

Diapos réalisées par Jérôme Kasparian

Équilibre liquide-gaz

Thermodynamique du transport
d'oxygène

Équilibre liquide-gaz

On considère un verre d'eau surmonté d'un compartiment vide.

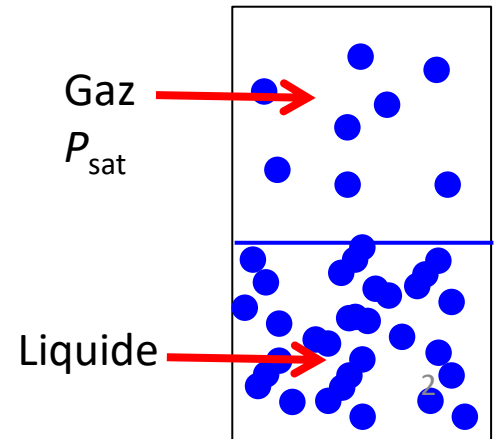
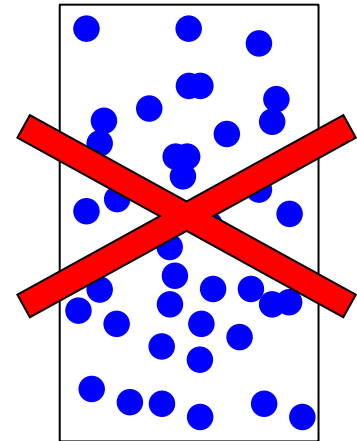
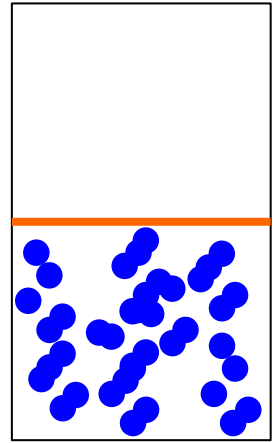
Lorsqu'on ouvre le compartiment, l'eau va occuper tout l'espace disponible, comme un gaz... sauf que les molécules de l'eau liquide interagissent entre elles, entraînant une cohésion.

L'eau ne peut pas occuper le volume de manière homogène.

Deux *phases* vont coexister : liquide, gazeuse.

La pression du gaz en équilibre avec la phase liquide est appelée *pression de vapeur saturante*, notée P_{sat} .

Elle dépend de la température.



Humidité relative

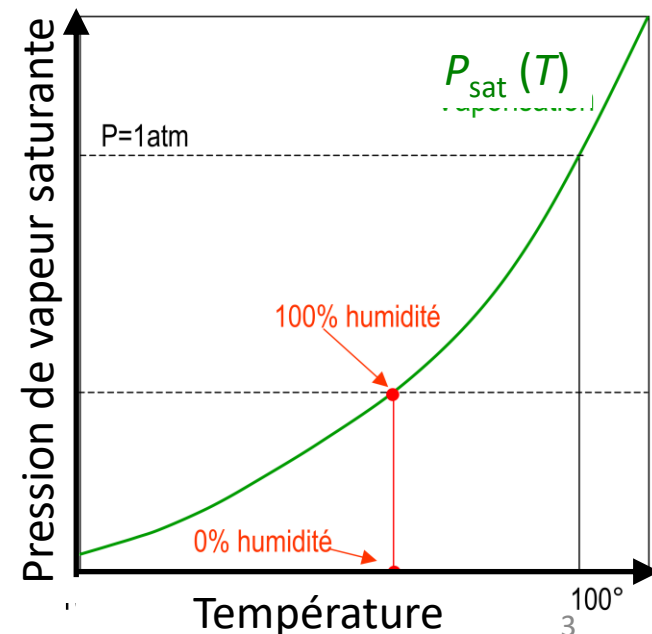
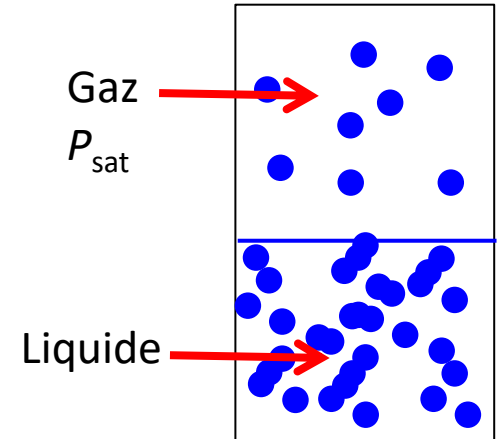
Le comportement de l'eau, où le liquide est en équilibre avec une pression P_{sat} de son gaz, est valable pour toute matière.

P_{sat} dépend de la température.

Si l'équilibre n'est pas atteint, la pression partielle d'eau, P_p , peut être différente de P_{sat} . Dans le cas de l'eau, on définit l'*humidité relative* comme

$$HR = \frac{P_p}{P_{\text{sat}}}$$

On exprime généralement l'humidité relative en %. $HR = 100\%$ pour $P_p = P_{\text{sat}}$

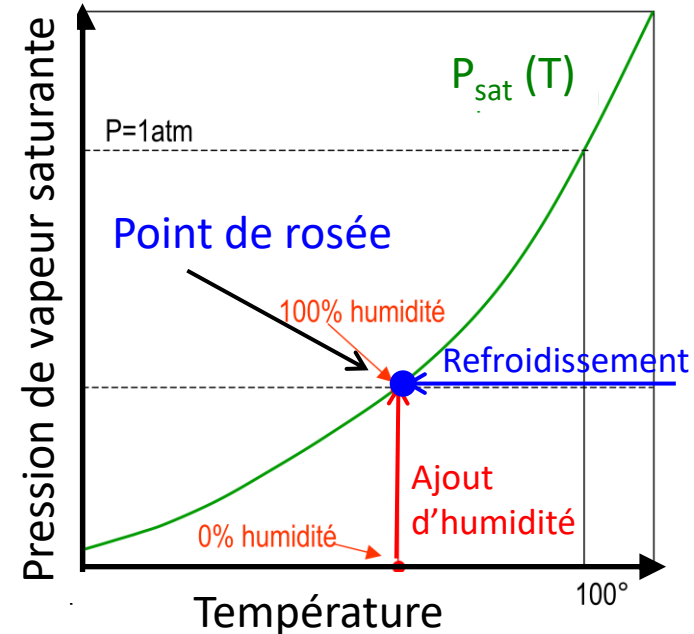


Point de rosée

La courbe verte indique, pour chaque température, la pression partielle de vapeur d'eau maximale : $P_{\text{sat}}(T)$. Si on cherche à ajouter plus de vapeur d'eau (flèche rouge), elle ne sera pas stable, mais condensera sous forme liquide.

Exemple : on respire et transpire dans une pièce mal aérée.

De même (flèche bleue) si la température baisse et atteint la courbe verte, l'humidité n'est plus stable et condense. Exemple : la nuit l'air refroidit et produit la rosée. Le point bleu est appelé *point de rosée*.



Exercice

En altitude :

- A. L'eau bout plus vite parce que la pression atmosphérique est plus élevée
- B. L'eau bout plus vite parce que la pression atmosphérique est plus faible
- C. L'eau bout plus vite parce que la température extérieure est plus faible
- D. L'altitude n'a pas d'effet



Ébullition

Équilibre d'une bulle avec l'eau autour :

- Thermodynamique $P = P_{\text{sat}}$
- Mécanique : $P = P_{\text{eau}} \sim P_{\text{atm}}$
(pression hydrostatique et tension superficielle négligées)

$P_{\text{sat}} < P_{\text{atm}}$: les bulles de vapeur d'eau qui se forment dans le liquide sont écrasées par la pression ambiante

Dès que $P_{\text{sat}} \geq P_{\text{atm}}$, les bulles ne sont plus écrasées par la pression ambiante, elles peuvent grossir : ébullition.



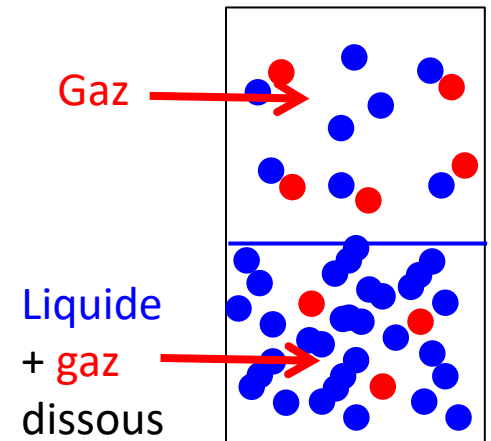
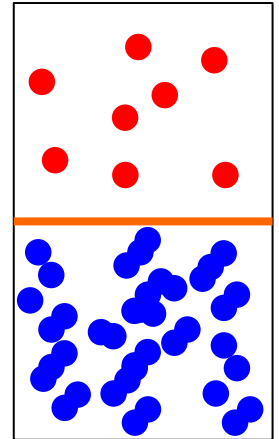
Équilibre liquide-gaz

On ajoute un gaz **A** au liquide **B** en équilibre avec sa phase gazeuse : le gaz **A** peut diffuser dans le liquide **B** : On parle de *gaz dissous*.

Exemples :

- Oxygène dans le sang
- CO₂ dans l'eau pétillante (« gazeuse »)

Une fois l'équilibre atteint, la quantité de gaz dissous est la plus grande possible pour la pression partielle du gaz au-dessus du liquide : on a atteint la *saturation*.

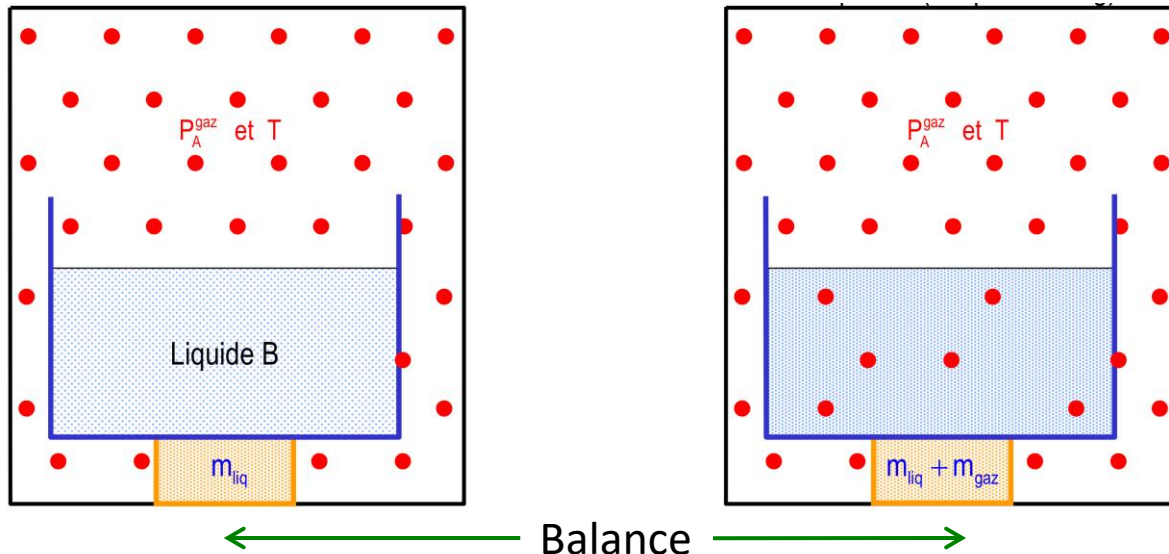


Masse de gaz dissous

Si l'on pèse le récipient pendant que le gaz se dissout dans le liquide, on observe une évolution de sa masse : la masse du gaz dissous s'ajoute à celle du liquide.

On définit la **concentration du gaz** : masse de gaz dissous par volume de liquide :

$$C_A^B = \frac{m_A^B}{V_B}$$



Loi de Henry

La concentration de gaz A dissous à la saturation (donc, à l'équilibre) est proportionnelle à la pression partielle P_A du gaz au-dessus du liquide B :

$$C_A^{B, \text{ saturé}} = K_A^B P_A^{\text{gaz}}$$

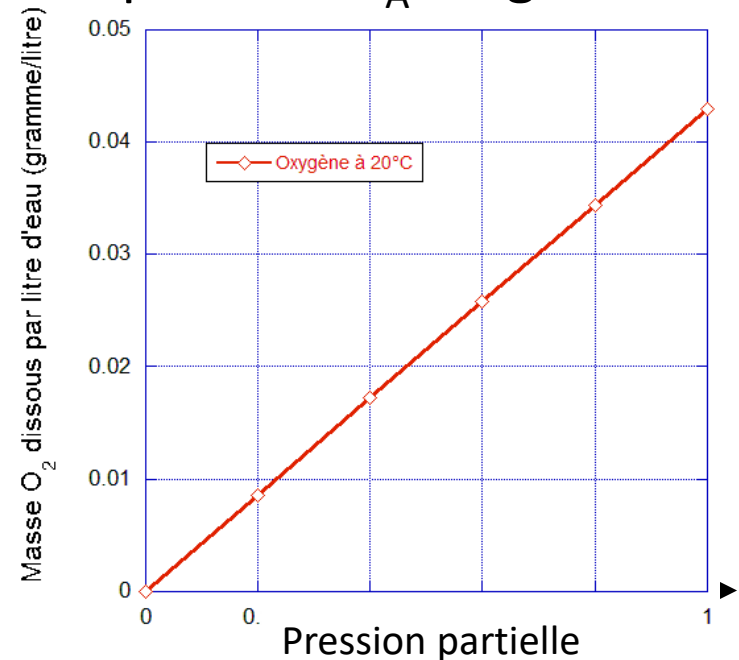
K_A^B est la *solubilité* de A dans B.

- Solubilité massique, en g/litre/atm, si C est la concentration massique, exprimé en g/litre :

$$C_A^B = \frac{m_A^B}{V_B}$$

- Solubilité molaire, en mol/litre/atm, si C est la concentration molaire exprimé en mol/litre :

$$C_A^B = \frac{n_A^B}{V_B}$$



!! On définit aussi la *constante de Henry* : $k = 1/K_A^B$ (cf cours de chimie⁹)

Exercice

1. Pour éviter à l'eau minérale de dégazer, je pourrais remplir le haut de la bouteille d'air comprimé.

- A. Vrai
- B. Faux

2. Une cuiller dans le goulot du champagne évitera le dégazage.

- C. Vrai
- D. Faux



Solubilité et température

La solubilité des gaz dans un liquide diminue beaucoup lorsque la température augmente : on dégaze l'eau en la faisant bouillir.

Attention : comportement inverse à la dissolution des solides !

Solubilité en g/litre/atm

T(°C)	$K_{N_2}^{\text{eau}}$	$K_{O_2}^{\text{eau}}$	$K_{CO_2}^{\text{eau}}$
0	28×10^{-3}	70×10^{-3}	3,1
10	22×10^{-3}	54×10^{-3}	2,2
20	17×10^{-3}	43×10^{-3}	1,6
30	15×10^{-3}	36×10^{-3}	1,2
40	14×10^{-3}	30×10^{-3}	1

Solubilité en mol/litre/atm

T(°C)	$K_{N_2}^{\text{eau}}$	$K_{O_2}^{\text{eau}}$	$K_{CO_2}^{\text{eau}}$
0	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	70×10^{-3}
10	$0,78 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	49×10^{-3}
20	$0,61 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	36×10^{-3}
30	$0,53 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	27×10^{-3}
40	$0,49 \times 10^{-3}$	$0,94 \times 10^{-3}$	22×10^{-3}

Exercice

On pourrait faire de l'eau « gazeuse » avec de l'azote au lieu du gaz carbonique :

A. Vrai

B. Faux



« Volume » de gaz dissous

Dans la vie courante ou en physiologie, on caractérise une quantité de gaz par son volume (dans des conditions à préciser : CNTP, BTPS, etc...).

Pour un gaz dissous, cela revient à mesurer le volume $V_A^{B \text{ saturé}}$ de gaz prélevé dans la phase gazeuse pour être dissous dans le volume V_B de liquide B.

La loi des gaz parfaits nous indique que le « volume » de gaz dissous dans les conditions considérés est

$$V_A^{B, \text{ saturé}} = n_A^{B, \text{ saturé}} \frac{RT}{P} = n_A^{B, \text{ saturé}} V_M$$

où $V_M = R T / P$ est le *volume molaire* : 22,4 litres/mol pour les CNTP ; 25,4 litres/mol pour BTPS

« Solubilité volumique »

Loi de Henry : concentration de gaz dissous

Pour le « volume » de gaz dissous, on définit une « *solubilité volumique* » S_A^B telle que :

$$\frac{V_A^{B, \text{saturé}}}{V_B} = S_A^B P_A^{\text{gaz}}$$

$$S_A^B = \frac{V_A^{B, \text{saturé}}}{V_B P_A^{\text{gaz}}} = \frac{n_A^{B, \text{saturé}} V_M}{V_B P_A^{\text{gaz}}} = \frac{K_A^B P_A^{\text{gaz}} V_M}{V_B P_A^{\text{gaz}}} = \frac{C_A^{B, \text{saturé}} V_M}{P_A^{\text{gaz}}}$$

La loi de Henry pour la concentration molaire $C_A^{B, \text{saturé}} = K_A^B P_A^{\text{gaz}}$ implique alors

$$S_A^B = K_A^B V_M$$

Exemple : O₂ dans le sang

On assimile le sang à de l'eau : la solubilité volumique de O₂ dans l'eau à 37°C vaut 0,025 litres dissous/litre de sang/atm.

La « pression partielle » de O₂ dans les alvéoles est celle de l'air : 0,2 atm. On peut donc dissoudre

$$\frac{V_{O_2}^{\text{sang saturé}}}{V_{\text{sang}}} = S_{O_2}^{\text{sang}} P_{O_2} = 0,025 \times 0,2 = 5 \frac{\text{ml } O_2}{\text{l sang}}$$

Le débit sanguin est 6 litres/min.

Il transporte donc 5 x 6 = 30 ml / min d'O₂.

Problème : le métabolisme humain nécessite 300 ml d'O₂ par minute. Il y a 10 fois trop peu d'O₂ dissous.

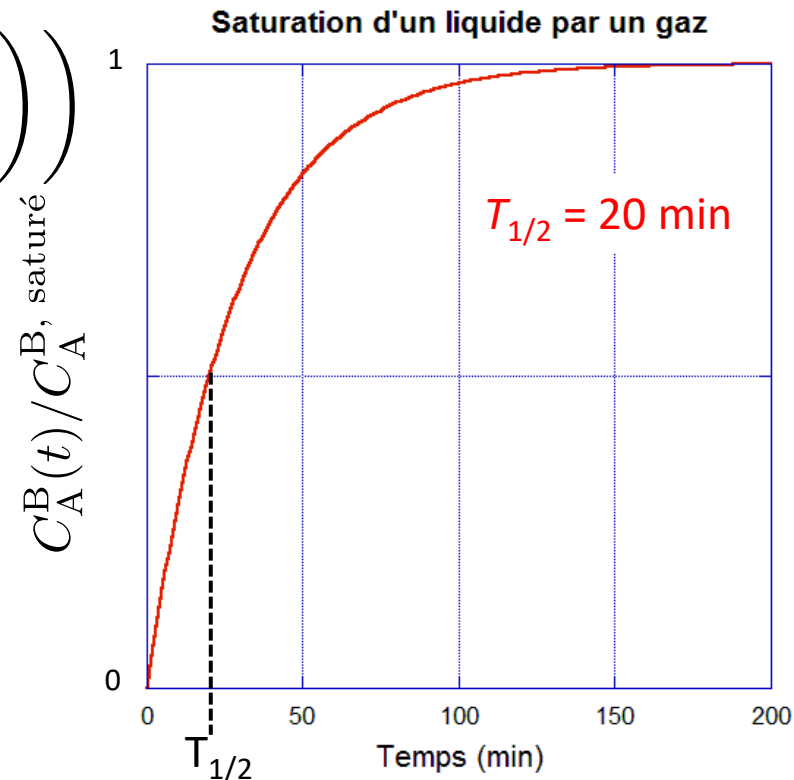
En réalité, 98% de l'oxygène est fixé sur l'hémoglobine. N'étant pas dissous dans le sang, cet oxygène est transporté « en plus ».

Cinétique de dissolution d'un gaz dans un liquide

La loi de Henry nous donne la concentration de gaz dissous à l'équilibre. Lorsque l'on met le gaz A en présence d'un liquide B, la dissolution va prendre un certain temps. On peut modéliser cette évolution par :

$$C_A^B(t) = C_A^{B, \text{ saturé}} \left(1 - \exp \left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t \right) \right)$$

$T_{1/2}$ est le temps nécessaire pour réduire de moitié l'écart à la saturation : on a fait la moitié du chemin à $T_{1/2}$, puis les $3/4$ à $2 T_{1/2}$, etc.



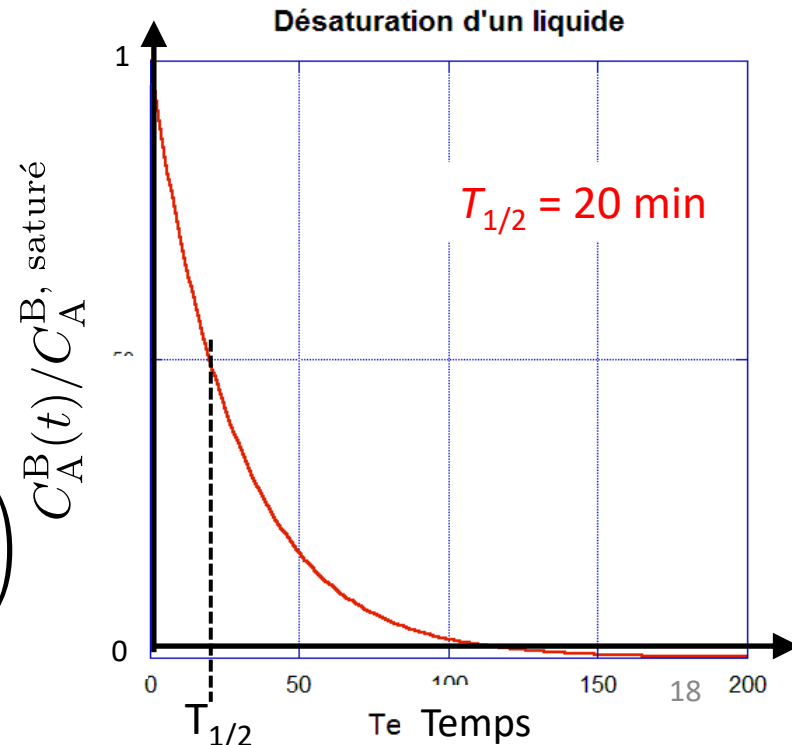
Cinétique de désorption d'un gaz dissous dans un liquide

De même, si l'on supprime le gaz A au-dessus du liquide où il est dissous, la pression partielle de A est nulle, donc la loi de Henry implique :

$$C_A^B = K_A^B P_A^{\text{gaz}} = 0$$

Le gaz dissous doit quitter le liquide : on parle de désorption, qui peut être modélisée par la courbe de décroissance :

$$C_A^B(t) = C_A^{\text{B, saturé}} \left(\exp \left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t \right) \right)$$



Cas général : cinétique de dissolution ou désorption d'un gaz dans un liquide

Plus généralement, si l'on change la pression partielle du gaz au-dessus du liquide, la concentration du gaz dissous évoluera de

$$C_{A,i}^{B \text{ saturé}} = K_A^B P_{A,i}^{\text{gaz}} \text{ à } C_{A,f}^{B \text{ saturé}} = K_A^B P_{A,f}^{\text{gaz}}$$

où les indices i et f désignent l'état initial et final. L'évolution entre ces deux états est donnée par :

$$C_A^B(t) = C_{A,i}^{B \text{ saturé}} + (C_{A,f}^{B \text{ saturé}} - C_{A,i}^{B \text{ saturé}}) \left(1 - \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t\right) \right)$$

On retrouve les deux cas limites précédents si on prend la concentration initiale ou finale nulle.

Mouvement brownien et vitesse de diffusion

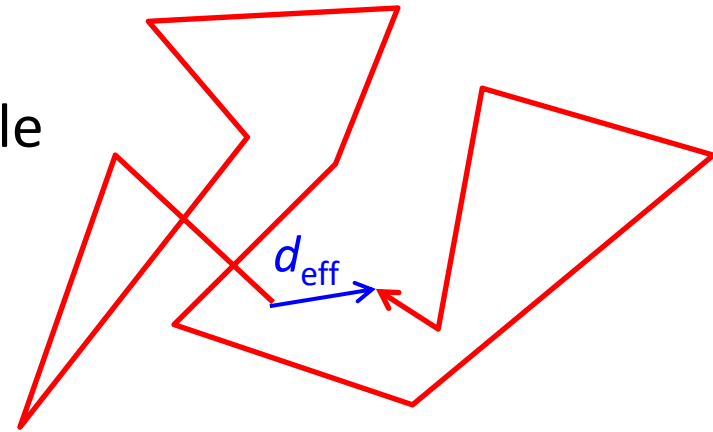
La lenteur de la diffusion provient du mouvement aléatoire des molécules dans le solvant : segments de longueurs et d'orientations aléatoires, selon les collisions avec les molécules du solvant.

La **distance efficace** d_{eff} est proportionnelle à la racine carrée du **nombre de pas**, donc du temps : $d_{\text{eff}} = \sqrt{2D_{\text{AB}}t}$

$$v_{\text{eff}} = \frac{d_{\text{eff}}}{t} = \frac{d_{\text{eff}}}{d_{\text{eff}}^2/2D_{\text{AB}}} = \frac{2D_{\text{AB}}}{d_{\text{eff}}}$$

v diminue quand d_{eff} augmente

La diffusion est lente pour de grandes distances



Temps caractéristique de dissolution d'un gaz dans un liquide : $T_{1/2}$

Le temps nécessaire pour qu'un gaz diffuse à travers une épaisseur L est

$$t = \frac{L}{v_{\text{eff}}} = \frac{L}{\frac{2D}{L}} = \frac{L^2}{2D}$$

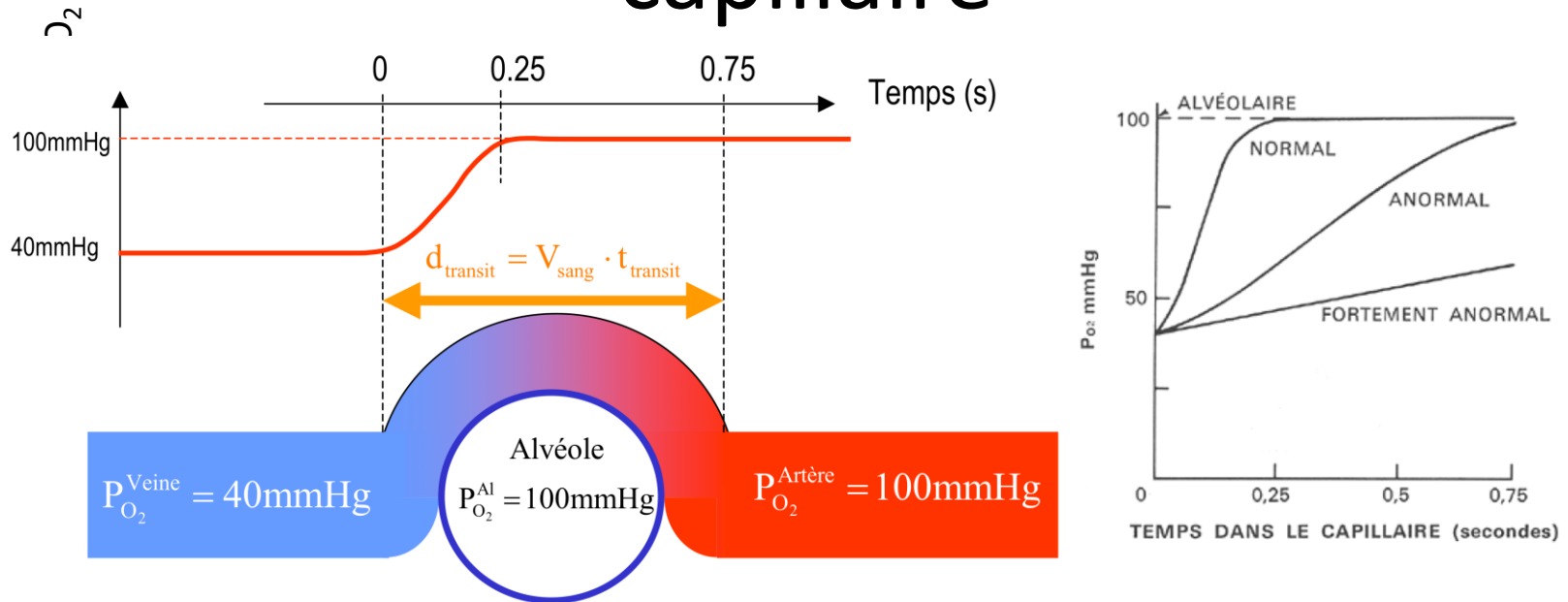
où D est le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide.

On peut montrer que le temps caractéristique de dissolution d'un gaz dans un liquide, $T_{1/2}$, est donné par :

$$T_{1/2} = \frac{4 \ln(2) L^2}{\pi^2 D}$$

L'équilibre est atteint plus rapidement si le liquide est peu « profond » ou la paroi peu épaisse, c'est-à-dire si la distance sur laquelle le gaz doit diffuser est faible.

Exemple : échange d'O₂ alvéolo-capillaire



Paroi de l'alvéole très fine (0,5 μm) ⇒ diffusion rapide (0,25 s)

Les pressions partielles d'O₂ s'équilibrent entre l'alvéole et le sang. De plus, les molécules d'O₂ fixées par l'hémoglobine ne contribuent pas à la pression partielle.

Fibrose, œdème interstitiel : la paroi de l'alvéole s'épaissit ⇒ la diffusion ralentit fortement.

Exemple de cinétique d'absorption/désorption : Tissus humains

La période caractéristique :

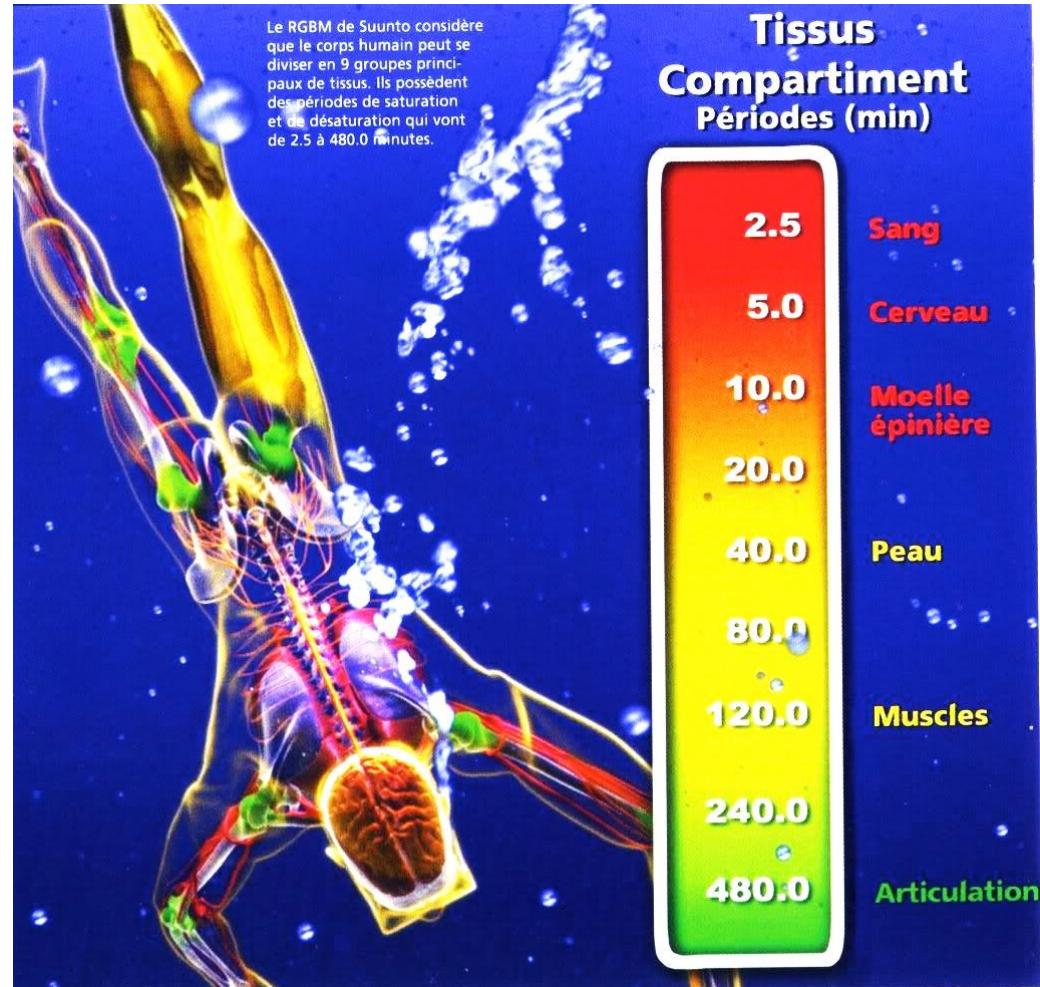
$$T_{1/2} = \frac{4 \ln(2) L^2}{\pi^2 D}$$

dépend beaucoup du tissu.

D : coefficient de diffusion
de l'azote dans le tissu, varie
peu

L : distance de diffusion :
distance au vaisseau sanguin
le plus proche.

→ $T_{1/2}$ dépend surtout de la
vascularisation.



Exemple : décompression brutale

Un plongeur est descendu à 40 m. Pour équilibrer la pression hydrostatique de l'eau (4 bar) et de l'atmosphère (1 bar), le détendeur a fourni une pression de 5 bar (1 bar O₂, 4 bar N₂). La loi de Henry définit les concentrations de gaz dissous associés.

Si la pression ambiante baisse lentement (Le plongeur remonte lentement par rapport à $T_{1/2}$), les concentrations de gaz dissous vont s'équilibrer pendant la montée.

Si le plongeur remonte rapidement, la pression ambiante chute rapidement. La concentration de gaz dissous n'a pas le temps de s'équilibrer : elle correspond à une pression partielle de gaz dissous P_{sat} plus élevée que la pression ambiante P_{atm} , donc que la pression du sang.

Exemple : décompression brutale

Dès que $P_{\text{sat}} \geq P_{\text{ext}}$, les bulles qui commencent à se former (à pression P_{sat}) ne sont plus écrasées par la pression ambiante P_{ext} : comme dans le cas de l'ébullition, des bulles peuvent se développer.

C'est ce qui se passe quand on ouvre une bouteille d'eau gazeuse.



Les bulles de gaz dans le sang peuvent bloquer des vaisseaux sanguins, empêchant des organes vitaux (cerveau...) d'être alimentés.

Bubble Obstructing End-Arterial Flow in a Cerebral Vessel with a Diameter of 30 to 60 {micro}m, Causing Distal Ischemia

