

Du terroir à la bulle : la science du champagne

Résumé Depuis les vendanges jusqu'à la formation des bulles de CO₂ dans une flûte, la science du champagne s'inscrit dans une œnologie à la fois traditionnelle et à la pointe de la modernité. Cet article présente une vue d'ensemble des processus qui accompagnent l'élaboration et la dégustation du champagne, depuis la première fermentation alcoolique qui transforme le jus de raisin en un vin clair, jusqu'à l'éclatement des bulles dans le verre, en passant par la prise de mousse qui permet la dissolution massive de CO₂ dans le vin, l'autolyse des levures qui modifie au fil des ans la chimie complexe des arômes du champagne, et le débouchage de la bouteille qui s'accompagne de spectaculaires phénomènes de condensation.

Mots-clés Champagne, CO₂, bulles, effervescence, arômes.

Abstract From land to bubble, the science of champagne

From the harvest to the formation of CO₂ bubbles in a glass, the science of champagne is both traditional and at the forefront of modern developments. This article provides an overview of the various processes at play during the elaboration and tasting of champagne, from the first alcoholic fermentation which transforms the grape juice into a clear wine, to the bursting of bubbles in your glass, passing through the "prise de mousse" which allows the massive dissolution of gas-phase CO₂ in the wine, the autolysis of the yeasts which modifies over the years the complex chemistry of champagne aromas, and the cork popping process involving visually appealing condensation phenomena.

Keywords Champagne, CO₂, bubbles, effervescence, aromas.

Le champagne est un vin mousseux de qualité produit dans une région déterminée, en l'occurrence en Champagne (un « VMQPRD », comme on l'exprime dans le jargon communautaire). De nos jours, la technique d'élaboration du champagne n'est pas fondamentalement différente de la méthode empirique mise au point vers la fin du XVII^e siècle. Cette méthode comporte différentes étapes bien distinctes qui transforment progressivement le jus de raisin en un vin effervescent de grande qualité, symbole de l'excellence et du savoir-faire champenois.

Une première fermentation alcoolique

Le vignoble champenois est le plus septentrional des vignobles français. L'aire de production de l'appellation d'origine contrôlée (AOC) Champagne couvre aujourd'hui quelque 34 300 hectares. Au fil des siècles, la nature a tout naturellement guidé la sélection des cépages les mieux adaptés au terroir et au climat champenois. Le chardonnay (un raisin blanc), le pinot noir et le meunier (deux variétés de raisin noir) y sont aujourd'hui très largement majoritaires. L'arbane, le petit meslier, le pinot blanc et le pinot gris (quatre variétés de raisins blancs) sont également autorisés, mais représentent moins de 0,3 % du vignoble champenois.

Une fois vendangés, les raisins sont pressés séparément en fonction de chaque cépage, mais également de leur parcelle d'origine. Les jus sont ensuite chaptalisés par ajout de sucre exogène, puis ensemencés en levures sélectionnées (du genre *Saccharomyces cerevisiae*). Ils sont alors transférés dans des contenants plus ou moins volumineux. Jusqu'au début du XX^e siècle, les vinifications étaient conduites essentiellement dans des fûts de chêne d'une contenance de 205 litres. De nos jours, la vinification est néanmoins le plus souvent réalisée dans des cuves en acier inoxydable et thermo-régulées (figure 1). Débute alors la première fermentation alcoolique, qui durera environ huit jours, et qui s'exprime par l'équation

bilan suivante :



Lors de la fermentation alcoolique, chaque molécule de glucose contenue dans le moût de raisin se transforme sous l'action des levures pour libérer deux molécules d'éthanol et deux molécules de dioxyde de carbone (on évoque parfois le gaz carbonique par abus de langage). C'est le chimiste français Joseph-Louis Gay-Lussac qui, le premier, décrit scientifiquement le processus de la fermentation en 1815, démontrant que le glucose constituait le matériau de base indispensable pour produire de l'éthanol. La façon dont la levure intervient dans la fermentation ne fut pas clairement établie avant 1857, date à laquelle Louis Pasteur découvrit non seulement que le processus ne requiert pas d'oxygène, mais que la production d'alcool est même réduite par sa présence.

Pendant cette première fermentation alcoolique, on compte 46 litres de CO₂ gazeux rejetés pour chaque litre de moût, d'où l'importance de posséder de puissants extracteurs au sommet des cuves afin de renouveler régulièrement l'atmosphère d'une cuverie et ne pas risquer d'intoxication au CO₂. Le pourcentage volumique d'éthanol généré par cette première fermentation alcoolique est de 11 % environ. À ce stade, le vin de Champagne est donc encore un vin blanc tranquille (on parle alors d'un vin clair), non effervescent, le gaz carbonique s'échappant des cuves laissées ouvertes au cours de la première fermentation alcoolique.

L'art de l'assemblage

Il est rare qu'un vin clair issu d'une même récolte, d'un même terroir et d'un même cépage présente le parfait équilibre requis entre l'arôme, la teneur en sucre et l'acidité nécessaire pour obtenir un bon champagne. C'est pourquoi un maître de chai (en Champagne, on parle d'un chef de cave) mélange plusieurs vins différents en procédant à l'assemblage, étape qui prend place juste après la fin de la première fermentation.



Figure 1 - Cuves thermorégulées de la maison de champagne Deutz à Ay ; elles font plusieurs mètres de haut et ont une capacité de plusieurs centaines d'hectolitres. (Emmanuel Goulet/Éditions Ellipses, DR).

On assemblera parfois des dizaines de vins clairs issus de récoltes, de parcelles et de cépages différents pour produire un champagne. Cette étape requiert une grande attention et un immense savoir-faire car il est extrêmement difficile de prévoir le résultat final pour un champagne qui ne sera souvent consommé que des années plus tard. Le vin ainsi assemblé constitue alors la base qui sera soumise à la « prise de mousse », une seconde fermentation alcoolique destinée à conférer au champagne son indispensable effervescence.

La prise de mousse, une seconde fermentation alcoolique en milieu clos

Une fois l'assemblage réalisé, on rajoute au vin de base du sucre (généralement 24 à 25 g/L de vin) et des levures. Le vin de base assemblé et sucré est alors versé dans d'épaisses bouteilles, généralement scellées par des capsules identiques à celles qui obturent les bouteilles de bière (figure 2). Les bouteilles sont ensuite disposées à l'horizontale dans une cave dont la température (12 à 14 °C) et l'hygrométrie demeurent constantes. On laisse le vin fermenter lentement une seconde fois, afin qu'il produise à nouveau de l'éthanol et du gaz carbonique. C'est l'étape cruciale de la prise de mousse, qui donnera son caractère effervescent au vin de Champagne.

La consommation du sucre par les levures entraîne une augmentation du degré volumique d'alcool de l'ordre de 1,4 à 1,5° dans le vin, qui atteint ainsi son degré alcoolique final de l'ordre de 12,5 %. Cette seconde fermentation alcoolique produit quant à elle presque 12 g de CO₂ par litre de vin, soit l'équivalent de presque 5 litres de CO₂ gazeux (sous 1 bar et à 20 °C) par bouteille de 75 cl [1]. Au cours de la prise de mousse, un équilibre thermodynamique s'établit alors progressivement entre les vapeurs de gaz carbonique qui restent piégées sous pression dans l'espace de tête de la bouteille et le gaz carbonique qui se dissout lentement dans le vin. Conformément à la loi de Henry (voir éq. 2), la concentration c_L en CO₂ dissous dans le vin est proportionnelle à la pression partielle P_B de CO₂ dans le col de bouteille :

$$c_L = k_H P_B \quad (2)$$

où le coefficient de proportionnalité k_H (qu'on appelle aussi la constante de Henry du CO₂ dans le vin) s'avère être très dépendant de la température du vin [2].

Dans une solution aqueuse composée à presque 85 % d'eau en volume, comme le champagne, le CO₂ est très soluble. Sa constante de Henry est donc très élevée, de l'ordre de 2 g.L⁻¹ bar⁻¹ (à 12 °C). Or la dépendance exponentielle en température de la constante de Henry d'un gaz en solution aqueuse induit une très forte sensibilité de sa solubilité avec



Figure 2 - Le vin de base entame une seconde fermentation alcoolique (la prise de mousse) dans d'épaisses bouteilles généralement scellées par des capsules identiques à celles qui obturent les bouteilles de bière. (Virginie Thollin/Éditions Ellipses, DR).

la température (plus le vin est froid et plus la constante de Henry augmente). La pression du CO₂ dans la bouteille sera donc en retour inévitablement très sensible à la température de ladite bouteille. En combinant la loi de Henry, la loi des gaz parfaits et la conservation de la matière, il devient possible de calculer très précisément la pression de gaz carbonique qui règne dans une bouteille close, ainsi que la concentration en CO₂ dissous dans le vin, en fonction de sa température T [3] :

$$\begin{cases} P_B = \frac{n_T RT}{V_G + k_H RT V_L} \\ c_L = \frac{n_T k_H RT}{V_G + k_H RT V_L} \end{cases} \quad (3)$$

où n_T est le nombre de moles de CO₂ produit dans la bouteille au cours de la prise de mousse ($\approx 0,2$ mole dans chaque bouteille de 75 cl pour un champagne qui a classiquement effectué sa prise de mousse avec une concentration en sucre de 24-25 g.L⁻¹), V_L est le volume de champagne, V_G est le volume du ciel gazeux dans le col de bouteille (de l'ordre de 20 mL) et R est la constante des gaz parfaits (qui vaut 8,31 J K⁻¹ mol⁻¹)⁽¹⁾.

Par application de l'équation 3, en tenant bien compte de la variation de la solubilité du CO₂ avec la température du vin, on peut tracer la dépendance en température de la pression et de la concentration en CO₂ dissous dans une bouteille de champagne de 75 cl (figure 3). La concentration du champagne en CO₂ dissous atteint environ 11,5 g/L en fin de prise de mousse et varie assez peu avec la température de la bouteille, contrairement à la pression qui, elle, varie considérablement avec la température. Elle passe de 4,5 bars pour une bouteille à 5 °C, à presque 8 bars pour une bouteille à 20 °C. Il existe bien entendu d'autres espèces gazeuses que le CO₂ en équilibre thermodynamique dans une bouteille

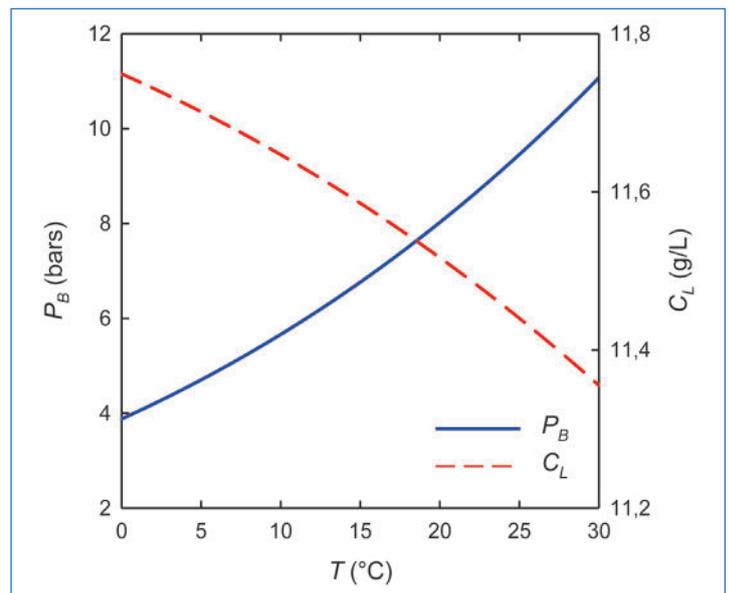


Figure 3 - Dépendance en température de la pression et de la concentration en CO₂ dissous, en fin de prise de mousse, dans une bouteille de champagne de 75 cl tirée à 24 g.L⁻¹ de sucre. (Gérard Liger-Belair/Éditions Ellipses, DR).

de champagne, comme le diazote, l'eau ou l'éthanol par exemple. Cependant, compte tenu de la très grande quantité de CO₂ produite lors de la prise de mousse, la pression partielle des autres espèces gazeuses en présence est totalement négligeable devant celle du CO₂ (à l'exception peut-être du diazote qui peut avoisiner 0,5 bar).

Le vieillissement sur lies

Les levures ne survivent pas à la prise de mousse, qui s'achève au bout de quelques semaines. Faute de sucre (il a été consommé en totalité par les levures), dans un environnement

Encadré

La chimie complexe des arômes du champagne

Le champagne est élaboré à partir de trois cépages (chardonnay, pinot noir et meunier, séparément ou en assemblages) qui sont dits non aromatiques, c'est-à-dire qui ne contiennent pas de composés spécifiquement responsables d'arômes qui se retrouveraient dans le vin, contrairement au cépage muscat ou gewürztraminer par exemple. Les cépages utilisés en champagne ne contiennent que des précurseurs non volatils de molécules odorantes. Les précurseurs d'arôme connus à ce jour sont de différentes natures et correspondent à l'association du composé odorant à une molécule de type glucoside par exemple. C'est au cours de la vinification et en particulier de la fermentation alcoolique que de telles associations inodores vont libérer des métabolites odorants par l'action de systèmes enzymatiques qui vont couper cette liaison glucosidique. Cependant, la particularité des cépages utilisés pour l'élaboration du champagne (en particulier le chardonnay et le pinot noir) est que, dans les vins, leurs arômes ne peuvent pas être associés à un composé unique. Au contraire, ils sont le résultat d'un mélange complexe de nombreuses molécules d'origines fermentaire et non fermentaire (donc provenant du raisin).

Parmi les familles de molécules qui participent à l'arôme de ces vins, on peut citer entre autres des acides organiques (tels que les acides méthylbutanoïque et octanoïque, par exemple) avec des odeurs décrites comme douces, épicées, rances..., des alcools supérieurs (comme le pentenol ou l'hexenol) avec des odeurs décrites comme herbacées, des norisoprénoides (comme la bêta-damascenone ou la bêta-ionone) avec des odeurs décrites comme florales, douces, et bien sûr des esters (l'hexanoate d'éthyle, l'octanoate d'éthyle et bien d'autres) avec des odeurs décrites comme fruitées, de banane ou de fraise, par exemple [8].

La nature des molécules qui participent à l'arôme et à la saveur du champagne est évidemment influencée par la seconde fermentation qui correspond à la prise de mousse en méthode traditionnelle champenoise. En effet, la période pendant laquelle le vin est au contact de levures peut durer plusieurs années pendant lesquelles les levures vivantes puis en autolyse vont libérer des métabolites responsables d'arômes secondaires du champagne. Parmi ceux-ci, on trouve notamment les esters, les acides gras et les alcools. Cependant, au cours de cette étape d'élevage, les teneurs en ces composés peuvent également être modulées par le fait que les lies de levures ont la propriété d'adsorber ces composés. Il en va de même avec les molécules de tanins, les complexes tanins-protéines ou les complexes tanins-anthocyanes (dans le cas des champagnes rosés), qui participent à l'astringence et à la couleur des vins. Enfin, les arômes qui caractérisent les vieux champagnes évoquent des odeurs de torréfaction, de brioche ou de pain grillé. Ces arômes sont dus à la formation de composés soufrés volatils (comme le mercaptopropionate d'éthyle ou le furaneméthanthiol, par exemple) dont la concentration augmente avec l'âge du champagne [8].

En conclusion, pour les vins tranquilles comme pour les champagnes, les parfums ne sont pas seulement le résultat de la présence de molécules odorantes distinctes, mais également le produit de complexes interactions synergiques ou antagonistes entre ces différentes molécules ou entre ces molécules et d'autres composés du vin tels que les macromolécules (protéines, polysaccharides). Ainsi, de nombreux paramètres physico-chimiques – acidité, teneur en alcool, en tanins, en sucres... et bien sûr la présence de CO_2 dissous – contribuent à la complexité du bouquet finalement perçu par le dégustateur [3].

riche en éthanol et sous une pression de l'ordre de 6 bars, les levures meurent progressivement. Le champagne continue néanmoins de vieillir tranquillement dans la fraîcheur des caves pendant au minimum quinze mois. Commence alors la phase d'autolyse des levures qui se transforment progressivement en lies enrichissant très lentement le vin en acides aminés, en protéines et en constituants volatils, conférant ainsi des arômes nouveaux et complexes au champagne [4-5]. Cette étape peut durer plusieurs années et même plusieurs décennies pour les cuvées les plus prestigieuses [6]. Après une vingtaine d'années de vieillissement sur lies, le champagne exhale des notes grillées, torréfiées. Puis, après 30-35 ans, il acquiert des arômes nobles de café et même de truffe pour certains très vieux millésimes [7] (voir encadré).

Lors du vieillissement sur lies, un autre phénomène d'importance vient se greffer. La capsule (ou parfois même le bouchon en liège) qu'on utilise pour obturer la bouteille lors de cette étape n'est pas absolument hermétique aux échanges gazeux. La bouteille étant sous une pression très élevée de gaz carbonique, du CO_2 va progressivement s'en échapper au fil des ans. La pression de gaz carbonique au sein de la bouteille va donc diminuer progressivement. En retour, la concentration en CO_2 dissous du champagne diminuera aussi, conformément à l'équilibre de Henry. Connaissant la perméabilité de la capsule ou du bouchon qui obstrue la bouteille lors de cette étape, on peut anticiper la décroissance progressive, au fil des ans, de la concentration en gaz carbonique dissous dans le champagne (figure 4). Cette décroissance progressive de la concentration en CO_2 dissous lors du vieillissement sur lies aura des conséquences importantes sur l'intensité de l'effervescence et la taille des bulles lors de la dégustation [1].

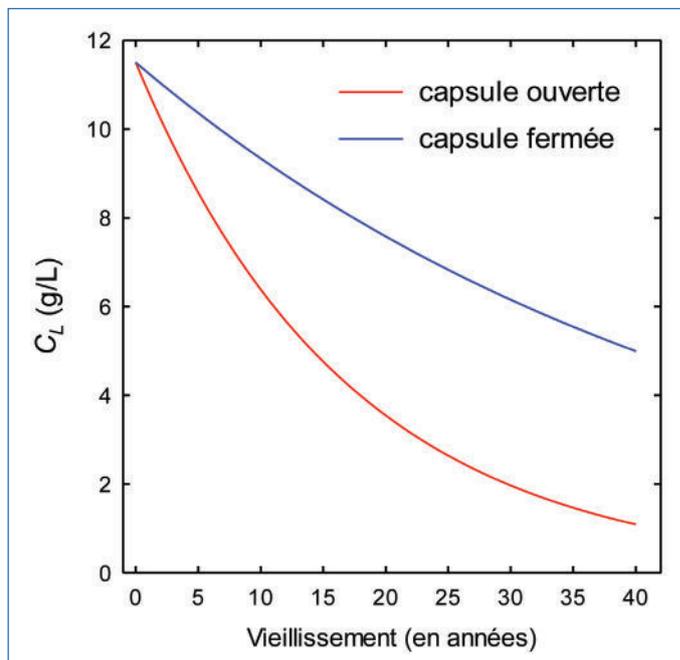


Figure 4 - En fonction de la perméabilité de la capsule qui scelle la bouteille (on parle alors de capsules plutôt ouvertes ou bien plutôt fermées), il est possible de prédire l'évolution temporelle de la concentration en CO_2 dissous dans le champagne lors du vieillissement sur lies, pour un champagne tiré à 24 g.L^{-1} de sucre au moment de la prise de mousse. (Gérard Liger-Belair/Éditions Ellipses, DR).

Remuage, dégorgement et dosage

Lorsque le vieillissement sur lies prend fin, un problème demeure : il faut se débarrasser des levures mortes, faute de



Figure 5 - Jadis exclusivement manuel, le remuage des bouteilles est aujourd'hui largement automatisé à l'aide de gyropalettes. (Rohrscheid et Michel Guillard/Collection CIVC, DR).

quoi le champagne serait trouble au moment de le consommer. On utilise alors la technique du remuage : les bouteilles sont placées sur des pupitres, le goulot incliné vers le bas, et chaque jour le remueur leur donne un léger mouvement de rotation en redressant peu à peu la bouteille afin que le dépôt descende progressivement dans le col. Aujourd'hui, des gyropalettes tendent à remplacer la main de l'homme, accélérant ainsi le processus (figure 5).

L'étape suivante est le dégorgement qui consiste à congeler le col de chaque bouteille, créant ainsi un bouchon de glace qui emprisonne les levures mortes dans le goulot. Les bouteilles sont alors décapsulées une à une. Le bouchon de glace qui piège les levures se retrouve naturellement chassé par la très forte pression de gaz carbonique hors du goulot de la bouteille. Jadis, cette étape était également réalisée à la main, avant d'être automatisée. Une petite quantité de vin est fatalement perdue au cours du dégorgement ; elle doit donc être remplacée pour remettre chaque bouteille à niveau, ce qui nous amène à l'ultime étape de l'élaboration du champagne : le dosage.

Cette opération consiste à ajouter dans la bouteille une petite quantité de liqueur (un mélange de sucres et de vieux vins) pour remplacer le liquide perdu lors du dégorgement. Le caractère du champagne figurant sur l'étiquette – allant de l'extra brut au doux – dépend de la quantité de sucre ajoutée lors de cette étape. Les bouteilles sont ensuite rapidement rebouchées avec un bouchon en liège qui va permettre à l'équilibre thermodynamique du gaz carbonique de se recréer dans la bouteille close. Elles sont ensuite muselées à l'aide d'un fil d'acier galvanisé (pour empêcher les bouchons d'être expulsés sous l'effet de la pression) et étiquetées. En quelques heures, la pression de CO₂ est rétablie dans les bouteilles à une valeur néanmoins légèrement plus faible que celle atteinte à la fin de la prise de mousse, car l'opération du dégorgement a fait perdre un peu de gaz carbonique au système [3]. Les bouteilles se reposent ensuite pendant deux mois environ afin

de permettre une bonne homogénéisation de la liqueur au sein du champagne. Elles sont alors enfin prêtes à être commercialisées et dégustées.

Composition chimique et viscosité d'un champagne prêt à être dégusté

Au sens strictement chimique, le champagne s'apparente donc à une solution hydroalcoolique complexe, saturée en CO₂ dissous et acide (son pH est de l'ordre de 3). Sa densité est proche de celle de l'eau. Sa composition chimique fine varie bien entendu d'un terroir et d'une année à l'autre, en fonction de la qualité de la vendange. Sa composition fine varie également au cours du vieillissement sur lies. Le *tableau* présente néanmoins la composition chimique moyenne d'un vin de Champagne jeune [9]. Le champagne diffère essentiellement de son vin de base par sa teneur en alcool légèrement plus importante (liée à la prise de mousse en bouteille), sa teneur souvent plus faible en protéines, sa teneur en sucres (apportés lors du dosage) et son contenu en CO₂ dissous qui fait de lui le plus renommé des vins effervescents.

Intéressons-nous aussi à la viscosité du champagne, qui aura des conséquences sur la vitesse des bulles et sur la cinétique d'échappement du gaz carbonique en dégustation. La viscosité de l'eau pure à 20 °C est de 1 mPa.s. Ce sont essentiellement l'éthanol, le sucre et le glycérol qui sont susceptibles d'augmenter la viscosité d'un champagne d'environ 50 % par rapport à celle de l'eau pure. Les différents vins effervescents produits autour du monde présentent des degrés alcooliques, des teneurs en glycérol et des dosages en sucres très variables, selon leur région d'origine et/ou leur mode d'élaboration. La viscosité d'un vin est donc logiquement d'autant plus élevée que sa teneur en alcool, en glycérol et en sucres est importante. La viscosité d'un liquide varie également de façon très significative avec sa température ; elle tend à diminuer lorsque sa température augmente. La variation de la viscosité d'un

	Vin de base	Champagne
Fortes concentrations		
Éthanol (% vol)	≈ 11	≈ 12,5
Glycérol (g.L ⁻¹)	≈ 5	≈ 5
Acide tartrique (g.L ⁻¹)	≈ 2,5 à 4	≈ 2,5 à 4
Acide lactique (g.L ⁻¹)	≈ 4	≈ 4
CO ₂ dissous (g.L ⁻¹)	< 1	≈ 11 à 12
Sucres (g.L ⁻¹)	≈ 0	0 à 50 (après dosage)
Faibles concentrations		
Protéines (mg.L ⁻¹)	5 à 50	≈ 5
Polysaccharides (mg.L ⁻¹)	≈ 200	> 200
Polyphénols (mg.L ⁻¹)	≈ 100	≈ 100
Acides aminés (mg.L ⁻¹)	0,8 à 2	0,8 à 2
Composés organiques volatils (mg.L ⁻¹)	≈ 700	≈ 700
Lipides (mg.L ⁻¹)	≈ 10	≈ 10
K ⁺ (mg.L ⁻¹)	200 à 450	200 à 450
Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	60 à 120	60 à 120
Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	50 à 90	50 à 90
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	≈ 200	≈ 200
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	≈ 10	≈ 10

Composition chimique moyenne du vin de base avant le tirage et du champagne correspondant en fin de prise de mousse. Les fourchettes de valeurs sont généralement préférées aux valeurs moyennes, car les écart-types sont souvent supérieurs à la moyenne [9].

champagne brut standard (Pommery, Marne) avec la température a été mesurée entre 5 et 15 °C [10]. La viscosité du champagne décroît exponentiellement avec la température selon une loi de type Arrhenius :

$$\eta(T) \approx 1,08 \times 10^{-7} \exp(2806/T) \quad (4)$$

où la viscosité η s'exprime en Pa.s et la température T s'exprime en degrés Kelvin (K).

Lorsque le bouchon saute

Lors du débouchage, le volume de gaz carbonique initialement sous pression dans le col de la bouteille se détend brutalement dans l'air ambiant et sa température chute alors de façon concomitante sous l'effet d'une détente adiabatique. Sur la *figure 6*, on peut voir la pression qui règne dans une bouteille de 75 cl (encore bouchée), ainsi que la température atteinte par le volume de gaz carbonique qui se détend, en fonction de la température de ladite bouteille. De façon assez contre-intuitive, le gaz détendu se refroidit à une température d'autant plus basse que la température du champagne est élevée. Les clichés de la *figure 7* illustrent les phénomènes qui surviennent au voisinage du bouchon qui saute, pour deux bouteilles stockées respectivement à 6 et 20 °C [11].

Pour mieux comprendre les phénomènes en jeu lors du débouchage, examinons le diagramme de phase du CO₂ qui apparaît sur la *figure 8*. Sous une pression de 1 bar, on constate que le CO₂ reste gazeux au-dessus d'une température de -78,5 °C. En dessous de cette température et sous 1 bar, le CO₂ existe sous sa forme solide (la glace carbonique). Pour la bouteille à 6 °C et sous 4,5 bars, le nuage de gaz carbonique qui se détend voit sa température chuter à -77 °C. Il ne fait donc pas encore assez froid pour que le CO₂ gazeux change de phase. Cependant, en se détendant, le nuage de CO₂ refroidit l'air ambiant et la vapeur d'eau qu'il contient. Celle-ci se condense alors en un brouillard de gouttelettes micrométriques qui diffusent la lumière ambiante, conférant ainsi au panache de condensation une teinte blanchâtre

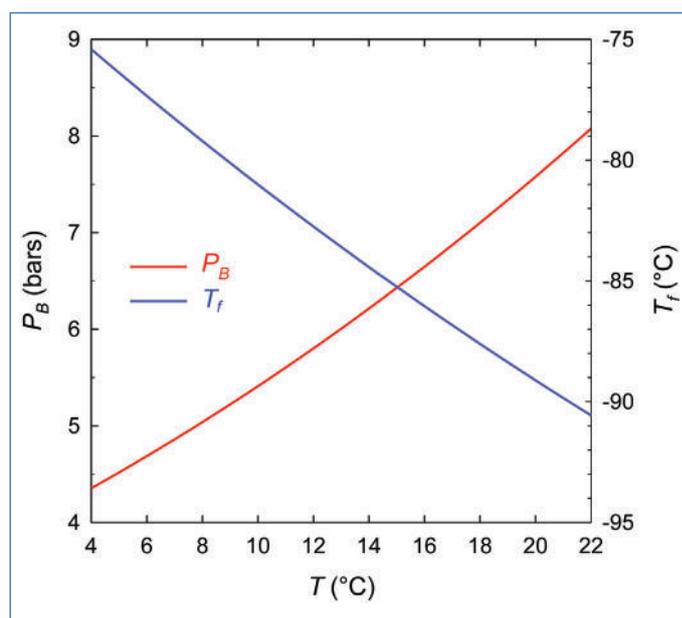


Figure 6 - Pression partielle P_B de CO₂ qui règne dans la bouteille encore bouchée (en rouge) et température T_f atteinte par le nuage de gaz carbonique qui se détend lorsque le bouchon saute (en bleu), en fonction de la température initiale T de la bouteille. (© Équipe Effervescence).

caractéristique de la diffusion de Mie. Dans le cas de la bouteille à 20 °C et sous presque 8 bars, le nuage de gaz carbonique détendu voit sa température chuter à -89 °C, dans la zone du diagramme de phase où le CO₂ existe sous sa forme solide. Le nuage bleu azur qui accompagne le débouchage des bouteilles à 20 °C serait la signature de la transformation des vapeurs de CO₂ en cristaux de neige carbonique. Ces cristaux, largement submicrométriques, diffuseraient alors la lumière ambiante préférentiellement dans les petites longueurs d'onde du spectre visible (et donc vers le bleu), selon le régime dit de Rayleigh, faisant ainsi apparaître un nuage de condensation bleu azur.



Figure 7 - Observation des phénomènes qui accompagnent le débouchage de deux bouteilles stockées respectivement à 6 °C (a) et à 20 °C (b) à l'aide d'une caméra rapide (Phantom Flex/ Vision Research, E.-U.). Les deux clichés ont été pris 1,2 ms après l'éjection du bouchon. (© Équipe Effervescence).

Le service du champagne

Une fois la bouteille débouchée, le champagne se retrouve à la pression ambiante de 1 bar. Le CO_2 dissous doit inexorablement s'en échapper pour rétablir son équilibre thermodynamique vis-à-vis du gaz carbonique contenu dans l'air ambiant (dont la pression partielle n'est que de 0,4 mbar). Le vin devient largement sursaturé en gaz carbonique.

Lorsque vous inclinez la bouteille au moment du service, le champagne s'écoule hors du goulot sous l'action de la gravité et envahit progressivement la flûte. Cette mise en mouvement du champagne lors du service génère de fortes turbulences, qui accélèrent l'échappement du gaz carbonique hors du champagne (par diffusion moléculaire). Il a été démontré que pendant les quelques secondes du service, le champagne perd jusqu'à 40 % du CO_2 dissous qu'il contenait lorsqu'il était encore dans la bouteille close [12]. De fait, une fois le champagne servi dans une flûte, le dégustateur porte en bouche un champagne appauvri en CO_2 dissous. Sa concentration n'est plus du tout de l'ordre de $11,5 \text{ g.L}^{-1}$ (s'il s'agit d'un champagne jeune tiré à 24 g.L^{-1} de sucre), mais plutôt de l'ordre de 6 à 9 g.L^{-1} selon la température du champagne et la forme du verre [12-13]. En filmant le service du champagne à l'aide d'une caméra infrarouge munie d'un filtre passe-bande externe centré sur la raie d'absorption du CO_2 à $4,245 \mu\text{m}$, il devient possible de visualiser les volutes de gaz carbonique qui s'en échappent [14] (figure 9). On remarque que ce gaz carbonique, nettement plus dense que l'air, s'écoule le long des parois du verre.

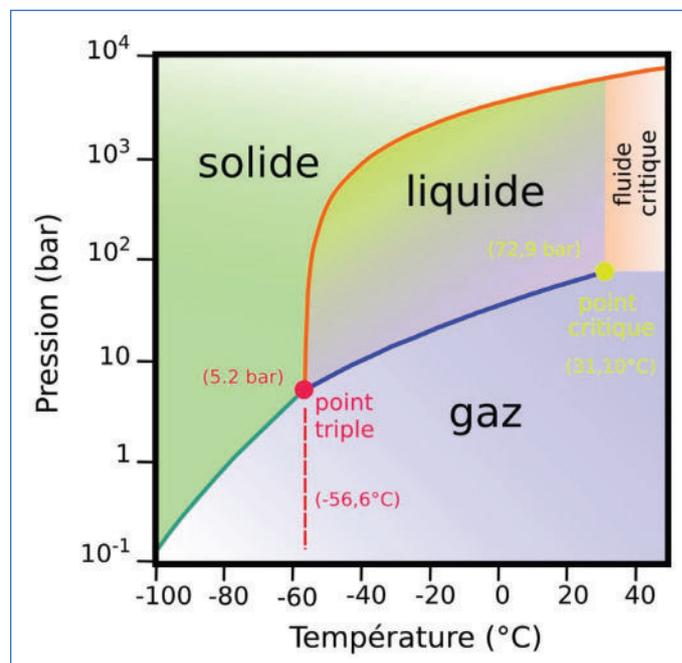


Figure 8 - Diagramme de phase pression-température du CO_2 . (© Équipe Effervescence).



Figure 9 - Les vapeurs de CO_2 qui s'échappent massivement du champagne lors du service apparaissent si on filme la scène à l'aide d'une caméra infrarouge (FLIR SC7000) additionnée d'un filtre passe-bande externe centré sur la raie d'absorption du CO_2 à $4,245 \mu\text{m}$. (© Équipe Effervescence/GRESPI).

La nucléation des bulles dans une flûte

Une fois le champagne servi dans la flûte, le CO_2 dissous continue de s'en échapper inexorablement. La surface libre du champagne constitue bien entendu une échappatoire idéale pour le gaz carbonique dissous qui doit rejoindre l'atmosphère. Ce dégazage par diffusion à travers la surface libre est absolument invisible à l'œil nu mais demeure très important en quantité. D'une manière générale, plus la surface du contenant est grande et plus cette voie de dégazage sera importante. Il a été montré que dans une flûte plutôt étroite et présentant une effervescence « classique », environ 80 %

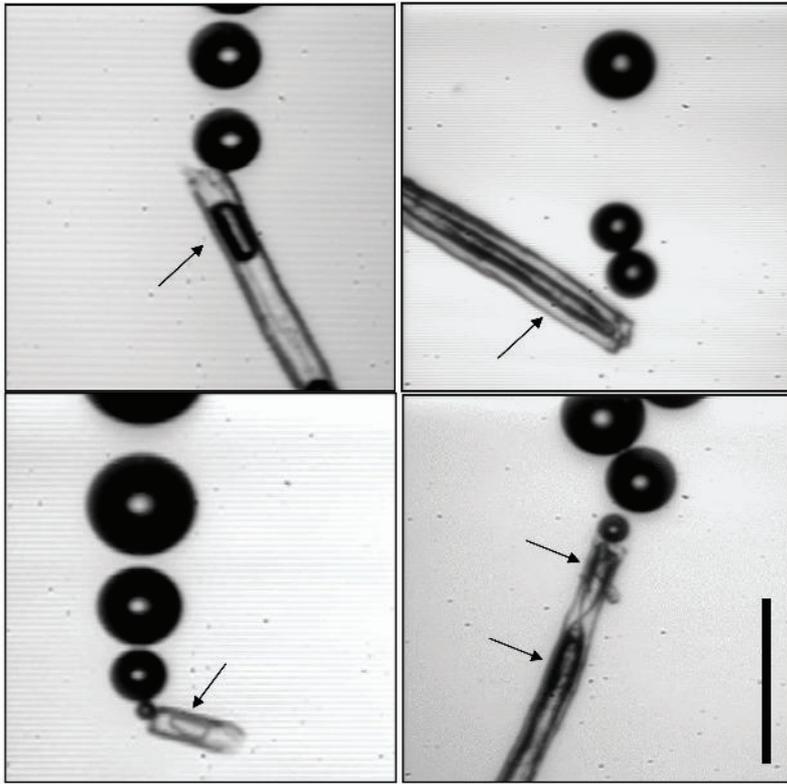


Figure 10 - Les bulles naissent par nucléation hétérogène dite « non classique », à partir de germes gazeux (pointés par des flèches) piégés dans de minuscules particules accrochées à la surface du verre (barre = 100 μm). (Gérard Liger-Belair, DR).

croissance des bulles en cours d'ascension est due à la diffusion des molécules de gaz carbonique dissous, du vin (riche en CO_2 dissous) vers la couche limite (pauvre en CO_2 dissous) qui entoure les bulles [15]. Les bulles vont donc progressivement grossir et accélérer au cours de leur ascension, puisque la poussée d'Archimède ressentie par une bulle est directement proportionnelle à son propre volume. Or, puisque les bulles sont émises de façon répétitive à partir de ces petites particules, il en résulte des petits trains de bulles verticaux, très caractéristiques de la dégustation du champagne et des vins effervescents (figure 11).

Un aérosol de gouttelettes chargées d'arômes

Au cours d'une dégustation de champagne, qui ne dure généralement que quelques minutes, des dizaines de milliers de bulles rejoignent la surface où elles éclatent, libérant ainsi le gaz carbonique et les molécules aromatiques volatiles dont elles se sont chargées pendant leur ascension dans la flûte. Mais leur action ne s'arrête pas là. En éclatant, chaque petite bulle projette également un mince filet de champagne susceptible de catapulter de minuscules gouttelettes plusieurs centimètres au-dessus de la surface du verre [19]. Voilà l'origine du pétilllement

du gaz carbonique dissous s'échappent par la surface du champagne, contre grosso modo 20 % qui s'échappent sous forme de bulles [15].

La théorie de la nucléation nous apprend que des bulles ne peuvent se former et croître librement dans un liquide sursaturé en gaz dissous comme le champagne, que si et seulement si des germes gazeux dont le rayon dépasse une valeur minimale (dite critique) préexistent au cœur du fluide. Les physiciens parlent d'un processus de « nucléation hétérogène non classique de bulles » [16]. Dans le cas d'un champagne fraîchement servi, ce rayon critique est de l'ordre de 0,3 μm [15]. Dans la majorité des cas, les germes gazeux qui jouent le rôle de site de nucléation sont piégés dans des structures tubulaires creuses, longues de quelques dizaines de micromètres et dont l'ouverture est de quelques micromètres seulement [15, 17]. Il s'agit le plus souvent de fibres de cellulose, en suspension dans l'air ou bien abandonnées par le chiffon destiné à essuyer le verre et qui se sont déposées à sa surface (figure 10). Avant de se retrouver immergées dans le champagne, ces petites fibres de cellulose baignaient dans l'air ambiant. Une fois immergées dans le champagne, les propriétés géométriques et physiques de ces fibres creuses leur permettent de conserver en leur sein une ou plusieurs poches d'air, conformément au modèle décrit [18]. Ces minuscules poches d'air seront donc autant d'échappatoires dans lesquelles le CO_2 dissous pourra migrer, toujours par diffusion moléculaire, fuyant ainsi le champagne pour rejoindre l'atmosphère sous forme de bulles.

Une fois détachée du germe gazeux qui lui a donné naissance, la bulle de champagne est encore invisible à l'œil nu. Sous l'effet de la poussée d'Archimède, la bulle entame alors son ascension vers la surface. L'observation attentive à l'œil nu nous enseigne que les bulles grossissent pendant leur parcours vers la surface du champagne. Là encore, cette

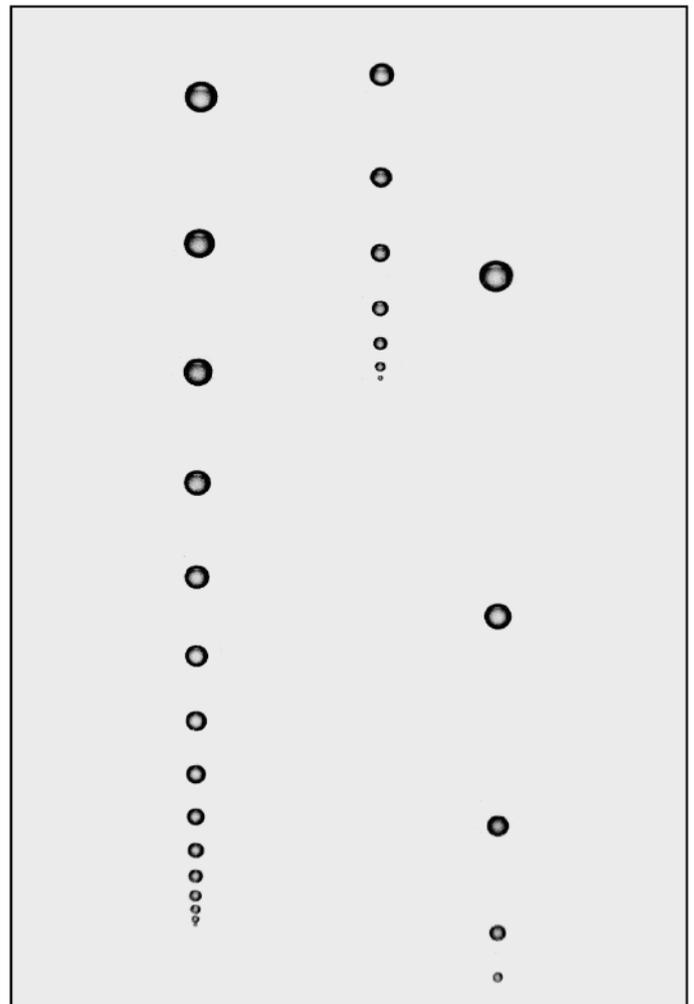


Figure 11 - Trois trains de bulles qui grossissent et accélèrent en remontant le long des parois d'une flûte de champagne. (Gérard Liger-Belair, DR).

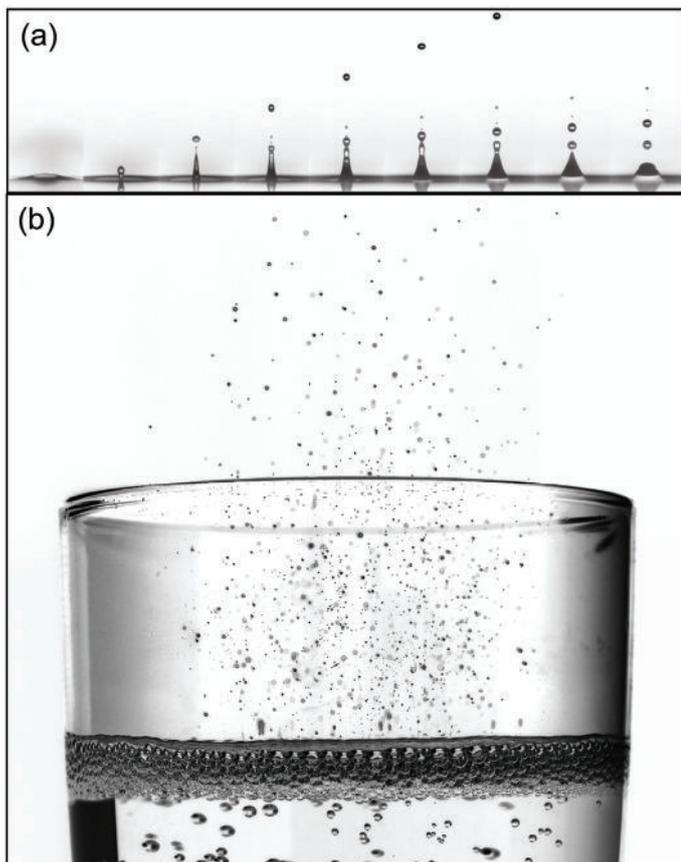


Figure 12 - Les bulles qui éclatent à la surface d'une flûte catapultent de minuscules gouttelettes au-dessus de la surface du verre (a), créant ainsi un aérosol de champagne qui participe à l'exhalation des arômes du vin (b). (Elisabeth Ghabache/Collection CIVC, DR).

très caractéristique qui accompagne la dégustation du champagne et des vins effervescents, comme illustré sur les clichés de la figure 12. Ghabache *et al.* [20], puis Berny *et al.* [21], ont montré que ces myriades de gouttelettes qui jaillissent à haute vitesse au-dessus de la surface du verre s'évaporent en partie, permettant ainsi une libération encore bien plus efficace des arômes d'un vin effervescent. Il semblerait que cet aérosol de champagne soit susceptible d'évaporer à lui seul environ dix fois plus de liquide (et donc de molécules volatiles) que la surface du disque de champagne dans la flûte [22]. Or, la cinétique d'évaporation des molécules volatiles – via la surface cumulée offerte par ces myriades de gouttelettes qui jaillissent au-dessus de la surface libre du champagne – dépend directement de leurs volatilités, mais aussi de leurs coefficients de diffusion respectifs. Il conviendrait donc de déterminer ces coefficients de diffusion, à commencer par celui de l'éthanol (la substance volatile ultra majoritaire), afin de quantifier aussi finement que possible l'évaporation des arômes d'un vin effervescent par cet aérosol de gouttelettes.

⁽¹⁾ Il est important de préciser que dans l'éq. 3, chaque paramètre s'exprime dans son unité internationale; ainsi la température s'exprime en degrés Kelvin (K), les volumes de

champagne et de ciel gazeux s'expriment en m^3 et la constante de Henry du CO_2 s'exprime en $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$.

- [1] G. Liger-Belair, *Un monde de bulles : le champagne ou la science de l'effervescence*, Ellipses, 2020.
- [2] G. Liger-Belair, The physics and chemistry behind the bubbling properties of champagne and sparkling wines: a state-of-the-art review, *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, 53, p. 2788-2802.
- [3] G. Liger-Belair, C. Cilindre, Recent progress in the analytical chemistry of champagne and sparkling wines, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2021**, 14, p. 21-46.
- [4] H. Alexandre, M. Guilloux-Benatier, Yeast autolysis in sparkling wines: a review, *Aust. J. Grape Wine Res.*, **2006**, 12, p. 119-127.
- [5] H. Alexandre, Yeasts and sparkling wine production, In *Yeasts in the Production of Wine*, Springer, New York, **2019**, p. 395-432.
- [6] G. Liger-Belair, D. Carvajal-Perez, C. Cilindre, J. Facque, M. Brevet *et al.*, Evidence for moderate losses of dissolved CO_2 during aging on lees of a champagne prestige cuvee, *J. Food Eng.*, **2018**, 233, p. 40-48.
- [7] B. Duteurtre, *Le champagne : de la tradition à la science*, Lavoisier, **2016**.
- [8] G. Liger-Belair, R. Gougeon, P. Schmitt-Kopplin, Champagne : l'arôme au cœur des bulles, *Pour la Science*, **2010**, 398, p. 34-38.
- [9] A. Dussaud, Étude des propriétés de surface statiques et dynamiques de solutions alcooliques de protéines : application à la stabilité des mousses de boissons alcoolisées, PhD Thesis, ENSIAA, Massy, **1993**.
- [10] G. Liger-Belair, M. Parmentier, P. Jeandet, Modeling the kinetics of bubble nucleation in champagne and carbonated beverages, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, p. 21145-151.
- [11] G. Liger-Belair, D. Cordier, J. Honvault, C. Cilindre, Unveiling CO_2 heterogeneous freezing plumes during champagne cork popping, *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 10938.
- [12] G. Liger-Belair, M. Bourget, S. Villaume, J. Jeandet, H. Pron *et al.*, On the losses of dissolved CO_2 during champagne serving, *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58, p. 8768-75.
- [13] G. Liger-Belair, A. Conreux, S. Villaume, C. Cilindre, Monitoring the losses of dissolved carbon dioxide from laser-etched champagne glasses, *Food Res. Int.*, **2013**, 54, p. 516-522.
- [14] M. Bourget, G. Liger-Belair, H. Pron, G. Polidori, Unraveling the release of gaseous CO_2 during champagne serving through high-speed infrared imaging, *J. of Visualization*, **2013**, 16, p. 47-52.
- [15] G. Liger-Belair, La physique des bulles de champagne, *Ann. Phys. (Paris)*, **2002**, 27, p. 1-106.
- [16] S.F. Jones, G.M. Evans, K.P. Galvin, Bubble nucleation from gas cavities: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 80, p. 27-50.
- [17] P. Lehuédé, B. Robillard, Le champagne dans la flûte, *Pour la Science*, **1996**, 229, 14.
- [18] G. Liger-Belair, C. Voisin, P. Jeandet, Modeling non-classical heterogeneous bubble nucleation from cellulose fibers: application to bubbling in carbonated beverages, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 14573-580.
- [19] G. Liger-Belair, C. Cilindre, R. Gougeon, M. Lucio, I. Gebefügi *et al.*, Unraveling different chemical fingerprints between a champagne wine and its aerosols, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2009**, 106, p. 16545-549.
- [20] E. Ghabache, G. Liger-Belair, A. Antkowiak, T. Séon, Evaporation of droplets in a Champagne wine aerosol, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 25148.
- [21] A. Berny, L. Deike, T. Séon, S. Popinet, Role of all jet drops in mass transfer from bursting bubbles, *Phys. Rev. Fluids*, **2020**, 5, 033605.
- [22] T. Séon, G. Liger-Belair, Effervescence in champagne and sparkling wines: from bubble bursting to droplets evaporation, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **2017**, 226, p. 117-156.

Gérard LIGER-BELAIR,

Professeur, Équipe Effervescence, Champagne et Applications (G SMA), UMR CNRS 7331, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims.

* gerard.liger-belair@univ-reims.fr

