Effervescente » est très différente de celle observée au buvant de la flûte classique. La concentration en CO₂ diminue de plus de 80 % sur 2 min pour la flûte « Effervescente » alors qu'il faut plus de 30 min pour atteindre ce niveau avec la flûte classique.

Les résultats peu importants en nombre ne permettent pas de conclure mais amènent des questions quant à l'influence de la forme spécifique de cette flûte par rapport aux flûtes plus classiques. Ce genre de flûte, malgré les difficultés d'interprétation qu'elle présente, paraît

intéressante à étudier une fois que la modélisation de la diffusion par convection massique sera mise en place.

3.4.2 Mesures avec différentes configurations

Nous avons aussi évoqué la possibilité de réaliser les mesures de concentration en CO₂ avec différentes configurations du spectromètre laser infrarouge puisque nous avons pensé le système pour pouvoir viser différentes hauteurs au-dessus de l'ouverture du verre à l'aide d'un socle réglable en hauteur. On peut aussi viser différentes positions latérales par rapport à la visée dans le plan de symétrie du verre en faisant coulisser le plateau supérieur (Fig. 2.16). Ainsi, il est également possible d'envisager de réaliser une combinaison de ces positions et réaliser en quelque sorte un quadrillage. Cette option avait alors été pressentie pour réaliser une sorte de « cartographie » du dégazage du CO₂.

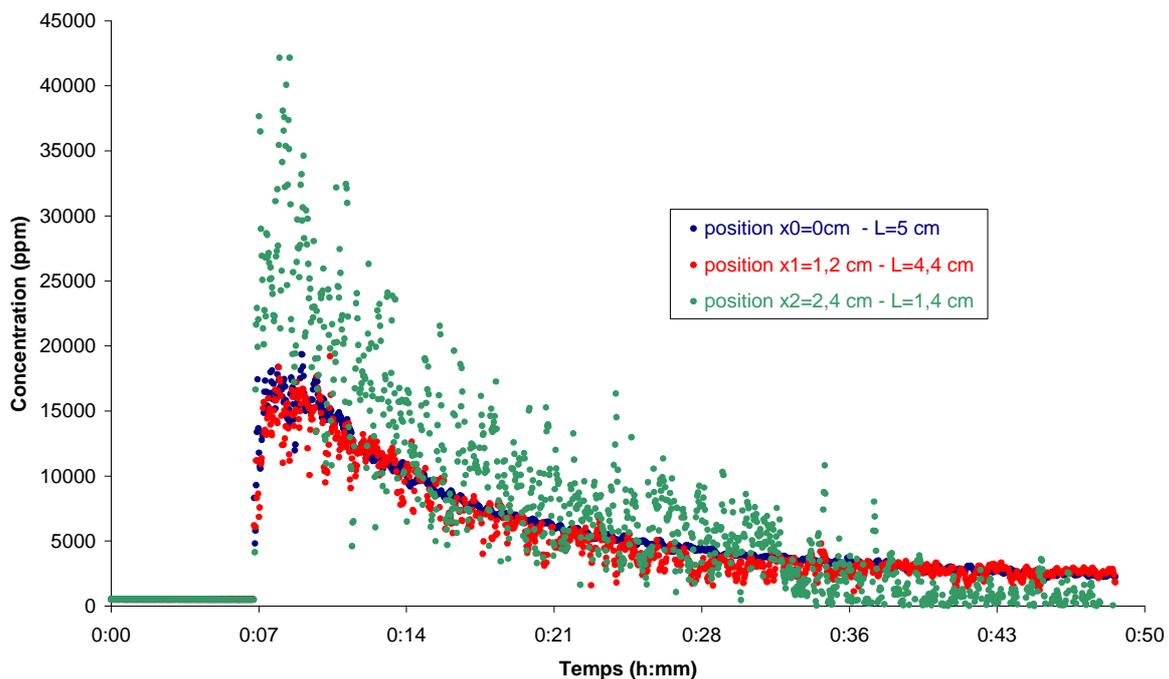


Figure 3.20 : Cinétiques de diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte à différentes positions latérales par rapport au plan de symétrie du verre

Nous avons fait quelques essais en visées latérales par rapport à la visée dans le plan de symétrie du verre. Les « résultats » obtenus sont alors très inattendus (Fig. 3.20). Quand on s'éloigne d'un peu plus de 1 cm de la position centrale, la cinétique de diffusion du CO₂

observée à cette position est peu différente de la cinétique de diffusion observée en position centrale. La longueur de trajet optique à cette position latérale variant très peu du trajet optique en visée centrale, les erreurs sur les mesures ne permettraient pas de voir de nuance sur les cinétiques de diffusion.

Cependant, si on s'écarte encore sur une position située à 2 cm environ de la position centrale, la concentration en CO_2 mesurée est 2 à 3 fois plus importante que celle relevée aux mêmes instants en position centrale. Ce phénomène se manifeste essentiellement dans les premiers instants, lors des valeurs maximales de concentration relevées. Il faut noter aussi au passage que ces valeurs relevées interviennent avec un petit décalage temporel par rapport aux précédentes positions, trahissant vraisemblablement un léger retard du dégazage à cette position. La longueur de trajet optique traversant l'échantillon de molécules de CO_2 est théoriquement faible à cette position. Avec cette visée, nous nous positionnons à proximité de la limite de l'ouverture du verre et le flux de CO_2 devrait être faible.

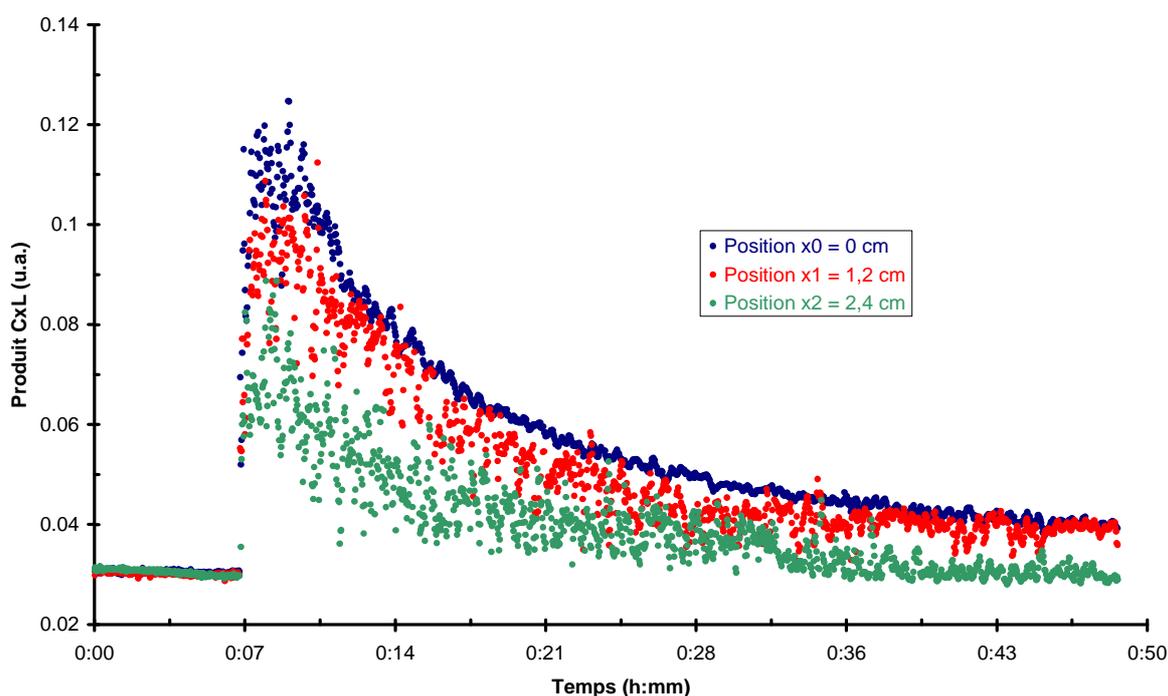


Figure 3.21 : Suivi du produit longueur x concentration au buvant d'une flûte à différentes positions latérales par rapport au plan de symétrie du verre

En traçant le produit longueur x concentration, on s'assure que celui-ci diminue lorsqu'on s'éloigne de la position de visée par rapport à un plan de symétrie du verre (Fig. 3.21).

Tout semble donc se passer comme si la longueur d'échantillon de CO₂ traversée n'était pas celle déterminée d'où une concentration calculée élevée par rapport à celle à laquelle on pouvait s'attendre.

Cela peut amener à penser un système qui permette de faire de la spectrométrie à plusieurs dimensions pour réaliser une cartographie ou du moins un profil latéral de la diffusion du CO₂ au buvant d'une flûte, d'une coupe et de tout récipient qui accueille le champagne, ce « vin prestigieux ».

Conclusions et perspectives

Le travail que j'ai présenté dans ce manuscrit est consacré à la mise en place d'un spectromètre infrarouge laser pour l'appliquer à l'étude de la diffusion du CO₂ hors du champagne. La technique de spectrométrie d'absorption directe est maîtrisée depuis longtemps au GSMA. Elle y est principalement utilisée pour étudier, en laboratoire et/ou sur le terrain, les gaz présents dans les atmosphères (terrestre et extraterrestre).

Mon premier travail a alors consisté à utiliser la spectrométrie laser infrarouge de façon à réaliser des mesures de concentration en dioxyde de carbone au buvant d'une flûte de champagne en conditions de dégustation. La mise en œuvre de ce dispositif de détection original a demandé un certain nombre d'adaptations. Le choix d'une nouvelle génération de diode émettant à 2,7 μm nous permet d'abord d'optimiser la détection du CO₂ libéré en atmosphère ouverte par une flûte de champagne sur une échelle d'absorption de 0-10% et sur une longueur de trajet optique réduite à quelques centimètres. Ensuite, pour opérer la détection du CO₂ au buvant d'une flûte de champagne, nous avons élaboré un montage optique qui s'adapte aux différentes tailles de flûte. Le réglage de la visée du faisceau laser exactement au buvant de la flûte est ainsi facilitée. Enfin, l'existence d'un système de blocage du pied de la flûte assure la reproductibilité de positionnement du verre sur la voie de mesures.

Une fois le montage du dispositif de spectrométrie effectué, nous avons réalisé une série de tests de stabilité et de reproductibilité des mesures sur cet appareil de détection. En particulier, la concentration en CO₂ dans l'air ambiant a été mesurée à 382 +/- 5 ppm avec ce spectromètre. Par ce test primordial, le dispositif de spectrométrie a alors été validé pour réaliser des mesures de concentration en CO₂ avec une erreur inférieure à 2 %. La reproductibilité des mesures a aussi été nettement améliorée par la définition, la mise en place et l'amélioration d'un protocole de mesures exigeant. Ainsi, seule la juxtaposition de l'utilisation de flûtes gravées, d'un nettoyage drastique et d'une manipulation précise permet de sélectionner une dizaine de mesures parmi une vingtaine réalisées dans les mêmes conditions. Egalement, l'utilisation d'un caisson semi-ouvert permet d'isoler la flûte sur le spectromètre de perturbations liées à l'activité humaine. De cette manière, ce dispositif participe aussi à l'amélioration de la reproductibilité des mesures.

Le spectromètre infrarouge laser que nous avons mis en place est donc adapté à la mesure de concentrations en CO₂ au buvant d'une flûte de champagne. Cet appareil est fiable, précis et prêt à être utilisé dans la deuxième partie de ces travaux : l'application à l'étude de la diffusion du CO₂ gazeux hors du champagne et de quelques boissons effervescentes.

Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs techniques ont été utilisées pour mettre en évidence le mécanisme de diffusion du CO₂ dans le champagne. Une grande partie des travaux réalisés sur le sujet s'est axée sur la diffusion du CO₂ par les bulles à partir d'études sur les conditions de formation, de libération et d'ascension des bulles au sein du liquide. Récemment, ce sont des travaux sur la globalité du phénomène de diffusion qui ont été réalisés à partir de mesures de perte de masse. Mais il manquait un instrument précis et rapide pour pouvoir détailler la diffusion du CO₂ buvant de la flûte.

Notre spectromètre laser infrarouge a ainsi été utilisé dans un premier temps pour mesurer la concentration en CO₂ au buvant d'une la flûte remplie de champagne à différentes températures de service. A partir des résultats obtenus, nous avons montré que, d'une température à une autre, les rapports de concentration maximale en CO₂ relevée au buvant de la flûte de champagne sont similaires aux rapports théoriques de débit de CO₂ libéré par les bulles de champagne. Nos résultats sont comparables aux résultats qui avaient été obtenus par perte de masse. De surcroît, en prenant en compte dans nos calculs la solubilité du CO₂ comme paramètre supplémentaire, nos résultats présentent un avantage sur les résultats de perte de masse. Avec ces résultats, nous avons aussi montré que la proportion de CO₂ libéré par les bulles de champagne sur la quantité totale de CO₂ libéré par la flûte reste constant et égal à environ 20 % quelque soit la température entre 4°C et 19°C.

Dans un second temps, nous avons utilisés différentes boissons afin d'observer l'effet de différentes concentrations en CO₂ dissous dans le liquide sur la diffusion de ce gaz. Comme pour l'influence de la température, nous avons montré que, d'une boisson effervescente à une autre, les rapports de concentration maximale en CO₂ relevée au buvant de la flûte sont similaires aux rapports théoriques de débit de CO₂ libéré par les bulles. Pour ces mesures, nous n'avons pas d'autres données à comparer mais la réalisation ultérieure de mesures par perte de masse pourrait confirmer nos résultats.

Nous avons donc pu émettre des résultats en raisonnant sur les concentrations maximales en CO_2 relevées au buvant d'une flûte remplie d'une boisson effervescente. Cela permet de s'engager dans une modélisation de la diffusion du CO_2 dans les instants qui suivent le versement d'une boisson effervescente. Cependant, malgré les observations que nous avons faites sur la cinétique de diffusion du CO_2 , nous ne pouvons pas interpréter, à l'heure actuelle, l'évolution de la diffusion d'une température à une autre et d'une boisson à une autre. Pour cela, il faut pouvoir modéliser le phénomène de diffusion du CO_2 dans son ensemble, en prenant en compte la diffusion par convection massique à la surface libre. Nous avons alors rapidement montré qu'en posant les équations de bilan dans un cas simplifié de la diffusion par convection, la résolution analytique devient rapidement impossible. Seule la prochaine résolution complète de ces équations permettrait de définir la diffusion du CO_2 dans sa globalité. Aussi, il reste encore à faire le lien entre diffusion du CO_2 et libération des arômes, mais en montrant que les deux phénomènes sont sensibles à la remontée des bulles et à la convection, un pas vers cette quête se fait.

Dans ce manuscrit, nous vous avons montré que l'instrument que nous avons développé est fiable, précis. Il permet d'obtenir de bons résultats en comparant les mesures de concentration maximale en CO_2 libéré par une flûte de boisson effervescente et les calculs théoriques de débit de CO_2 libéré par les bulles. Notre spectromètre peut aussi s'adapter à plusieurs configurations. Dans un premier temps utilisé en visée dans un plan de symétrie du verre, il est tout à fait possible de l'utiliser en visant une autre direction parallèle à ce plan et à différentes hauteurs au-dessus du buvant du verre pour y observer la forme de la diffusion du CO_2 . Ainsi, le spectromètre a été pensé pour s'adapter aux différents verres de différentes tailles et formes. Il est prévu pour étudier la diffusion du CO_2 quelque soit le contenant ou presque. Au final, le spectromètre que nous avons mis en place et adapté aux mesures de concentration en CO_2 au buvant d'une flûte, offre une multitude d'autres possibilités.

Références bibliographiques

- [1] M.R. De Backer, B. Parvitte, V. Zéninari, D. Courtois, Precise and absolute intensity measurement of the ν_3 (10,5,6)-(9,5,5) ozone line with high resolution spectrometer, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 54, 6, pp. 1009-1018, 1995.
- [2] L. Joly, B. Parvitte, V. Zéninari, D. Courtois, G. Durry, A spectroscopic study of water vapor isotopologues H_2^{16}O , H_2^{18}O and HDO using a continuous wave DFB quantum cascade laser in the 6.7 μm region for atmospheric applications, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 102, 2, pp. 129-138, 2006.
- [3] B. Grouiez, B. Parvitte, L. Joly, D. Courtois, V. Zéninari, Comparison of a Quantum Cascade Laser used in both cw and pulsed mode. Application to the study of SO_2 lines around 9 μm , *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 90: 177–186, 2008.
- [4] B. Grouiez, Applications des lasers à cascade quantique pulsés à l'étude de l'atmosphère. Thèse de Doctorat. Spécialité : Physique, Effectuée au GSMA de Reims sous la direction de Bertrand Parvitte et Virginie Zéninari, 2008.
- [5] B. Parvite, L. Joly, V. Zeninari, and D. Courtois. Preliminary results of heterodyne detection with quantum-cascade lasers in the 9- μm region. *Spectrochimica Acta A*, 60:3285-3290, 2004.
- [6] B. Parvitte, V. Zeninari, C. Thiebeaux, A. Delahaigue, and D. Courtois. Infrared laser heterodyne systems. *Spectrochimica Acta A*, 60: 1193-1213, 2004.
- [7] A. Grossel, V. Zeninari, L. Joly, B. Parvitte, D. Courtois, and G. Durry. New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photo-acoustic laser sensor: A comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers. *Spectrochimica Acta A*, 63: 1021-1028, 2006.
- [8] A. Grossel, Spectrométrie infrarouge et détection de gaz à l'aide de lasers à cascade quantique. Thèse de Doctorat. Spécialité : Physique, Effectuée au GSMA de Reims sous la direction de Daniel Courtois et Virginie Zéninari, 2007.
- [9] A. Grossel, V. Zeninari, L. Joly, B. Parvitte, G. Durry, and D. Courtois. Photo-acoustic detection of nitric oxide with a Helmholtz resonant quantum cascade laser sensor. *Infrared Physics and Technology*, 51: 95-101, 2007.
- [10] G. Liger-Belair, M. Vignes-Adler, C. Voisin, B. Robillard, and P. Jeandet. Kinetics of Gas Discharging in a Glass of Champagne: The role of Nucleation Sites. *Langmuir*, 18: 1294-1301, 2002.

- [11] C. Voisin. Quelques aspects de la nucléation des bulles de champagne dans une flûte et de leur ascension à petits nombres de Reynolds. Thèse de doctorat. Laboratoire d'œnologie et chimie appliquée, Université de Reims, 2005.
- [12] G. Liger-Belair, F. Beaumont, P. Jeandet, and G. Polidori. Flow Patterns of Bubble Nucleation Sites (Called Fliers) Freely Floating in Champagne Glasses. *Langmuir*, 23: 10976-10983, 2007.
- [13] G. Liger-Belair, J.-B. Religieux, S. Fohanno, M.-A. Vialatte, P. Jeandet, and G. Polidori. Visualization of Mixing Flow Phenomena in Champagne Glasses under Various Glass-Shape and Engraving Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 882-888, 2007.
- [14] G. Liger-Belair, F. Beaumont, M.-A. Vialatte, S. Jégou, P. Jeandet, and G. Polidori. Kinetics and Stability of the Mixing Flow Patterns found in Champagne Glasses as Determined by Laser Tomography Techniques: Likely Impact on Champagne Tasting. *Analytica Chimica Acta*, 621: 30-37, 2008.
- [15] G. Liger-Belair, G. Polidori and P. Jeandet. Recent advances in the science of champagne bubbles. *Chemical Society Review* 37: 2490-2511, 2008
- [16] G. Liger-Belair. Nucléation, ascension et éclatement d'une bulle de champagne. *Annales de Physique*, 31, 2006.
- [17] G. Liger-Belair. Effervescence, la science du champagne. Editions Odile Jacob, Paris, 2006.
- [18] T. Stevenson. Christie's World Encyclopedia of Champagne and Sparkling Wines. *Absolute Press*, Bath, Angleterre, 1998.
- [19] B. Duteurtre. *La Recherche*, 17: 1478, 1986.
- [20] A. Dussaud. Etude des propriétés de surface statiques et dynamiques de solutions alcooliques de protéines: Applications à la stabilité des mousses de boissons alcoolisées. Thèse de doctorat de l'ENSIAA, Massy, France, 1993.
- [21] G. G. Agabalianz. Bases scientifiques de la technologie des vins mousseux. *Bulletin de l'OIV*, 36 : 703, 1963.
- [22] G. Liger-Belair. The Physics and Chemistry behind the Bubbling Properties of Champagne and Sparkling Wines: A State-of-the-Art Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 2788-2802, 2005.

- [23] G. Liger-Belair. Une première approche des processus physico-chimiques liés à l'effervescence des vins de Champagne. Thèse de doctorat, Université de Reims, 2001.
- [24] G. Liger-Belair, A. Tufaile, B. Robillard, P. Jeandet, and J. C. Sartorelli. Period-Adding Route in Sparkling Bubbles. *Physical Review E*, 72: 037204, 2005.
- [25] G. Liger-Belair, C. Voisin, and P. Jeandet. Modeling Nonclassical Heterogeneous Bubble Nucleation from Cellulose Fibers: Application to Bubbling in Carbonated Beverages. *Journal of Physical Chemistry B*, 109: 14573-14580, 2005.
- [26] C. Voisin, P. Jeandet, and G. Liger-Belair. On the 3D-reconstruction of Taylor-like bubbles trapped inside hollow cellulose fibers acting as bubble nucleation sites in supersaturated liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 263: 303-314, 2005.
- [27] G. Liger-Belair, M. Parmentier, and P. Jeandet. Modeling the Kinetics of Bubble Nucleation in Champagne and Carbonated Beverages. *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 21145-21151, 2006.
- [28] G. Liger-Belair. La physique des bulles de champagne. *Annales de Physique Françaises*, 27(4), 2002.
- [29] G. Liger-Belair, H. Lemaesquier, B. Duteurtre, B. Robillard, P. Jeandet. The secret of fizz in Champagne wines: A phenomenological study. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52: 88-92, 2001.
- [30] G. Polidori, F. Beaumont, P. Jeandet, G. Liger-Belair. Visualization of swirling flows in champagne glasses. *Journal of Visualization*, 11:184, 2008.
- [31] G. Liger-belair, P. Jeandet, G. Polidori. Bubbles and flow patterns in champagne. *American Scientist*, 97: 294-301, 2009.
- [32] G. Polidori, P. Jeandet and G. Liger-Belair. Bubbles and flow patterns in champagne. *American Scientist*, 97: 294-301, 2009.
- [33] G. Liger-Belair, S. Villaume, C. Cilindre, and P. Jeandet. Kinetics of CO₂ Fluxes Outgassing from Champagne Glasses in Tasting Conditions: The Role of Temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 1997-2003, 2009.
- [34] G. Liger-Belair, S. Villaume, C. Cilindre, G. Polidori, and P. Jeandet. CO₂ Volume Fluxes Outgassing from Champagne Glasses in Tasting Conditions: Flute versus Coupe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 4939-4947, 2009.

- [35] V. Zéninari, M.R. De Backer, B. Parvitte, D. Courtois, Absolute intensity measurement of ν_3 ozone line at saturated vapor pressure with a laser heterodyne spectrometer, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 63: 179-183, 1996.
- [36] V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, V.A. Kapitanov, Y.N. Ponomarev, Measurements of air and noble gases broadening and shift coefficients of the methane R3 triplet of $2\nu_3$ band, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 72: 953–959, 2001.
- [37] B. Parvitte, V. Zéninari, I. Pouchet, G. Durry, Diode laser spectroscopy of H_2O in the 7165-7185 cm^{-1} range for atmospheric applications, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 75: 493-505, 2002.
- [38] V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, I. Pouchet, G. Durry, Y.N. Ponomarev, Pressure lineshift and broadening coefficient of H_2O by hydrogen and helium in the 1.39 μm region with a tunable diode laser spectrometer, *Atmospheric and Oceanic Optics*, 16: 189-192, 2003.
- [39] L. Joly, V. Zéninari, B. Parvitte, D. Weidmann, D. Courtois, Y. Bonetti, T. Aellen, M. Beck, J. Faist, D. Hofstetter, Spectroscopic study of the ν_1 band of SO_2 using a continuous wave DFB QCL at 9.1 μm , *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 77: 703-706, 2003.
- [40] V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, I. Pouchet, G. Durry, N.N. Lavrentieva, Y.N. Ponomarev, Measured and calculated parameters of water vapor line contour induced by hydrogen and helium pressure in the 1.4 μm region, *SPIE Proc. – The International Society for Optical Engineering*, 5311: 234-239, 2004.
- [41] V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, N.N. Lavrentieva, Y.N. Ponomarev, G. Durry, Pressure broadening and shift coefficients of H_2O due to perturbation by N_2 , O_2 , H_2 and He in the 1.39 μm region: experiment and calculations, *Molecular Physics*, 102: 1697-1706, 2004.
- [42] G. Durry, V. Zéninari, B. Parvitte, T. Le Barbu, F. Lefèvre, J. Ovarlez, R.R. Gamache, Pressure-broadening coefficients and line strengths of H_2O near 1.39 μm : Application to the in situ sensing of the middle atmosphere with balloonborne diode lasers, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 94: 387-403, 2005.
- [43] L. Joly, Spectrométrie laser infrarouge et applications. Thèse de Doctorat. Spécialité : Physique, Effectuée au GSMA de Reims sous la direction de Daniel Courtois et Bertrand Parvitte, 2005.
- [44] Y.N. Ponomarev, I.V. Ptashnik, V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, G. Durry, The absorption line profiles of H_2O near 1.39 μm in binary mixtures with N_2 , O_2 , and H_2 at low pressures, *Optics and Spectroscopy*, 100: 682-688, (2006)

- [45] L. Régalia-Jarlot, V. Zéninari, B. Parvitte, A. Grossel, X. Thomas, P. Von Der Heyden, G. Durry, A complete study of the line intensities of four bands of CO₂ around 1.6 and 2.0 μm: A comparison between Fourier transform and diode laser measurements, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 101: 325-336, 2006.
- [46] V. Zéninari, L. Joly, B. Grouiez, B. Parvitte, A. Barbe, Study of SO₂ line parameters with a quantum cascade laser spectrometer around 1090 cm⁻¹. Comparison with theoretical calculations of the ν₁ and ν₁ + ν₂ - ν₂ bands of ³²SO₂ and the ν₁ band of ³⁴SO₂, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 105: 312-325, 2007.
- [47] G. Durry, L. Joly, T. Le Barbu, B. Parvitte, V. Zéninari, Laser diode spectroscopy of the H₂O isotopologues in the 2.64 micron region for the in situ monitoring of the Martian atmosphere, *Infrared Physics and Technology*, 51: 229–235, 2008.
- [48] L. Joly, F. Gibert, B. Grouiez, A. Grossel, B. Parvitte, G. Durry, V. Zéninari, A complete study of line parameters of CO₂ around 4845 cm⁻¹ for Lidar applications, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109: 426-434, 2008.
- [49] G. Durry, N. Amarouche, L. Joly, X. Liu, B. Parvitte, V. Zéninari, Laser diode spectroscopy of H₂O at 2.63 micron for atmospheric applications, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 90: 573–580, 2008.
- [50] L. Joly, F. Marnas, F. Gibert, D. Bruneau, B. Grouiez, P.H. Flamant, G. Durry, N. Dumelie, V. Zéninari, B. Parvitte, Laser diode absorption spectroscopy for accurate CO₂ line parameters at 2 μm. Consequences for space-based DIAL measurements and potential biases, Acceptée pour publication à *Applied Optics*, 2010.
- [51] J. Li, L. Joly, J. Cousin, B. Parvitte, B. Bonno, V. Zéninari, G. Durry, Diode laser spectroscopy of two acetylene isotopologues (¹²C₂H₂, ¹³C¹²CH₂) in the 1.533 μm region for the PHOBOS-Grunt space mission, Acceptée pour publication à *Spectrochimica Acta Part A*, 2010.
- [52] D. Courtois, A. Delahaigue, B. Parvitte, C. Thiébeaux, D. Weidmann, V. Zéninari, Detection and analysis of atmospheric gases by infrared laser spectroscopy, *Recent Research Developments in Applied Spectroscopy*, 4: 1-22, 2002.
- [53] G. Durry, A. Hauchecorne, J. Ovarlez, H. Ovarlez, I. Pouchet, V. Zéninari, B. Parvitte, In situ measurement of H₂O and CH₄ with telecommunication laser diodes in the lower stratosphere: dehydration and indication of a tropical air intrusion at mid-latitudes, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 43: 175-194, 2002.

- [54] I. Pouchet, Sondage atmosphérique par diodes lasers. Application à la détection in situ de H₂O, CH₄ et CO₂ dans la troposphère et la basse stratosphère. Thèse de Doctorat. Spécialité : Physique, Effectuée à Paris VI sous la direction de Georges Durry, 2003.
- [55] V. Zéninari, A. Vicet, B. Parvitte, L. Joly, G. Durry, In situ sensing of atmospheric CO₂ with laser diodes near 2.05 μm : a spectroscopic study, *Infrared Physics and Technology*, 45: 229-237, 2004.
- [56] V. Zéninari, Détection et analyse de gaz par spectrométrie laser photoacoustique et directe. Habilitation à Diriger des Recherches. Spécialité : Physique, optique et milieux dilués, Effectué au GSMA de Reims sous la direction du Pr. Daniel Courtois, 2004.
- [57] G. Durry, N. Amarouche, V. Zéninari, B. Parvitte, T. Le Barbu, J. Ovarlez, In situ sensing of the middle atmosphere with balloonborne near-infrared laser diodes, *Spectrochimica Acta Part A*, 60: 3371-3379, 2004.
- [58] I. Pouchet, V. Zeninari, B. Parvitte, and G. Durry. Diode laser spectroscopy of CO₂ in the 1:6 μm region for the in situ sensing of the middle atmosphere. *Journal Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 83: 619-628, 2004.
- [59] L. Joly, V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, G. Durry, Water vapor isotope ratio measurements in air with a quantum cascade laser spectrometer, *Optics Letters*, 31: 143-145, 2006.
- [60] J. Cousin, W. Chen, D. Boucher, S. Kassi, D. Romanini, V. Zéninari, B. Parvitte, D. Courtois, Development of a compact instrument using fiber laser based Difference-Frequency Generation source for chemical gas detection, *IEEE Proc. Joint 31st Int. Conf. Inf. Mill. Waves and 14th Int. Conf. THz Elec.*, p. 582, 2006.
- [61] L. Joly, B. Parvitte, V. Zeninari, and G. Durry. Development of a compact CO₂ sensor open to the atmosphere and based on near-infrared laser technology at 2.68 μm . *Applied Physics B*, 86: 743-748, 2007.
- [62] L. Joly, C. Robert, B. Parvitte, V. Catoire, G. Durry, G. Richard, B. Nicoullaud, V. Zéninari, Development of a spectrometer using a cw DFB quantum cascade laser operating at room temperature for the simultaneous analysis of N₂O and CH₄ in the Earth's atmosphere, *Applied Optics*, 47: 1206-1214, 2008.
- [63] F. Gibert, L. Joly, I. Xueref-Rémy, M. Schmidt, A. Royer, P.H. Flamant, M. Ramonet, B. Parvitte, G. Durry, V. Zéninari, Intercomparison of 2 μm -Heterodyne Differential Absorption Lidar, Laser Diode Spectrometer, LICOR NDIR analyzer and flask measurements of near-ground atmospheric CO₂ mixing ratio, *Spectrochimica Acta Part A*, 71: 1914-1921, 2009.

- [64] V. Zeninari, B. Parvitte, L. Joly, T. Le Barbu, N. Amarouche, and G. Durry. Laboratory Spectroscopic Calibration of Infrared Tunable Laser Spectrometers for the in situ sensing of the Earth and Martian atmospheres. *Applied Physics B*, 85: 265-272, 2006.
- [65] T. Le Barbu, V. Zeninari, B. Parvite, D. Courtois, and G. Durry. Line Strengths and Self-Broadening Coefficients of Carbon Dioxides Isotopologues near 2.04 μm for the in situ Laser Sensing of the Martian Atmosphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 98: 264-276, 2006.
- [66] T. Le Barbu, B. Parvitte, V. Zéninari, I. Vinogradov, O. Korablev, G. Durry, Diode laser spectroscopy of H_2O and CO_2 in the 1.877 μm region for the in situ monitoring of the Martian atmosphere, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 82: 133-140, 2006.
- [67] T. LeBarbu, Spectrométrie infrarouge atmosphérique. Applications à la mesure in situ par diodes laser de H_2O , CO_2 et leurs isotopes dans la basse atmosphère de Mars (TDLAS) et à la mesure du CO_2 terrestre par le spectromètre à réseau SOIR. Thèse de Doctorat. Spécialité : Physique, Effectuée à Reims sous la direction de Georges Durry, 2006.
- [68] G. Etiope. Evaluation of a micro gas chromatography technic for environmental analyses of CO_2 and $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkanes. *Journal of Chromatography A*, 775: 243-249, 1997.
- [69] Diodes laser dans les communications optiques. Présentation CNAM. <http://www.cnam.fr/elau/publi/hincelin/images/6.DLpour%20comm%20opt.pdf>
- [70] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J.-Y. Mandini, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96: 139-204, 2005.
- [71] W. Armerding, J. Walter, and F. J. Comes. A White cell type multiple reflection system for tropospheric research. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 340: 661-664, 1991.
- [72] M. Mulier, V. Zeninari, L. Joly, T. Decarpenterie, B. Parvitte, P. Jeandet, G. Liger-Belair. Development of a Compact CO_2 Sensor based on Near-Infrared Laser Technology for Enological Applications. *Applied Physics B*, 94: 725-733, 2009.

- [73] G. Liger-Belair, C. Cilindre, R. Gougeon, M. Lucio, I. Gebefugi, P. Jeandet, and P. Schmitt-Kopplin. Unraveling different chemical fingerprints between a champagne wine and its aerosols. *Proceedings of the National Academy of Science*, 106: 16545-16549, 2009.
- [74] S.F. Jones, G.M. Evans, and K.P. Galvin. Bubble Nucleation from Gas Cavities -- a Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80: 27-50, 1999.
- [75] S.F. Jones, G.M. Evans, and K.P. Galvin. The Cycle of Bubble Production from a Gas Cavity in a Supersaturated Solution. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80: 51-84, 1999.
- [76] G. Liger-Belair and P. Jeandet. Effervescence in a glass of Champagne: A bubble story. *Europhysics News*, 33: 10-14, 2002.
- [77] S. D. Lubetkin. Why Is It Much Easier To Nucleate Gas Bubbles than Theory Predicts? *Langmuir*, 19: 2575-2587, 2003.
- [78] Y. Zhang and Z. Xu. "Fizzics" of Bubble Growth in Beer and Champagne. *Elements*, 4: 47-49, 2008.
- [79] E. Stewart, R. L. Shields, and R. S. Taylor. Molecular Dynamics Simulations of the Liquid/Vapor Interface of Aqueous Ethanol Solutions as a Function of Concentration. *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 2333-2343, 2003.
- [80] M.Z. Saghir, C.G. Jiang, S.O. Derawi², E.H. Stenby, and M. Kawaji. Theoretical and Experimental Comparison of the Soret Coefficient for Water-Methanol and Water-Ethanol Binary Mixtures. *The European Physical Journal E*, 15: 241-247, 2004.
- [81] V. Athès, M. P. Lillo, C. Bernard, R. Pérez-Correa, and I. Souchon. Comparison of Experimental Methods for Measuring Infinite Dilution Volatilities of Aroma Compounds in Water/Ethanol Mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 2021-2027, 2004.
- [82] M. Aznar, M. Tsachaki, R.S.T. Linforth, V. Ferreira, and A. J. Taylor. Headspace Analysis of Volatile Organic Compounds from Ethanolic Systems by Direct APCI-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239: 17-25, 2004.
- [83] M. Tsachaki, R. S. T. Linforth, and A. J. Taylor. Dynamic Headspace Analysis of the release of Volatile Organic Compounds from Ethanolic Systems by Direct APCI-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 8828-8833, 2005.

- [84] Codex Oenologique International. Dioxyde de carbone, F-COEI-1-DIOCAR, Oeno 16/2000, 2000.
- [85] J. Padet. Fluides en écoulement : Méthodes et modèles. Editions Masson, 1991.
- [86] J. Padet. Principes des transferts convectifs. Editions Polytechnica, 1997.
- [87] J. Padet. Convection thermique et massique : Principes généraux. *Techniques de l'ingénieur*, BE8205, 2005.
- [88] G. Liger-Belair, E. Prost, M. Parmentier, P. Jeandet, and J.-M. Nuzillard. Diffusion Coefficient of CO₂ Molecules as Determined by ¹³C NMR in Various Carbonated Beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 7560-7563, 2003.
- [89] A. Chaintreau, A. Grade, and R. Muñoz-Box. Determination of Partition Coefficients and Quantitation of Headspace Volatile Compounds. *Analytical Chemistry*, 67: 3300-3304, 1995.
- [90] A. J. Taylor. Physical Chemistry of Flavour. *International Journal of Food Science and Technology*, 33: 53-62, 1998.
- [91] M. Marin, I. Baek, and A. J. Taylor. Volatile Release from Aqueous Solutions under Dynamic Headspace Dilution Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 4750-4755, 1999.
- [92] A. J. Taylor. Release and Transport of Flavors *In Vivo*: Physicochemical, Physiological, and Perceptual Considerations. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1: 45-57, 2002.
- [93] M. Tsachaki, A.-L. Gady, M. Kalopetas, R. S. T. Linforth, V. Athès, M. Marin, and A. J. Taylor. Effect of Ethanol, Temperature, and Gas Flow Rate on Volatile Release from Aqueous Solutions under Dynamic Headspace Dilution Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 5308-5315, 2008.
- [94] C. Priser, P. X. Etiévant, S. Nicklaus, and O. Brun. Representative Champagne Wine Extracts for Gas Chromatography Olfactometry Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 3511-3514, 1997.
- [95] T. Tominaga, G. Guimbertau, and D; Dubourdieu. Role of Certain Volatile Thiols in the Bouquet of Aged Champagne Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 1016-1020, 2003.

Annexes

Development of a compact CO₂ sensor based on near-infrared laser technology for enological applications

M. Muller · V. Zeninari · L. Joly · T. Decarpenterie ·
B. Parvitte · P. Jeandet · G. Liger-Belair

Received: 9 September 2008 / Revised version: 9 January 2009 / Published online: 13 February 2009
© Springer-Verlag 2009

Abstract This paper reports the development of an infrared laser spectrometer using commercial diode laser emitting at 2.68 μm . The instrument is designed to measure CO₂ concentrations above a glass poured with a sparkling liquid, such as beer or champagne in the present case. This spectrometer was developed in order to realize the cartography of CO₂ outgassing in the headspace above various glasses. We provide details of the instrument design and data processing. Absorption lines were carefully selected to minimize interferences from neighboring water vapor transitions. The instrument performance allows to measure ambient CO₂ concentrations so that one can be very confident in the CO₂ concentrations measurements above the glass. Some preliminary results on sparkling liquids such as beer and champagne are presented and compared to a model describing the flux of CO₂ discharging from glasses due to the contribution of bubbles.

PACS 07.07.Df · 07.57.Ty

M. Muller · V. Zeninari (✉) · L. Joly · T. Decarpenterie ·
B. Parvitte

Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR
CNRS 6089, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la
Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

e-mail: virginie.zeninari@univ-reims.fr

Fax: +33-03-26913147

M. Muller · P. Jeandet · G. Liger-Belair
Laboratoire d'Oenologie et Chimie Appliquée, URVVC EA 2069,
UFR Sciences Exactes et Naturelles, Moulin de la Housse,
BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

1 Introduction

From a strictly chemical point of view, champagne and sparkling wines are multicomponent hydro-alcoholic systems supersaturated with CO₂-dissolved gas molecules formed together with ethanol during the fermentation process. Champagne and sparkling wine tasting mainly differs from still non-effervescent wine tasting due to the presence of carbon dioxide bubbles continuously rising through the liquid medium (the so-called effervescence process) [1–3]. It is worth noting that approximately 5 liters of gaseous dissolved CO₂ must escape from a typical 0.75 liter champagne bottle. For a recent review about effervescence in glasses poured with champagne and sparkling wines, see, for example, [3] and references therein.

From the consumer point of view, the role of bubbling is indeed essential in champagne, in sparkling wines, and even in any other carbonated beverage. Without bubbles champagne would be unrecognizable, beers and sodas would be definitely flat. However, the role of effervescence is suspected to go far beyond the solely aesthetical point of view. Actually, in enology, effervescence is believed to play a major role concerning flavor release and CO₂ discharge in glasses poured with champagne and sparkling wines [4]. The myriad of bubbles nucleating on the flute's wall and traveling through the wine's bulk considerably enhances the perception of volatile organic compounds by considerably enhancing exchange surfaces between the wine and the atmosphere. However, each bubble collapsing at the wine's surface inevitably frees its tiny CO₂ volume. Consequently, the inevitable counter party of the "exhausting" aromas effect attributed to bubbles' exchange surfaces, is to progressively bring some gaseous CO₂ in the headspace above the wine's surface. Actually, from the consumer point of view, the release of a sudden and abundant quantity of CO₂ above

the champagne surface is known to strongly irritate the nose during the evaluation of aromas. Moreover, it was demonstrated recently that the continuous flow of ascending CO₂ bubbles through a sparkling wine strongly modifies the mixing and convection conditions of the liquid medium [4, 5]. In turn, the release of the numerous volatile and potentially aromatic organic compounds from the wine surface (which strongly depends on the mixing flow conditions of the liquid medium) may be considerably enhanced compared to the case of flavor release from a still non-effervescent white wine [6].

Suffice to say that a strong coupling therefore exists in enology between rising bubbles, CO₂ discharge and flavor release. This is the reason why glassmakers progressively became highly interested in proposing to consumers a new generation of champagne tasting glasses, especially designed, with a well controlled CO₂ release all along tasting [5]. The development of a tool providing an accurate and continuous measurement of gaseous CO₂ in the headspace above glasses poured with carbonated beverages (in tasting conditions) is therefore considered as a first step helping us in better understanding the role of bubbling and glass-shape on the kinetics of CO₂ release from glasses showing various glass-shape and effervescence conditions.

Laser diode spectrometry is an effective tool to provide accurate carbon dioxide concentration measurements [7]. In particular, a new generation of distributed-feedback GaInAsSb laser diodes emitting at room-temperature near 2.7 μm are promising for the development of highly compact laser sensors [8]. The spectral emission properties of these lasers (monochromaticity, absence of mode-hops, wavelength tunability over a few reciprocal centimeters, a laser line width of ~10 MHz, optical output power of a few milliwatts) are very suitable for the determination of gas concentration by infrared absorption spectroscopy. Furthermore, near 2.7 μm, carbon dioxide has strong rotational-vibrational transitions which are well suited for CO₂ measurement with a small pathlength. By propagating the laser beam near 2.7 μm over 60 cm in the spectrometer open to the atmosphere, roughly 15% of the laser energy is absorbed by ambient CO₂ in the troposphere (natural abundance of CO₂ in air is around 380 ppm). This value is sufficient to obtain an error lower than a few percent in the CO₂ concentration retrieval for a measurement time of one second. By propagating the laser beam near 2.7 μm over 6 cm (typical diameter of the glass) in the spectrometer, roughly 50% of the laser energy is absorbed by 2% of outgassing CO₂. This kind of absorption corresponds to the best condition for the retrieval of the concentration.

The objective of the present work is to develop a compact sensor to measure CO₂ concentrations above a glass poured with a carbonated beverage (such as beer or champagne in the present case). Such a sensor is described in

the next section of this paper. Details of the data processing are described in the subsequent section. Finally, we discuss preliminary measurements achieved with the laser sensor. A set of concentration data obtained with beer or champagne is recorded to demonstrate the capability of the sensor to measure CO₂ concentrations above a glass poured with a sparkling beverage.

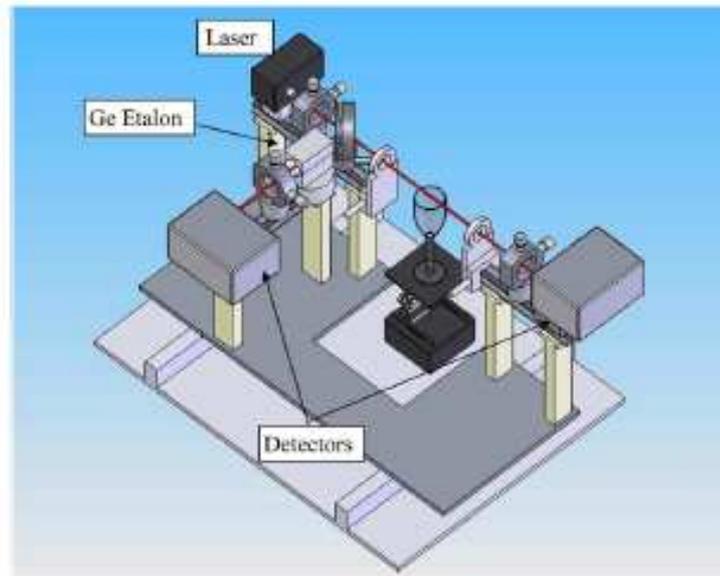
2 Instrument design

The new-generation diode lasers with an emission wavelength around 3700 cm⁻¹ (2.7 μm) are suitable for monitoring carbon dioxide. The magnitude of the line strengths makes it possible to measure CO₂ with a small absorption path length. However, considerable care must be taken in the choice of the CO₂ absorption lines because of potential interference with the ν₁ and ν₃ fundamental bands of water vapor. To avoid overlapping with neighboring H₂O absorption lines, the R18 transition of the (10⁰1)₁ → (00⁰0) band of CO₂ was selected [8]. The appropriate spectroscopic parameters for this transition at 3728.41 cm⁻¹ are an intensity of 5.712 × 10⁻²⁰ (cm⁻¹/(molecule cm⁻²)) and an air-broadening coefficient of 0.722 cm⁻¹/atm [9].

The CO₂ measurements are performed at high resolution using a direct absorption spectrometer with a new-generation InGaAsSb tunable diode laser. The direct detection technique is straightforward. A three-dimensional view of the optical platform is shown in Fig. 1. This instrument is derived from the instrument described in [8] but significant improvements have been done both in the instrument design and in the data processing. The improvements are detailed in the text.

The instrument is mounted on a 67 × 50 cm² board. Thus, the instrument is more compact than that presented in [8]. The laser beam is collected by an aspheric ZnSe lens. The laser beam passes through the atmosphere above the glass. A ZnSe beam splitter (R = T = 50%) is used to separate the laser beam into two parts. The reflected beam is coupled with a Germanium Fabry-Pérot (FP) etalon L5940 from Laser Components (free spectral range (FSR) = 45 × 10⁻³ cm⁻¹) in order to obtain relative frequency calibration. The FSR of the Ge Fabry-Pérot etalon is 4.5 times the etalon in [8]. This type of value is more interesting when atmospheric pressure spectra are recorded. This etalon can be used from 2 to 20 μm wavelength range. Its 2.54-cm length and its finesse (typically 3) make it a quick-to-setup-and-ready-to-use and a very convenient component for the instrument compactness and portability. Thus, this kind of etalon permits obtaining a more compact instrument. Both beams are focused by a ZnSe lens on two InAs photodiodes mounted with thermistors on two-stage thermoelectric coolers from Judson. Ambient temperature and pressure conditions are measured by a weather transmitter WXT510 from

Fig. 1 A three-dimensional view of the CO₂ spectrometer designed to measure CO₂ concentration above glasses poured with carbonated beverages



Vaisala: barometric pressure is given with an accuracy ± 0.5 hPa at 0–30°C and temperature is given with an accuracy $\pm 0.3^\circ\text{C}$ at +20°C.

The laser diode is a commercially available distributed feedback laser diode emitting at $2.68\ \mu\text{m}$ from Nanoplus. This laser diode covers the frequency range from $3726\ \text{cm}^{-1}$ to $3733\ \text{cm}^{-1}$. The average output power is a few mW. Even if this laser emission is similar to that of [8] this laser is a new one and some details permit to differentiate them. For example, the laser diode is operated at room temperature, typically at 30°C (15°C in [8]). This different set-point operation is more interesting because it is further from the usual laboratory temperature around 20°C . Thus the Peltier element gives better temperature stability even if the lab temperature slightly varies. The threshold current is approximately of 70 mA. A Thorlabs laser driver (model LDC 500) is used to control the laser current and a Thorlabs thermo electrical controller (model TEC 2000) is used for the temperature control. The laser emission wavelength is scanned over the molecular transition by applying a triangular current ramp (10 ms period) to the laser diode. A Digital Sampling Oscilloscope Lecroy LT264 was used to perform data acquisition in the original setup [8]. In order to enhance the vertical resolution, data acquisition is now performed by a Data Translation DT9832 16 bits analog to digital sampler. 2500 points are acquired over the 10 ms triangular laser scan. Typically, 20 successive scans are averaged to optimize signal to noise ratio. Two channels are acquired simultaneously: the transmission over the open path (OP) and the transmission from the Fabry–Pérot interferometer (FP). An example of a typical recorded spectrum is shown in Fig. 2.

The CO₂ sensor is controlled by a portable computer. The operating program was developed with Matlab 7.2 software.

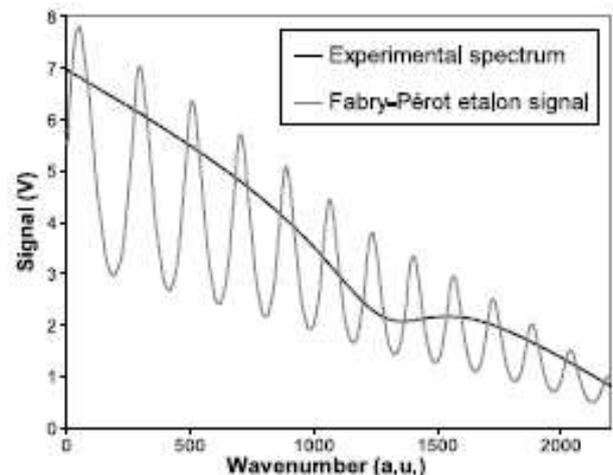


Fig. 2 An example of recorded experimental spectra about 10 minutes after pouring: experimental absorption spectrum and Fabry–Pérot fringes

The program was converted to a standalone application using the Matlab compiler. It performs the following tasks at periodic time intervals: connection to the weather transmitter to acquire the weather parameters (RS232 connection) and connection to the DT9832 analog to digital sampler with a USB protocol to record the two signals (OP) and (FP). Weather data and spectra are then collected by the computer. Due to the communication protocols, the minimal time interval between consecutive measurements is currently about 1 s.

3 Data processing

The main issue in processing spectra recorded at atmospheric pressure is baseline correction. For laboratory measure-

ments we usually determine the baseline by applying a third-degree polynomial interpolation over full transmission region on both sides of the absorption line. However, at ground level, under standard conditions, there are no full-transmission regions in the experimental CO₂ spectra: pressure broadening of the CO₂ lines prevents to reach full transmission regions and furthermore several water vapor absorption lines are close to the selected line. In order to improve the retrieved CO₂ concentration, the data processing has been modified in comparison with [8], and the following operations are now performed during data processing:

1. Fabry–Pérot (FP) signal is used to perform the wavenumber calibration. The frequency calibration is determined by applying a fifth-degree polynomial interpolation to the interference fringes in the FP signal. The absolute value of the frequency is known from the position of the main absorption line in the transmission.
2. A ‘first guess’ for the baseline is obtained by subtracting a calculated absorptivity with Lorentzian line shape and for mean ambient CO₂ concentration to the natural logarithm of the transmission. This baseline is modeled by a fourth degree polynomial interpolation. Polynomial degree is limited to 4th degree in order to smooth the imperfect initial value of the absorptivity. In order to determine the optimal degree for the polynomial, the same dataset has been processed using different values of the degree and the value that gave minimum statistical dispersion has been chosen. This procedure allows improvement of the statistical dispersion by a factor of 2 when compared to the procedure described in [8]. This statistical dispersion is typically about 10 ppm.
3. A least-squares fitting procedure is applied to minimize the difference between the natural logarithm of the transmission and the sum of calculated absorptivity and baseline. During the fitting procedure, the [concentration (c) \times length (L)] parameter, the main CO₂ line center and the coefficients of the polynomial baseline are adjusted.
4. Before pouring the carbonated beverage, ambient CO₂ concentrations are directly obtained by

$$c_0 = [c \times L] / L_0 \quad \text{with } L_0 = 60 \text{ cm.} \quad (1)$$

5. After pouring, approximate CO₂ concentrations over the glass are obtained by:

$$c_g = \frac{[c \times L] - c_0(L_0 - L_g)}{L_g}, \quad (2)$$

where L_g is the glass diameter.

Another procedure would be to divide ‘‘after’’ measurements by ‘‘before’’ measurements and then to directly fit the CO₂ concentration. However, this technique needs high stability

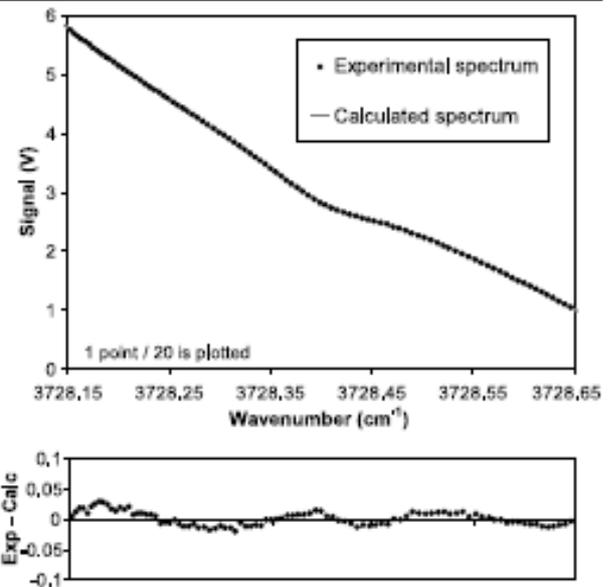


Fig. 3 An example of recorded spectrum before pouring. The line shape was fitted with a Lorentz profile. The absorption path length is 60 cm, the temperature is 296 K and the pressure is 1000 mbar. The retrieved CO₂ concentration is around 370 ppmv. The estimated error from the least square fitting is around 4 ppmv

of the laser; hence, good stability of the temperature. This condition was not realized over our measurement time > 15 minutes. This will be realized with the next version of the instrument. One can note that both procedures neglect the horizontal diffusion of CO₂ in the ambient air. The determination of an exact value for c_g would require a better knowledge of horizontal diffusion and of convection above the glass. This interesting problem will be studied soon. Anyway, (2) can be applied directly at least for the first 10 minutes of measurement and it also gives a very good rough guess of the measured concentrations for the next part of the measurements.

An example of a recorded spectrum of ambient CO₂ is shown in Fig. 3, and a recorded spectrum of CO₂ concentrations reached above a glass filled with champagne is shown in Fig. 4. The line shape was modeled with a Lorentz profile and the resulting residual is also displayed in the lower panel of Figs. 3 and 4. The residual (Exp-Calc) with the Lorentz profile is less than 1% demonstrating the high quality of the records. The estimated error from the least square fitting is around 4 ppmv.

The atmospheric CO₂ concentration measurement is illustrated in Fig. 5 and was obtained after a purge of the laboratory room air. This result is in very good agreement with the natural CO₂ abundance: (370 ± 12) ppmv. Higher values such as 450–500 ppm may be obtained if there is human activity in the lab with closed windows. Although this dispersion of 12 ppm is not yet sufficient for ambient CO₂ monitoring, it is sufficient for our application where the con-

centration to be measured is typically between 30 000 and 3000 ppm.

4 Measurements of gaseous CO₂ concentration above a glass poured with a carbonated beverage

The designed instrument was then used to access measurements of CO₂ concentrations above glasses poured with sparkling beverages. A lot of preliminary experiments have been necessary to develop a complete protocol for measurements, such as isolation of the set-up and cleaning procedure of the glass before it was filled.

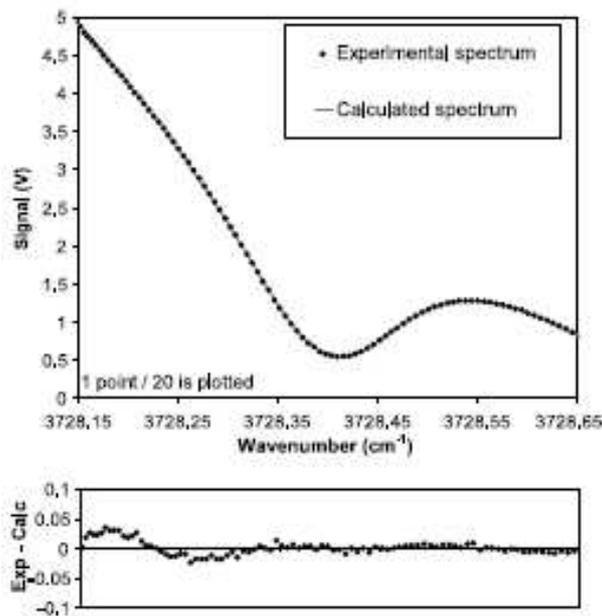
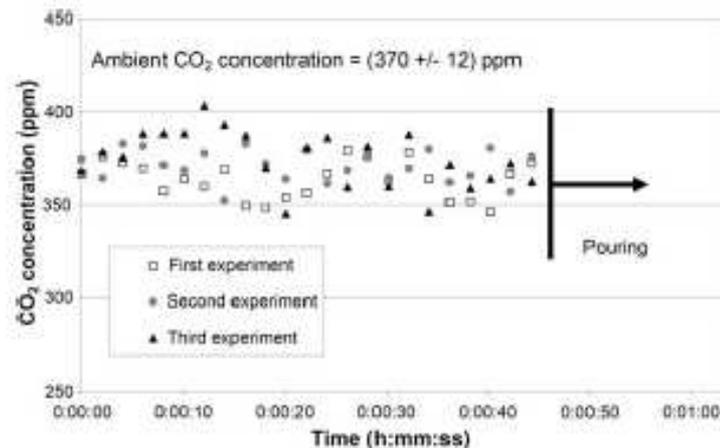


Fig. 4 An example of recorded spectrum after the pouring of champagne. The line shape was fitted with a Lorentz profile. The absorption path length is 6 cm, the temperature is 296 K and the pressure is 1000 mbar. The retrieved CO₂ concentration is around 20 000 ppmv, i.e., 2%. The estimated error from the least square fitting is around 4 ppmv

Fig. 5 Atmospheric CO₂ concentrations measured before pouring the sparkling beverage into the glass. Different series correspond to various experiments. All the series have been superimposed



Standard commercial Champagne wine and beer holding about 10 g/L and 5 g/L of CO₂-dissolved molecules, respectively, were used for this set of experiments. In order to avoid the randomly located “bubbling environment” inevitably provided in glasses showing natural effervescence, we finally decided to use, for this set of experiments, a single standard flute etched at its bottom (thus providing a “standardized” and artificial effervescence). Champagne and beer were thus poured into a standard commercial flute etched at its bottom (as the one with the ring-shaped engraving displayed in Fig. 6). Glasses etched at their bottom are thus indeed easily recognizable with a characteristic bubble column rising on their axis of symmetry.

Between the successive pouring and data recordings, the flute was systematically thoroughly washed in a dilute aqueous formic acid solution, rinsed using distilled water, and then compressed air dried. This drastic treatment forbids the formation of tartrate crystals on the flute wall as well as the adsorption of any dust particle acting as “natural” bubble nucleation sites [1–3]. Therefore, in this case, the CO₂ release out of the carbonated beverage is mainly related to the bubble nucleation sites of the ring-shaped etching, so that likely differences in CO₂ concentrations above the glass poured with various sparkling beverage are attributed only to physicochemical differences between the beverages themselves. Experiments were performed at room temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

The results of the experiment on isolation of the set-up are presented in the graph displayed in Fig. 7. A part of the first ten minutes of this experiment corresponds to Fig. 5. Then, after pouring champagne into the glass, the CO₂ concentration increases up to $\sim 2.5\%$ and then decreases with time. The black points of Fig. 7 correspond to CO₂ concentrations measured above the flute without box. There are probably air movements in the room, thus leading to small variations of CO₂ concentration in time. Even if this situation is closer to the “real” conditions experienced during champagne or sparkling wine tasting, the results are not

Fig. 6 **a** At the bottom of this flute, on its axis of symmetry, the glassmaker has engraved a small ring (done with adjoining laser beam impacts); **b** Single laser beam impact as viewed through a scanning electron microscope (bar = 100 μm); **c** Effervescence in this flute is promoted from these "artificial" microscratches into the form of a characteristic and easy recognizable vertical bubbles column rising on its axis of symmetry (bar = 1 mm) (Photographs by G. Polidori and F. Beaumont)

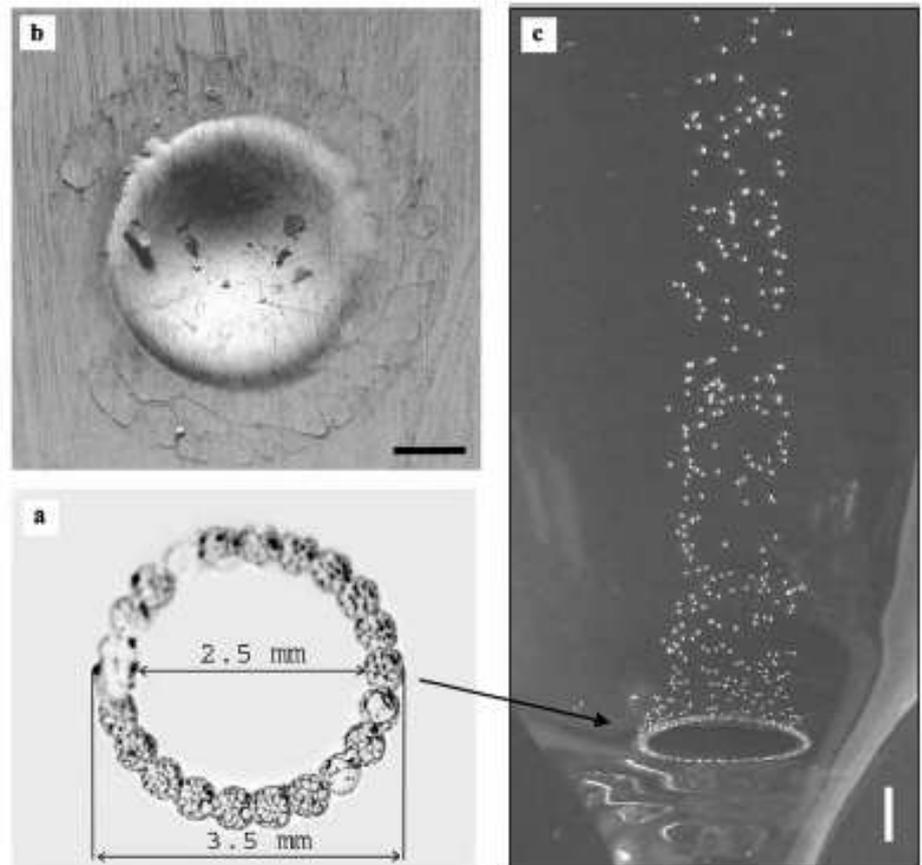
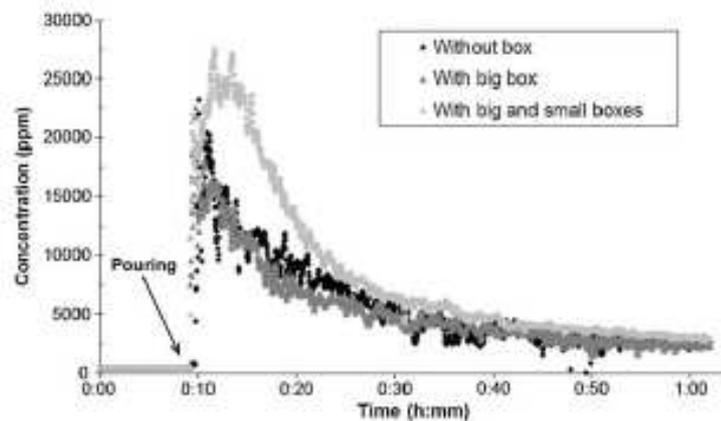


Fig. 7 CO_2 concentrations above a glass after champagne was poured. Different series correspond to various experimental conditions of isolation of the set-up (see text for more details)



quite satisfactory from a strictly scientific point of view. The gray points of Fig. 7 correspond to the same measurement conditions with a big cardboard box to try to isolate the set-up from air movements. In this case, the retrieved concentrations are less noisy. The dimensions of the "big" box are 105 cm length \times 70 cm width \times 85 cm height. The use of this big box provides more satisfactory results and demonstrates that the laser spectrometer gives reliable measurements. Finally, the light-gray points are related to the same

measurements when adding a smaller box around the glass, thus reducing once again the inevitable air mass motion around the set-up. The dimensions of the "small" box are 30 cm length \times 15 cm width \times 40 cm height. The obtained concentrations are more and more close to each other with time. However, it is clear that the use of this additional small box leads to an undesirable accumulation of carbon dioxide above the glass. All these remarks are easier to verify in Fig. 8. This figure corresponds to a zoom on the last part

Fig. 8 Zoom on the last part of Fig. 7

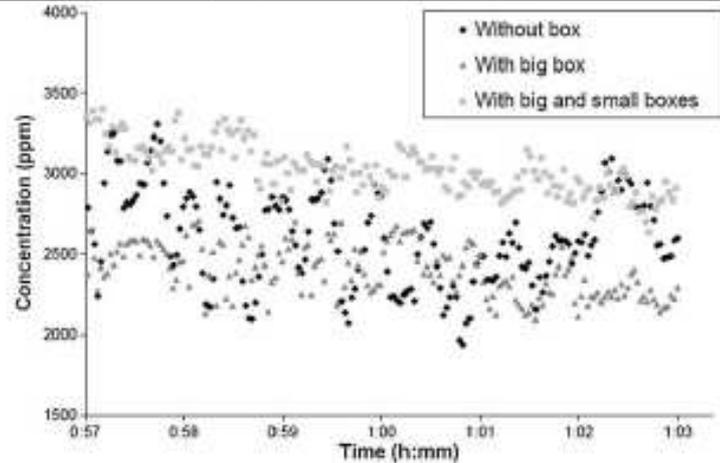
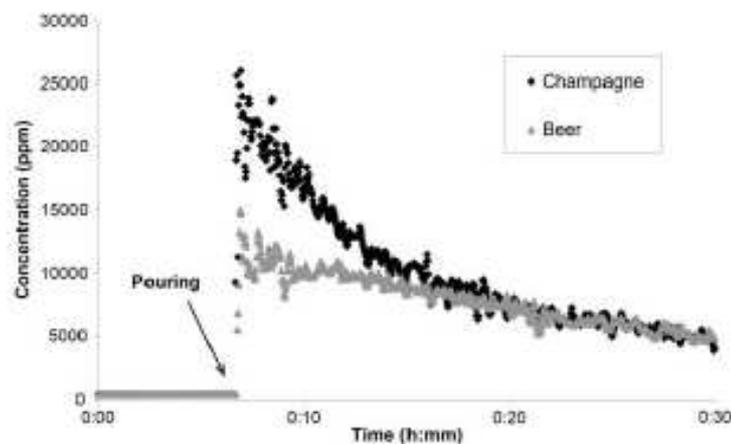


Fig. 9 CO₂ concentrations above the flute all along the first 25 minutes following the pouring of beer or champagne, respectively



of Fig. 7. One can also remark that the CO₂ concentrations measured with big and small boxes are significantly higher than those measured without box, thus betraying an undesirable and quite “artificial” accumulation of CO₂. After these experiments we have finally decided to make all other measurements with the big box around the set-up. One can note that the observed dispersion in Fig. 8 is greater than 12 ppm due, for example, to fluctuations above the glass (convection process and random burst of bubbles at the surface).

The next experiment has been realized in order to compare the kinetics of CO₂ concentrations measurements above the flute poured successively with champagne and beer, all along the first 25 minutes following pouring. The results of this experiment are presented in Fig. 9. A part of the first seven minutes of the experiment corresponds to Fig. 5. Then, champagne or beer is poured into the glass, and CO₂ concentrations are measured above the glass all along the first 25 minutes following pouring. This experiment seems to demonstrate that the diffusion of CO₂ above the two tested sparkling beverages is quite different. By use of this set-up and operating conditions, significant differ-

ences in CO₂ concentrations above the glass were evidenced depending on whether it was poured with champagne or beer.

Immediately after pouring, CO₂ concentrations measured above the glass poured with champagne are approximately twice those reached above the glass poured with beer (around 2.5% for champagne and only 1.3% for beer). Then, the decrease of the gaseous CO₂ concentration above the flute which ensues is faster for champagne than for beer. After approximately 15 minutes the ‘Beer’ and ‘Champagne’ curves are superimposed. We are logically tempted to wonder why such differences appear between champagne and beer. The aim of the following paragraph is to discuss and depict the contribution of CO₂ bubbles collapsing at the liquid surface to the global kinetics of CO₂ release from a glass poured with a sparkling beverage.

5 Modeling the flux of CO₂ discharging from glasses: the contribution of bubbles

For the reasons detailed above, since we used a single flute engraved at its bottom for each data recording, differences

evidenced between the kinetics of CO₂ release from champagne and beer glasses are attributed only to physicochemical differences between the sparkling liquid themselves. Actually, the contribution of rising CO₂ bubbles to the global kinetics of CO₂ release from a sparkling beverage is quite easily accessible by taking into account the number of nucleation sites found in the glass, the average frequency of bubble production from a nucleation site, and the average size of a bubble as it reaches the liquid surface (to finally collapse and release its CO₂ content in the headspace above the liquid surface). Recently, models based on both classical diffusion and bubble rising velocity were developed in order to propose scale laws likely to link the frequency of bubble nucleation (i.e., the number of bubbles released per second from a given nucleation site) as well as the size of CO₂ bubbles rising in a carbonated beverage with some physicochemical parameters of the liquid medium [10, 11]. The frequency of bubble formation from a single bubble nucleation site, denoted f , was found to obey the following scaling law [10]:

$$f \propto \frac{\theta^2 (c_L - k_H P)}{\eta P} \quad (3)$$

where θ is the liquid temperature, c_L is the bulk concentration of CO₂ in the liquid medium, k_H is the so-called Henry's law constant (i.e., the solubility of the CO₂ molecules with regard to the liquid medium), P is the ambient pressure, and η is the liquid viscosity.

The diameter of a bubble reaching the liquid surface was also found to depend on various parameters. The diameter of a bubble, denoted d , was found to obey the following scaling law [11]:

$$d \propto \theta^{5/9} \left(\frac{1}{\rho g} \right)^{2/9} \left(\frac{c_L - k_H P_B}{P_B} \right)^{1/3} h^{1/3}, \quad (4)$$

where ρ is the liquid density, g is the acceleration due to gravity, and h is the distance traveled by the bubble from its nucleation. P_B is the pressure inside the rising bubble. Strictly speaking, the pressure P_B inside the rising bubble is the sum of two terms: (i) the atmospheric pressure P , and (ii) the Laplace pressure $4\gamma/d$ originated in the bubble's curvature (γ being the surface tension of the liquid medium). However, the surface tension of champagne and beer being of order of 50 mN m⁻¹ [1], and bubbles' diameters varying from several tens to several hundreds of micrometers, it is worth noting that the contribution of Laplace pressure is clearly negligible in front of the atmospheric pressure P .

Finally, the contribution of the bubble nucleation process to the global flux of CO₂ from a sparkling beverage poured in the engraved flute may be accessed by multiplying the number N of nucleation sites found in the flute by the average frequency f of bubble nucleation and by the average

volume v of a bubble collapsing at the liquid surface. Therefore, by combining the two above-mentioned scaling laws, the flux of gaseous CO₂ released by bubbles rising and collapsing in a carbonated beverage poured into a glass, denoted dV/dt , may be ruled by the following scaling law:

$$\frac{dV}{dt} = N f v \propto f d^3 \propto \frac{\theta^{11/3}}{\eta} \left(\frac{1}{\rho g} \right)^{2/3} \left(\frac{c_L - k_H P}{P} \right)^2 h. \quad (5)$$

It is clear from (5) that the flux of CO₂ released by bubbles collapsing above the flute strongly depends on various parameters. Nevertheless, under the same operating conditions, the only parameter which strongly differs between champagne and beer is c_L , i.e., the bulk concentration of dissolved-CO₂ (actually, the solubility of CO₂ in champagne is quite close to that in beer, and both the viscosity and density of champagne and beer are of the same order of magnitude [11]). Following the latter equation, the higher the initial concentration of CO₂ in the liquid bulk, the higher the flux of gaseous CO₂ released from the liquid medium. Actually, champagne contains approximately twice more dissolved-CO₂ than beer (around 10 g/L in champagne against around 5 g/L in beer). As a result, differences in gaseous CO₂ concentrations found above the flute poured with champagne and beer (shown in Fig. 9) are mainly attributed to differences in the initial bulk concentration of dissolved CO₂ between champagne and beer.

6 Conclusions and prospects

We have reported the development of a compact laser sensor to measure CO₂ concentrations above a glass poured with sparkling liquids. The design of the sensor and the details of the data processing technique are reported. Atmospheric carbon dioxide may be measured with this instrument. An upgrading of our sensor will include improved stabilization of the diode laser emission. The set-up was designed in a way that allows many CO₂ measurements by changing the position of the glass with regard to the laser beam (horizontally as well as vertically). In a near future, we would like to obtain a complete cartography of gaseous CO₂ concentrations found in the headspace restricted above champagne glasses, in tasting conditions. We plan to test the influence of the glass design on the kinetics of CO₂ release from a sparkling beverage, by use of glasses showing various glass shape and engraving conditions, for example. We also plan to test the influence of other various parameters of the liquid medium on the kinetics of CO₂ release, such as its temperature, viscosity, and liquid level in the glass, for example.

Acknowledgements The authors are grateful to champagne Moët & Chandon and Pommery for regularly supplying us with wine samples.

and to ARC-International for supplying us with glasses and for supporting our research. Authors are indebted to the *Région Champagne-Ardenne*, The *Ville de Reims*, the *Conseil Général de la Marne* and the Ministry of Research for financially supporting of the PhD of Maxime Mulier.

References

1. G. Liger-Belair, M. Vignes-Adler, C. Voisin, B. Robillard, P. Jeandet, Kinetics of gas discharging in a glass of champagne: The role of nucleation sites. *Langmuir* 18, 1294 (2002)
2. G. Liger-Belair, F. Beaumont, P. Jeandet, G. Polidori, Flow patterns of bubble nucleation sites (called fliers) freely floating in champagne glasses. *Langmuir* 23, 10976 (2007)
3. G. Liger-Belair, G. Polidori, P. Jeandet, Recent advances in the science of Champagne bubbles. *Chem. Soc. Rev.* 37, 2490 (2008)
4. G. Liger-Belair, J.-B. Religieux, S. Fohanno, M.-A. Vialatte, P. Jeandet, G. Polidori, Visualization of mixing flow phenomena in champagne glasses under various glass-shape and engraving conditions. *J. Agric. Food Chem.* 55, 882 (2007)
5. G. Liger-Belair, F. Beaumont, M.-A. Vialatte, S. Jégou, P. Jeandet, G. Polidori, Kinetics and stability of the mixing flow patterns found in champagne glasses as determined by laser tomography techniques: likely impact on champagne tasting. *Anal. Chim. Acta* 621, 30 (2008)
6. M. Tsachaki, A.-L. Gady, M. Kaloposas, R. Linforth, V. Athès, M. Marin, A. Taylor, Effect of ethanol, temperature and gas flow rate on volatile release from aqueous solutions under dynamic headspace dilution conditions. *J. Agric. Food Chem.* 56, 5308 (2008)
7. V. Zéninari, B. Parvitte, L. Joly, T. Le Barbu, N. Amarouche, G. Durry, Laboratory spectroscopic calibration of infrared tunable laser spectrometers for the in situ sensing of the Earth and Martian atmospheres. *Appl. Phys. B, Lasers Opt.* 85, 265 (2006)
8. L. Joly, B. Parvitte, V. Zéninari, G. Durry, Development of a compact CO₂ sensor open to the atmosphere and based on near-infrared laser technology at 2.68 μm. *Appl. Phys. B, Lasers Opt.* 86, 743 (2007)
9. L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown et al., The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 96, 139 (2005)
10. G. Liger-Belair, M. Parmentier, P. Jeandet, Modeling the kinetics of bubble nucleation in champagne and carbonated beverages. *J. Phys. Chem. B* 110, 21145 (2006)
11. G. Liger-Belair, Nucleation, ascension et éclatement d'une bulle de champagne. *Ann. Phys. Fr.* 31, 1 (2006)

Annexe B : Equations de bilan local en coordonnées cartésiennes

Nous présentons ici les équations de bilan local et leur résolution comme cela est généralement présenté ; c'est-à-dire en coordonnées cartésiennes. Cela permet de traiter le problème de façon générale et constater les différences avec les coordonnées cylindriques traitées au chapitre 3.2.5.

Ainsi, pour un fluide animé d'une vitesse vectorielle \vec{V} , on peut écrire à l'interface [85, 86] :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{V} &= 0 \\ \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \overline{\overline{\operatorname{grad}}} \vec{V} &= -\frac{1}{\rho} \cdot \overline{\overline{\operatorname{grad}}} p^* + \operatorname{div}(\overline{\overline{v}} \cdot \overline{\overline{\operatorname{grad}}} \vec{V}) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{V} \cdot \overline{\overline{\operatorname{grad}}} \rho &= \operatorname{div}(\overline{\overline{D}} \cdot \overline{\overline{\operatorname{grad}}} \rho) \end{aligned}$$

Où p^* est la pression motrice, et :

$$\overline{\overline{\operatorname{grad}}} p^* = \overline{\overline{\operatorname{grad}}} p - \rho \vec{g}$$

En coordonnées cartésiennes, on se place dans un plan (Oxy) où l'axe Ox est parallèle à la surface du liquide et Oy est dirigé vers le bas, de la surface vers le liquide (Fig. A.1).

On peut alors réécrire les équations en fonction de U , la composante de la vitesse selon l'axe Ox , et V , la composante selon l'axe Oy :

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} &= 0 \\ \frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} &= 2 \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) + v \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \\ \frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} &= 2 \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) + v \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{\rho} \left(\rho g - \frac{\partial p}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + U \frac{\partial \rho}{\partial x} + V \frac{\partial \rho}{\partial y} &= D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} \end{aligned}$$

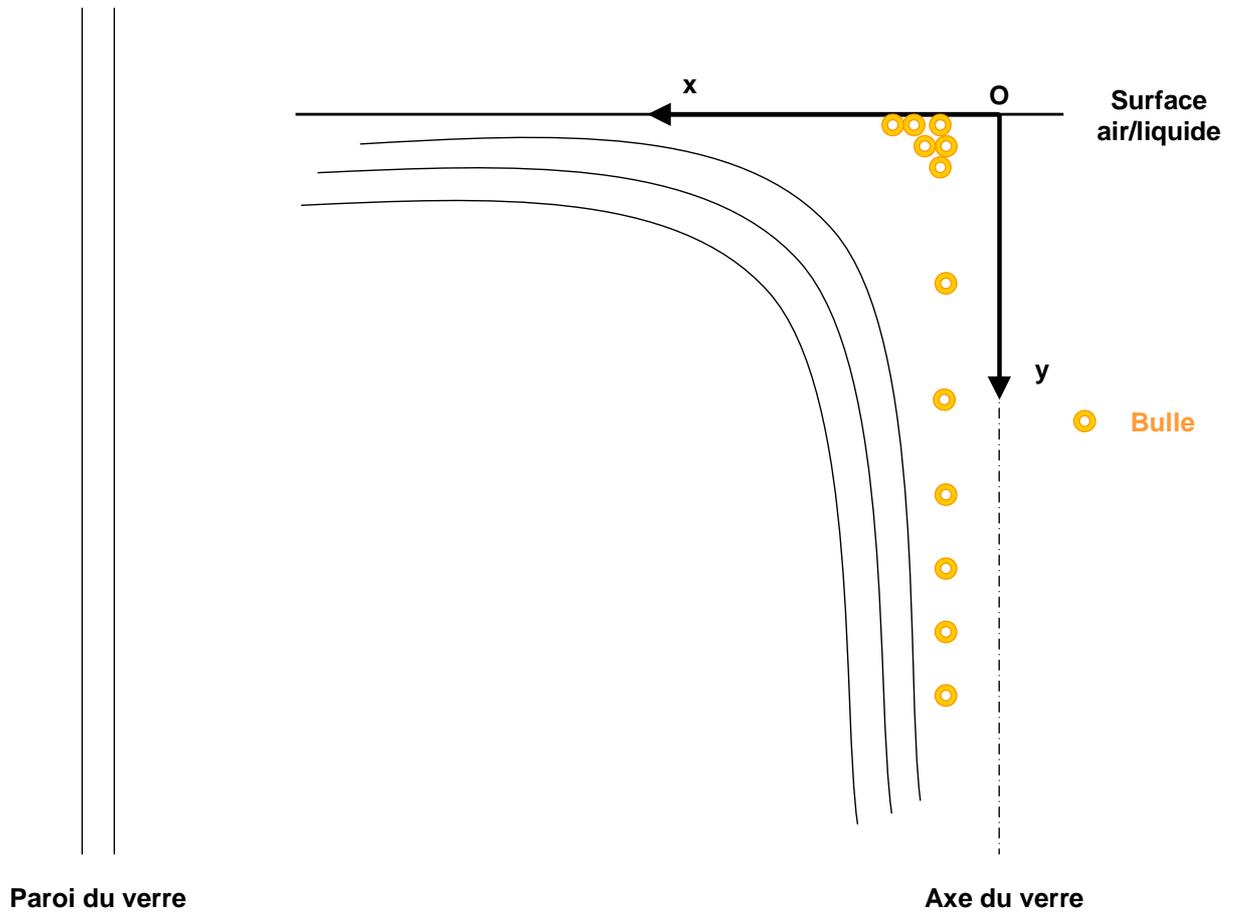


Figure A.1 : Repère pris dans un plan de symétrie de la flûte pour la mise en place des équations de l'évolution du système de diffusion par convection massique

De plus, en considérant en premier lieu le système à un instant t , c'est-à-dire comme s'il était « figé » dans le temps, on peut éliminer temporairement le terme d'évolution temporelle du système et écrire :

$$\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0$$

$$U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} = 2 \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) + v \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} = 2 \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) + v \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{\rho} \left(\rho g - \frac{\partial p}{\partial y} \right)$$

$$U \frac{\partial \rho}{\partial x} + V \frac{\partial \rho}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y}$$

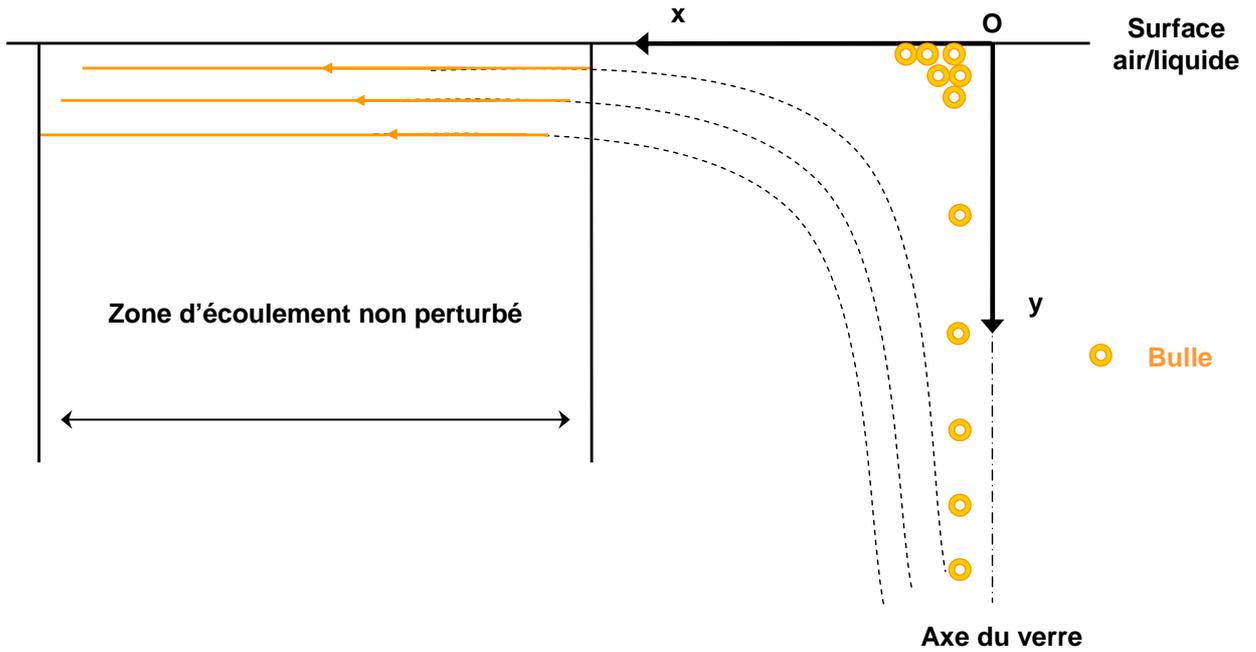


Figure A.2 : Zone où l'écoulement du fluide n'est pas perturbé par les bulles et par la paroi du verre (en utilisant des flûtes gravées)

La figure ci-dessus (Fig. A.2) ainsi que la figure précédente (Fig. A.1) reprennent le schéma des lignes de courant de l'écoulement du champagne dans les travaux récents sur l'observation des mouvements de convection créés par la remontée des bulles en surface [15]. En se plaçant au voisinage de la zone qui nous intéresse dans notre problème ; c'est-à-dire la couche limite de concentration δ_c , nous devons faire un certain nombre de considérations et d'approximations qui permettent de mener à bien la résolution des équations de bilan local.

Premièrement, en dehors des zones limites du système que sont le voisinage de la paroi et le voisinage de l'axe de symétrie du verre (gravé), la vitesse d'écoulement du fluide n'a qu'une composante selon l'axe x du référentiel considéré sur le schéma (Fig. 3.6). Dans cette région où l'écoulement du fluide peut être considéré comme non perturbé sur l'axe x , la composante de la vitesse d'écoulement sur cet axe, U , présente les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} V = 0; U(y) \\ U(y \rightarrow -\infty) \rightarrow 0; U(y = 0) = U_p \end{cases}$$

De plus, la valeur de la vitesse d'écoulement du fluide diminue lorsque la limite sur l'axe y tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsqu'on descend dans les couches de fluide sous la couche limite. Cette vitesse d'écoulement s'exprime comme étant :

$$U(y < \delta_c) < U_p$$

$$U_p \approx U_\infty$$

L'interface étant composée des phases liquide et gaz, la vitesse du fluide au niveau de la surface liquide/air sera approximativement la même que la vitesse imposée par la remontée des bulles en surface U_∞ .

La valeur de la viscosité de l'air est très inférieure à celle de la viscosité du liquide. Le coefficient de frottement fluide au voisinage de la surface devient négligeable devant le frottement fluide de la boisson, ce qui entraîne un ralentissement de la vitesse d'écoulement du fluide lorsqu'on descend dans les couches du liquide.

Par conséquent, de la première équation du système d'équations de bilan local précédent, on tire :

$$\frac{\partial V}{\partial y} = 0 \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

De plus, au voisinage de l'interface liquide/air, on peut globalement négliger le gradient de pression selon Ox :

$$\frac{\partial p}{\partial x} \approx 0$$

Si on s'intéresse à la pression partielle du CO_2 , cette approximation est aussi valable. Même s'il peut localement exister un gradient de pression selon Ox , celui-ci peut être négligé dans un premier temps.

Au contraire, si dans un premier temps la variation de pression entre la phase liquide et la phase gaz peut-être négligée au voisinage de la surface, la variation de la pression partielle du CO_2 ne l'est pas.

On prendra alors par la suite p comme étant la pression partielle du CO_2 au sein du fluide.

Le système d'équations de bilan se réécrit alors de la façon suivante :

$$\frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial y} + v \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \left(\rho g - \frac{\partial p}{\partial y} \right) = 0$$

$$U \frac{\partial \rho}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y}$$

A chaque instant, on peut considérer que le coefficient de diffusion du CO₂ est invariable par rapport à x :

$$\frac{\partial D}{\partial x} = 0$$

Les équations du système de diffusion par convection s'écrivent alors :

$$\frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial y} + v \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \left(\rho g - \frac{\partial p}{\partial y} \right) = 0$$

$$U \frac{\partial \rho}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y}$$

On se retrouve avec un ensemble de trois équations qui définissent l'évolution spatiale de la viscosité cinématique et de la concentration en CO₂ à un instant donné.

De plus, en se reportant à la définition de la viscosité cinématique on peut écrire pour la première de cet ensemble de trois équations :

$$-\frac{\eta}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial y} = 0$$

De même pour la deuxième équation, la dérivée de la viscosité cinématique selon y peut s'écrire :

$$\frac{\partial \nu}{\partial x} = -\frac{\eta}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Le système de trois équations précédent, après simplifications, peut alors être réécrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial y} = 0$$

$$-v \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \rho g - \frac{\partial p}{\partial y} = 0$$

$$U \frac{\partial \rho}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y}$$

Les trois équations obtenues sont couplées entre elles par le terme de concentration en CO_2 et il faut passer par la résolution de chacune des inconnues pour résoudre l'ensemble du système d'équations.

Pour résoudre ce système, on écrit les équations en séparant les variables x et y :

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial y} &= 0 \\ -\nu \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \rho g - \frac{\partial p}{\partial y} &= 0 \\ U \frac{\partial \rho}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} &= D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y}\end{aligned}$$

On écrit les équations sous une forme plus reconnaissable et on les réorganise :

$$\begin{aligned}-\nu \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \rho g - \frac{\partial p}{\partial y} &= 0 \\ \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial y} &= 0 \\ U \frac{\partial \rho}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} &= D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y}\end{aligned}$$

Si, dans un premier temps, on fait l'hypothèse que les variables x et y ne sont pas couplées, on peut séparer les deux membres de la dernière équation pour résoudre chaque partie avant de résoudre l'ensemble.

On écrit alors :

$$\begin{aligned}U \frac{\partial \rho}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} &= 0 \\ D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} &= 0\end{aligned}$$

En initialisant ces deux équations différentielles à zéro, on va essayer de trouver une solution générale pour chacune d'entre elles.

Le système de trois équations se transforme en système de quatre équations qu'on réorganise suivant les variables x et y :

$$-v \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \rho g - \frac{\partial p}{\partial y} = 0$$

$$U \frac{\partial \rho}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = 0$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial y} = 0$$

$$D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} = 0$$

De plus, on peut écrire pour les deux équations différentielles en y de l'ensemble :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial y} \right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial y} \right) = 0$$

De ces équations, on déduit qu'en un point y_A compris entre les limites de la couche limite de concentration :

$$\frac{1}{\rho(y_A)} \frac{\partial U}{\partial y} \Big|_{y_A} = K_a$$

$$D(y_A) \frac{\partial \rho}{\partial y} \Big|_{y_A} = K_b$$

K_a et K_b dans les équations précédentes sont des constantes.

La constante K_b a la même dimension que :

$$q_p = k(\rho_p - \rho_\infty)$$

Où q_p est la densité de flux massique à travers la surface liquide/air, et k est le coefficient de convection massique.

La constante K_a est de même dimension que le rapport de l'inverse d'une concentration sur un temps soit :

$$[K_a] = \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial y} \right] = \frac{S^{-1}}{K.M^{-3}} = M^3.K^{-1}.S^{-1}$$

Autrement dit, la variation de la vitesse selon y est homogène à l'inverse d'un temps et vérifie la relation précédente. Sans pouvoir donner la forme de la vitesse d'écoulement en fonction de y , on peut déjà deviner qu'elle sera fonction aussi de la concentration en CO_2 , du temps et, pourquoi pas, de la variation de la concentration dans le temps.

Résolution de la fonction spatiale de la concentration en CO₂

Pour commencer la résolution de la variation spatiale des différentes variables du système de diffusion par convection massique, nous allons commencer par la résolution qui semble la plus simple, celle de la concentration en CO₂ :

$$-U \frac{\partial \rho}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = 0$$

En rappelant que la vitesse d'écoulement du fluide U et le coefficient de diffusion moléculaire D sont des fonctions indépendantes de x , on peut montrer que cette équation remarquable admet comme solution :

$$\rho(x) = \rho_0^x \exp\left(-\frac{U^0}{D^0} x\right)$$

Où ρ_0 est déterminé par les conditions aux limites. De même U^0 et D^0 qui sont des projections de la vitesse d'écoulement et de la diffusivité sur l'axe x sont déterminées par ces conditions.

Pour la variation de la concentration selon y , on a :

$$D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} = 0$$

Pour chercher des solutions pour cette équation, il faut considérer que la diffusion est isotrope. On peut alors essayer une solution pour la concentration selon y de la même forme que la concentration selon x :

$$\rho(y) = \rho_0^y \exp(-\alpha y)$$

De plus, comme il y a égalité des lois de variation spatiale :

$$-U \frac{\partial \rho}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y}$$

On peut, pour la diffusivité, essayer une solution de la même forme :

$$D(y) = D_0^y \exp(-\beta y)$$

Ainsi on peut écrire :

$$D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} = D_0 \exp(-\beta y) \rho_0^y \alpha^2 \exp(-\alpha y) + D_0 \beta \exp(-\beta y) \rho_0^y \alpha \exp(-\alpha y)$$

$$D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} = D_0 \rho_0^y \alpha (\alpha + \beta) \exp[-(\alpha + \beta)]$$

De plus, on prend :

$$D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} = 0$$

On a alors :

$$\alpha(\alpha + \beta) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \alpha = 0 \\ \alpha = -\beta \end{cases}$$

La première solution, où $\alpha = 0$, consiste à dire que la concentration en CO_2 et son coefficient de diffusion sont constants sur une zone allant du point de contact de la surface aux couches inférieures du liquide. Cette solution n'a pas d'intérêt et pas de sens physique réel car il s'agirait alors de considérer qu'il y a une discontinuité totale entre la phase liquide et la phase gaz. C'est pourquoi, la seconde solution, $\alpha = -\beta$, est retenue pour résoudre le problème.

Afin de déterminer le signe du coefficient α , il faut se souvenir que la concentration en CO_2 diminue lorsqu'on va du liquide vers l'air. A l'inverse, pour la détermination du signe du coefficient β , le coefficient de diffusion augmente de la phase liquide à la phase gaz. Le coefficient α est donc positif et le coefficient β est négatif.

Ainsi, en prenant l'analogie avec les solutions précédentes, on trouve pour l'expression de la concentration en CO_2 et le coefficient de diffusion en fonction de y :

$$\rho(y) = \rho_0^y \exp\left(\frac{U^0}{D^0} y\right)$$

$$D(y) = D_0^y \exp\left(-\frac{U^0}{D^0} y\right)$$

En rappelant l'égalité suivante :

$$U \frac{\partial \rho}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial D}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y}$$

On peut en déduire :

$$\rho_0^y = \rho_0^x = \rho_0$$

L'expression de la concentration en CO_2 au voisinage de la couche limite de concentration en fonction de x et y devient alors :

$$\rho(x, y) = \rho_0 \exp\left[-\frac{U^0}{D^0} (x - y)\right]$$

Les termes ρ_0 , U^0 et D^0 sont des constantes qu'il faut déterminer avec les conditions hydrodynamiques aux limites.

Comme la concentration en CO_2 n'est définie que pour $x \geq x_0 = 2.5 \text{ mm}$, on écrit :

$$\rho(x \geq x_0, y) = \rho_0 \exp\left\{-\frac{U^0}{D^0}[(x - x_0) - y]\right\}$$

Puisque nous sommes toujours dans un problème invariable dans le temps, la concentration au sein du liquide, qui est une condition limite, est à redéfinir à chaque instant. De ce fait, le terme ρ_0 placé devant l'exponentielle de l'équation précédente est aussi à redéfinir à chaque instant.

De même, les termes U^0 et D^0 seront à redéfinir à chaque instant. La vitesse d'écoulement considérée comme invariable le long de la ligne de courant en coordonnées cartésiennes, à un instant t , n'est pas invariable dans le temps puisqu'elle dépendra de la fréquence de bullage variant en fonction de la concentration en CO_2 dans le liquide.