Chimie et plongée sous marine

olivier.thomas@unice.fr

Histoire de la plongée sous-marine

La mer recouvre un peu plus de 70 % de la surface du globe, soit environ 360 millions de kilomètres carrés (140 millions de milles carrés). Depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours, elle est **un trait d'union entre les peuples et les continents.**

Longtemps l'homme s'est attaché à ne parcourir que la surface des océans, sans pour autant se risquer à franchir le « miroir » et pénétrer dans ce que Jacques-Yves Cousteau appelle « **le monde du silence** ».

Histoire de la plongée sous-marine

Une géographie plus variée que sur les continents

D'où une grande biodiversité également

Histoire de la plongée sous-marine

Les océans représentent aujourd'hui l'avenir de l'humanité par les ressources qu'il renferme

Biodiversité marine à découvrir

Zone accessible en plongée autonome :

0 – 60 m

Les abysses en obscurité totale (< -2000 m) :

Fosses jusqu'à -10600 m

Histoire de la plongée sous-marine

Les origines :

Au 5ème siècle avant notre ère, Hippocrate décrit l'utilisation des éponges en chirurgie, Hérodote rapporte l'histoire de Scyllias et de sa fille Cyana, plongeurs au service de la flotte persane.

Pêche des éponges à Djerba : en apnée puis en scaphandre

Loic Leferme : 171 m en apnée !

Puis Herbert Nitsch : 214 m et accident à 253 m

Histoire de la plongée sous-marine

La première **cloche à plongée** aurait été utilisée durant l'Antiquité par Alexandre le Grand en 322 av. J.-C..

Baptisé **Colympha**, l'engin était formé d'un grand tonneau de verre ouvert sur le bas. Grâce à cet ancêtre de la cloche à plonger, il aurait exploré les fonds méditerranéens à environ 10 mètres de la surface.

En 1690, le physicien Edmond Halley invente la véritable « **cloche à plongeur** » permettant d'amener deux personnes à 50 pieds (18 mètres) de profondeur. Le système a permis d'effectuer de nombreux travaux en milieu subaquatique (digues, piles de pont...) jusqu'à l'invention de scaphandres fiables

Histoire de la plongée sous-marine

En 1750 Black identifie le CO_2 responsable de nombreux problèmes liés à la respiration sous-marine

Fréminet, pionnier de la respiration sous-marine autonome :1774

En 1774 Priestley identifie le O_2
Invention du mot scaphandre par l'abbé de la Chapelle en 1775. Lavoisier en 1780 : la **respiration**

Histoire de la plongée sous-marine

La plongée en **scaphandre** : Siebe 1819

L'ingénieur propose la première version du célèbre scaphandre qui va porter son nom. C'est les débuts de la plongée avec le scaphandre à casque, le « pied lourd ».

En 1837, Augustus Siebe et la firme Siebe-Gorman qu'il a créée construit et commercialise un scaphandre à casque dont le principe ne changera pas pendant 150 ans et que seul l'invention du détendeur, permettant la mise au point de scaphandre autonome viendra détrôner.

Histoire de la plongée sous-marine

Rouquayrol et Denayrouse : 1865

Les deux célèbres inventeurs français proposent un scaphandre qui, dans son principe, représente la conception actuelle. D'abord ils proposent d'installer **un petit réservoir de 30 litres d'air comprimé à 30 bar environ, que le plongeur porte sur son dos, relié à un détendeur, que Rouquayrol, ingénieur des mines à inventé, et que Denayrouse, officier de marine, a adapté au scaphandre, à la sortie duquel un tuyau buccal ou entrant dans un casque, alimente le plongeur en air.**

Histoire de la plongée sous-marine

Paul Bert en 1879

C'est en 1879 que Paul Bert¹⁰ publie « La pression barométrique », ouvrage dans lequel les problèmes de saturation, d'accident de décompression (le mal des profondeurs comme on le nomme alors) et de toxicité de l'oxygène sont exposés pour la première fois d'une manière scientifiquement juste...

Il est le premier à prendre en compte la **loi de Dalton** pour l'appliquer à la respiration et exprimer ainsi les limites de la respiration de chacun des gaz...

Il est le premier à préconiser une remontée lente et contrôlée...

Histoire de la plongée sous-marine

Le scaphandre Fernez / Le Prieur : 1925

A Paris Le Prieur est en contact avec un appareil mis au point par l'ingénieur Fernez (« embouchure » pour respirer lunettes de plongée, pincenez et mano-détendeur).

Il pense alors à alimenter le scaphandre avec les bouteilles de trois litres d'air comprimé à 150 bar, utilisées pour le gonflage rapide des pneus d'automobile. Il va voir Fernez et ils mettent au point ensemble un appareil respiratoire.

L'air est débité en continu à la pression que le plongeur peut régler grâce au mano-détendeur

A la même époque Louis de Corlieu, propose les premières palmes en caoutchouc.

Histoire de la plongée sous-marine

Les pionniers de la plongée autonome : 1930 - 1940

Rouquayrol et Denayrouze en 1865, Henry Fleuss en 1870, Louis Boutan 7 ans plus tard, les frères Draeger en 1911, avaient déjà affranchi le plongeur du tuyau d'air arrivant de la surface.

Mais la solution, de l'oxygène pur en circuit fermé, (sauf pour l'appareil Rouquayrol et Denayrouze qui fonctionnait à l'air comprimé) apportait d'autres limitations : la toxicité de l'oxygène, découverte par Paul Bert en 1879, études complétées quelques années plus tard par le physiologiste Lorrain-Smith, et la nécessité d'évacuer ou d'absorber le CO₂ que produit le plongeur.

Histoire de la plongée sous-marine

En 1938 se forme le célèbre trio **Philippe Taillez, Frédéric Dumas et Jacques-Yves Cousteau**.

Jacques-Yves Cousteau, initié à la plongée par Yves Le Prieur et Philippe Taillez effectue une de ses premières plongées d'exploration, descendant jusqu'à 15 m de profondeur et séjournant plus de 30 minutes sous l'eau

Les trois Mousquemers

*« Un beau matin de **juin 1943**, écrit Cousteau. Dominant avec peine mon émotion, j'arrive à la gare de Bandol. On va me livrer une caisse expédiée de Paris par express. Elle contient le résultat de plusieurs années d'efforts et de rêves : le prototype d'un scaphandre autonome conçu par Emile Gagnan et*

Histoire de la plongée sous-marine

Plongées profondes : 1947

Cette année là, le GRS (qui devient le GERS, Groupe d'Etudes et de Recherches Sous-marine) se lance dans l'expérimentation des plongées profondes. C'est d'abord 80 m, puis 90, 100 et finalement, le 17 septembre Maurice Fargues (photo ci-contre) tente une plongée à -120 m. Il signe la dernière plaquette puis lâche son embout et s'évanouit... il ne pourra être réanimé...

Histoire de la plongée sous-marine

Plongées profondes : 1947

Cette année là, le GRS (qui devient le GERS, Groupe d'Etudes et de Recherches Sous-marine) se lance dans l'expérimentation des plongées profondes. C'est d'abord 80 m, puis 90, 100 et finalement, le 17 septembre Maurice Fargues (photo ci-contre) tente une plongée à -120 m. Il signe la dernière plaquette puis lâche son embout et s'évanouit... il ne pourra être réanimé...

Besoin de la thermodynamique chimique pour comprendre !!! 1950 la plongée pour tous

Plongée sous-marine et chimie

Pourquoi dit-on que la plongée sous-marine est une activité sous contrainte ?

Chacun sait que sous l'eau, la pression varie avec la profondeur.

Lorsque l'on est à la surface, la pression est celle de l'atmosphère, soit environ 1 bar. À mesure que l'on descend sous l'eau, il faut ajouter à cette pression la pression hydrostatique, qui augmente également d'environ 1 bar tous les dix mètres. Ainsi, lorsque l'on plonge à dix mètres de profondeur, on passe de 1 bar à 2 bars, on double la valeur de la pression

Plongée sous-marine et chimie

D'où la **nécessité de respirer de l'air comprimé** ! Denis Papin en 1680 propose d'alimenter les cloches des plongeurs en air comprimé. Fait par Klingert dans les années 1800.

Mais point essentiel il fallait une **étanchéité pour les tuyaux** ! Aussi important pour le plongeur car grande déperdition de chaleur sous l'eau.

Le chimiste Charles Goodyear (1800-1860) est célèbre pour l'invention de la vulcanisation, à la base de nombreuses applications industrielles du caoutchouc. En 1839, il découvrit qu'en chauffant du latex avec du soufre à 140 °C pendant 45 minutes, on stabilise le matériau. Il venait de créer le caoutchouc. En 1842, il améliora le procédé en chauffant le latex de quatre à six heures à 270 °C en présence de vapeur d'eau sous pression.

Plongée sous-marine et chimie

DES POLYMÈRES POUR PLONGER EN SÉCURITÉ DU LATEX AU CAOUTCHOUC VULCANISÉ

Du latex au caoutchouc

Le caoutchouc est un matériau élastique élaboré à partir du latex naturel extrait de l'hévéa (*Figure 9*) : il est récolté sous forme d'un coagulum dont on forme des granulés, que l'on chauffe à 120 °C ; au refroidissement, les granulés se collent entre eux et sont compactés pour donner des balles de caoutchouc.

En tant que polymère, le caoutchouc peut aussi être synthétisé artificiellement par polymérisation. Un polymère est une macromolécule constituée d'un enchaînement d'unités répétitives appelées monomères ; le monomère du caoutchouc est l'isoprène (*Figure 9*).

Figure 9

Le latex de l'hévéa se récolte en pratiquant une saignée, c'est-à-dire une incision dans l'écorce de l'arbre de façon à couper des vaisseaux spécifiques, les laticifères, dont le contenu est récolté dans un récipient. À droite, une récolte de latex à Ceylan.

Plongée sous-marine et chimie

Le caoutchouc vulcanisé

La vulcanisation est le procédé chimique consistant à incorporer un agent comme le soufre à un élastomère brut comme le caoutchouc, pour former après cuisson des ponts entre les macromolécules. Cette opération rend le matériau moins plastique mais plus élastique (*Figure 10*).

Figure 10

Après incorporation de soufre (en orange) dans le caoutchouc, on obtient un édifice tridimensionnel réticulé. Il est élastique car lorsqu'on exerce une contrainte, il se déforme, puis dès qu'on relâche cette contrainte, il revient à l'état initial, comme le ferait un ressort.

Le matériau tient mieux à la température que le latex naturel

Plongée sous-marine et chimie

Les premiers scaphandres : Rouquayrol et Denayrouze 1864

Le scaphandrier « moderne » du Trésor de Rackham le Rouge comporte : une pompe à bras pour transférer l'air comprimé, un tuyau d'air comprimé, un casque en cuivre avec quatre hublots pesant environ vingt kilogrammes, une ligne de vie, un système de communication, un vêtement sec, du lest. Un matériel simple, très Performant. Utilisé jusqu'en 1945

Problème : la survie dépend de la surface d'où scaphandre autonome

Plongée sous-marine et chimie

La plongée autonome : 1947 Jacques Yves Cousteau

Avantages : ne dépend plus de la surface, moins lourd

Inconvénients : il doit gérer ses réserves d'air

Importance de connaître les lois des gaz comprimés

Dans le cadre de la plongée sous-marine de loisir, on a choisi d'enseigner les propriétés du gaz parfait décrites par la loi : $PV = nRT$, où P est la pression, V le volume du gaz, n la quantité de gaz, T la température et R la constante universelle des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Pour simplifier, comme la plongée se déroule généralement dans des milieux où la température varie peu, on considère que le **produit PV reste constant**.

Par exemple, s'il emporte une bouteille de 12 litres d'air comprimé à 200 bars, on calcule que cet air, détendu à une pression de 1 bar (pression à la surface), occupe un volume de 2 400 litres.

Plongée sous-marine et chimie

Soyons curieux

Fosse des Mariannes

Jaqes Piccard

Bathyscaphe Trieste

1960

10 916 m

1 156 atmosphères

Faux ! car la loi des gaz parfaits n'est pas applicable à très haute pression

Plongée sous-marine et chimie

Les gaz comprimés se comportent différemment des gaz parfaits

Plongée sous-marine et chimie

Conséquence de la loi $PV = cte$: accidents barotraumatiques

Notre corps recèle de nombreuses cavités remplies d'air : les sinus, l'oreille moyenne, les poumons, le système digestif. Or, en plongée, les variations de pression et de volume sont très fortes, et pour éviter tout accident, il faut que l'air puisse circuler librement dans le corps du plongeur, faute de quoi les parois de ces cavités risquent d'être endommagées.

Plongée sous-marine et chimie

Risques liés à la décompression : Paul Bert

Paul Bert (1833-1886) est un physiologiste spécialiste de la respiration des gaz. Il est le premier à avoir décrit de façon systématique l'état de convulsion lié à la toxicité du dioxygène sous forte pression partielle pour le système nerveux central, dit « Effet Paul Bert ». Il publie un ouvrage récapitulatif en 1878, La Pression barométrique, où il décrit les effets du manque (hypoxie) ou du trop plein (hyperoxie) d'oxygène.

Plongée sous-marine et chimie

Dissolution des gaz dans les liquides

température constante

équilibre $N_{2(gaz)} = N_{2(soluté)}$

les gaz sont transportés dans tous les tissus

à la descente O₂ est métabolisé

N₂ est distribué

le phénomène n'est pas immédiat

Il est d'autant plus important

que la profondeur est grande

que la durée de l'exposition est longue

ne pose pas de problème à la descente

Lorsque l'on place un gaz en présence d'un liquide, il se dissout jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Plongée sous-marine et chimie

Il va falloir éliminer N_2 en remontant à la surface

remontée = baisse de la pression

la concentration de diazote dans le sang doit diminuer

le diazote doit passer sous sa forme gazeuse

autres exemples :
champagne, bière,
coca-cola, etc

conséquences dramatiques

une bulle se forme dans un vaisseau ou une artère

arrêt de la circulation

agrégation plaquettaire
(coagulation)

En remontant à la surface, la pression diminue. Ceci peut provoquer un dégazage de diazote dans l'organisme du plongeur. Les bulles entravent alors la circulation sanguine. C'est l'origine des « accidents et maladies de décompression ».

Plongée sous-marine et chimie

La création d'une phase (comme une bulle) au sein d'un liquide est une opération Thermodynamiquement défavorable : elle requiert un apport d'énergie (dU) au système. Or, pour qu'une évolution soit spontanée, l'énergie du système doit diminuer !

Dans du sang sursaturé en diazote, pour que le gaz crée des bulles, il lui faut s'agréger jusqu'à atteindre et dépasser un rayon critique r_c . Cette agrégation est thermodynamiquement défavorable. Si $r > r_c$, les bulles pourront apparaître et grossir

Plongée sous-marine et chimie

A et B) En effectuant une remontée, non plus linéaire, mais par paliers, les plongeurs évitent les accidents de décompression.

C) Les tables de plongée sont utilisées par les plongeurs professionnels et pour la plongée de loisir. Ici, une table de plongée proposée par le Ministère du Travail en 1992.

A

B

prise en compte des statistiques
meilleure connaissance de la physiologie
amélioration des modèles de comportement

C

Plongée à l'Air Intervalle de plus de 12 heures

Tables 1992 du Ministère du Travail

Profondeur	Temps maximum au fond (en minutes)									
	15	17 1/2	20	25	30	35	40	45	50	55
2 m	165	174	190	195	218	240	-	-	-	-
5 m	90	90	100	110	115	130	-	-	-	-
8 m	50	55	60	70	75	80	-	-	-	-
11 m	35	40	45	50	55	60	-	-	75	-
14 m	25	25	35	40	45	50	-	-	55	60
17 m	20	30	30	33	35	-	-	40	45	48
20 m	15	20	25	28	30	-	-	35	38	42
23 m	12	15	20	23	-	-	25	30	32	37
26 m	10	15	17	20	-	-	22	25	27	32
29 m	8	10	15	17	-	-	20	22	24	-
32 m	7	10	13	14	-	-	18	20	-	24
35 m	6	10	12	13	-	-	15	18	-	22
38 m	5	8	10	12	-	-	15	-	-	20
41 m	5	7	8	-	-	-	12	-	-	21
44 m	-	5	7	-	-	-	-	-	-	16
47 m	-	5	6	-	-	-	-	-	-	14
50 m	-	-	5	-	-	-	-	-	-	12

Paliers	Remontée au 1er palier à 12 m/min (3m toutes les 15 sec)										
2 m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
5 m	-	-	-	-	-	-	-	-	1	3	5
8 m	-	-	-	-	-	3	3	3	3	5	7
11 m	-	2	2	7	8	15	7	8	10	15	20