

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

Centre d'Adiopodoumé

Laboratoire d'Agronomie

ETUDES PRELIMINAIRES SUR LES PROPRIETES D'ECHANGE EN  
CATIONS DES SYSTEMES RACINAIRES.

---

Rapport de Stage

par G. HAINNAUX

Février 1969

## S O M M A I R E

### PREAMBULE

### INTRODUCTION

- + Généralités - Rappels bibliographiques
- + Motivations et objectifs de notre travail.

### PREMIERE PARTIE : BASES THEORIQUES ET PROBLEMES GENERAUX.

- + Rappels théoriques sur les échanges d'ions
  - 1) Formules empiriques
    - 11) Loi de Freundlich
    - 12) Formules dérivées
  - 2) Notion de double couche ionique
    - 21) Formules basées sur la loi d'action de masse
    - 22) Equilibre de Donnan
  - 3) Equations dérivant des théories de l'adsorption.
- + Constitution d'un modèle théorique d'échange
  - 1) Etude de l'adsorption
  - 2) Etude de la désorption
  - 3) Loi limite de l'échange d'ions
- + Etudes préliminaires
  - 1) Etude des phases d'échange
    - 11) Réalisation pratique des échanges
    - 12) Réactifs utilisés
    - 13) Cas particulier de l'ion  $H^+$
  - 2) Etude des phases de lavage
    - 21) Phénomènes d'hydrolyse
    - 22) Autres phénomènes
  - 3) Etude macroscopique de l'absorption des ions : aspects cinétiques.
  - 4) Etude des phénomènes de diffusion
    - 41) modèle théorique
    - 42) méthode de mesure de l'espace libre
  - 5) Conclusion.

### BIBLIOGRAPHIE.

## P R E A M B U L E

Il y a deux ans, à la suite de notre première année d'élève, Monsieur le Professeur HENIN Président du Comité Technique de la section d'Agronomie nous confiait comme premier sujet de travail : l'étude des propriétés d'échange en bases de quelques plantes tropicales. Nous devions en particulier travailler sur les plantes utilisées par les agronomes d'Adiopodoumé sur les essais concernant l'étude des interactions sol-plantes dans le cas des plantes fourragères et de couverture.

+ En effet, les résultats qui figurent dans la bibliographie que nous avons pu réunir semblent indiquer des actions possibles de ces propriétés sur la nutrition minérale des plantes :

- actions directes par leur influence sur la répartition des éléments minéraux et sur les équilibres ioniques au voisinage des racines.
- actions indirectes lors des phénomènes de compétition qui se manifestent :
  - . entre le sol et les plantes
  - . entre les plantes elles-mêmes.

+ La capacité d'échange en cations des racines (CECR) qui reflète leurs propriétés d'échange semblait donc être un paramètre biologique dont l'étude pourrait fournir des renseignements précieux dans le cadre d'un travail global sur les interactions sol-plante.

. Un stage effectué au mois de novembre 1966 dans le laboratoire de Madame D. BLANC à la station INRA d'Antibes nous a permis de nous initier au travail de laboratoire et d'approfondir nos connaissances en ce qui concerne l'étude des phénomènes d'échange au niveau des racines des plantes.

+ Les premières manipulations que nous avons faites, si elles nous ont donné l'occasion de vérifier et de confirmer les résultats figurant dans la bibliographie, nous ont également amené à nous poser

de nombreuses questions relatives aux aspects tant théoriques que techniques du travail qui nous était soumis.

. La notion de CEC telle que les travaux existants la révélaient et nous permettaient de l'appréhender nous semblait être à la fois trop imprécise et trop empirique. Nous souhaitions lui donner une "dimension physiologique" que nous ne lui trouvions pas.

+ C'est dans ce sens que nous avons pensé notre sujet et nous avons ainsi été conduit à replacer notre travail dans le cadre beaucoup plus général d'une étude sur les premiers stades de l'absorption des éléments minéraux.

. Après avoir passé en revue, dans une première partie, les différents aspects théoriques et pratiques susceptibles de concerner notre thème de travail, nous avons de poche en poche été conduit à examiner divers problèmes traitant :

- des phénomènes de diffusion entre les racines et le milieu extérieur
- des phénomènes d'échange au niveau des racines.

Les résultats ainsi obtenus font l'objet d'une seconde partie. Ils ont pour conséquence pratique directe la mise au point d'un protocole de mesure des propriétés d'échange en ions des racines.

+ Ce protocole dont le principe est identique à celui mis au point par Madame BLANC (1955) en diffère dans ses modalités d'exécution. La mise en oeuvre des diverses phases opératoires qu'il comporte tient compte en effet de l'existence de phénomènes de diffusion au sein de l'espace libre cellulaire et pas seulement des phénomènes d'échange. Il permet ainsi de donner à nos mesures une signification physiologique mieux définie.

+ Une troisième partie a été consacrée à la mise en oeuvre de ce protocole pour mesurer les CECR des plantes utilisées à Adiopodoumé pour l'essai "interaction sol-plante", objectif initial de notre travail. L'utilisation des résultats ainsi obtenus permettra l'étude ultérieure :

- des facteurs de variation de la CEC et en particulier des interactions CEC - propriétés physico-chimiques du sol, propriétés qui peuvent agir :
  - . Directement en conditionnant la croissance et le développement des plantes.
  - . Indirectement par leur action morphologique.

Cette étude serait en liaison avec les travaux de Messieurs BONZON, TALINEAU et PICARD

- des relations entre CEC et composition chimique des plantes, cette étude étant en relation avec les travaux de Monsieur SICOT.

. Nous noterons toutefois que ces études ultérieures nécessitent à notre sens de nombreux travaux préliminaires dont les résultats actuels ne figurent qu'une première ébauche.

. Dans ce mémoire, qui constitue notre rapport de stage devant servir à l'obtention du Diplôme de l'ORSTOM, ne figure que la première partie de notre travail. Les résultats expérimentaux qui en constituent la seconde et la troisième partie sont actuellement :

- en cours de rédaction (seconde partie)
- en cours de dépouillement (troisième partie).

## I N T R O D U C T I O N

## GENERALITES

Rappels bibliographiques.

. DEVAUX (9<sup>\*</sup>) en 1916 fut le premier à rapporter l'existence des propriétés d'échange en bases des racines. Pour lui les membranes racinaires et les particules du sol à leur contact forment un système colloïdal ayant partout les mêmes propriétés adsorbantes.

. En 1942, LUNDEGARDH (9<sup>\*</sup>) par ses études sur les propriétés physico-chimiques de la paroi racinaire, établit l'existence d'une différence de potentiel entre le sol et les racines des plantes. La couche superficielle des membranes racinaires se comporterait, d'après cet auteur, comme un colloïde à propriétés acides dominantes. Son potentiel électro-négatif serait la conséquence d'une dissociation de ses groupements acides.

+ TENDELOO et VERVELDE (9<sup>\*</sup>) (9<sup>\*</sup>) en 1944, VENEMA (9<sup>\*</sup>) en 1952 et HARTREE (9<sup>\*</sup>) en 1957 aboutissent à des conclusions identiques. Pour eux, les racines peuvent être caractérisées par une constante de dissociation.

+ Pour leur part, WILLIAMS et COLEMANN (1950) notent l'existence d'une double couche ionique associée aux surfaces racinaires sur lesquelles existeraient donc des sites non électriquement neutres.

. Il semble donc, bien que le nombre d'expériences probantes mettant en évidence la nature physico-chimique exacte de la membrane racinaire soit encore rare, qu'il existe à la surface des racines des sites plus ou moins facilement ionisables leur conférant des propriétés d'échange. L'existence de ces possibilités d'échange au niveau des racines a rendu possible l'interprétation de phénomènes que la théorie carbonique de la nutrition minérale des végétaux ne permettait pas d'expliquer. En effet, la théorie carbonique implique un mouvement unilatéral des cations du sol vers les racines. Or JENNY et OVERSTREET (1943) ont observé que les racines peuvent :

- céder des cations quand elles sont au contact de particules colloïdales
- utiliser directement des cations adsorbés sur l'argile.

+ Par ailleurs ELGABALY et WICKLANDER (1949) apportaient une vérification expérimentale à l'hypothèse de MATTSON (1948) d'une intervention possible de l'espèce végétale sur l'absorption des cations qui serait en partie réglée par l'activité ionique des racines, suivant les lois d'échange des ions.

+ En 1948, MATTSON (9\*), puis DRAKE, VENGRIS et COLBY (9\*) publient les premières valeurs de la capacité d'échange en cations des racines de quelques plantes (CECR).

. Les méthodes utilisées pour les déterminations de CECR sont ; d'après le classement établi par Mme BLANC (5) en 1955 et repris par HEINTZE (13) en 1961 ; au nombre de trois :

1) "Mesure de la capacité d'échange par saturation des racines avec une solution d'un sel neutre et mesure de la quantité de cations fixés par échange avec solution de remplacement.

2) Utilisation des titrages potentiométriques pour mesurer les  $H^+$  échangeables présents à la surface de la racine par addition d'eau de chaux jusqu'à pH 7. La même mesure peut être répétée après électrodialyse des racines. Les cations ainsi recueillis sont titrés par HCl 0,1 N et exprimés comme cations autres que les protons. On détermine ainsi la capacité d'échange totale.

3) Mesure de l'activité cationique dans les systèmes radiculaires au moyen d'une électrode à membrane d'argile. Cette méthode a permis de mesurer l'énergie de fixation des ions chez différentes espèces".

## Motivation et objectifs de notre travail.

. Notre travail portera principalement sur la première méthode purement chimique dont le principe a été employé par WILLIAMS et COLEMAN ( 9<sup>3</sup>) en 1950 et la mise en oeuvre particulièrement étudiée par Mme BLANC ( 5 ) (1955) qui a déterminé les conditions opératoires suivantes :

."Un échantillon de racines fraîches de 5 g correspondant environ à 250 mg de matière sèche est saturé en ions  $H^+$  par contact de 3 minutes dans 100 cc d'une solution N/20 d'acide chlorhydrique. Les racines H ainsi obtenues sont lavées à l'eau distillée jusqu'à élimination complète de l'acide en excès. Elles sont alors plongées pendant trois minutes dans 100 cc d'une solution N/20 d'un sel neutre, lavées à l'eau distillée pour éliminer les cations en excès puis plongées 3 minutes dans 100 cc d' $HCl$  N/20. Les cations libérés dans l'acide sont dosés et leur quantité exprimée en milliéquivalents pour 100 g de matière sèche représente la  $\text{CECR}$ ".

. La méthode décrite a été utilisée pour traiter des séries de 10 échantillons de racines de trois plantes :

- Maïs local
- Panicum maximum
- Stylosanthès gracilis.

. Pour chaque série de plantes, les échantillons provenaient de lots cultivés de façon absolument identique et ayant le même âge.

Les résultats obtenus concernant les capacités d'échange en calcium (sel saturant :  $(NO_3)_2 Ca$ ), figurent dans le tableau ci-dessous (valeurs représentées par Xi).

N° de l'échantillon	MAIS		PANICUM		STYLOSANTHES	
	$X_i$	$(X_i - \bar{x})^2$	$X_i$	$(X_i - \bar{X})^2$	$X_i$	$(X_i - \bar{X})^2$
1	7,4	1,20	3,5	0,270	8,5	0,593
2	9,8	1,69	2,6	0,144	7,4	0,109
3	6,8	2,89	2,9	0,06	7,9	0,028
4	8,9	0,16	2,4	0,364	7,8	0,005
5	9,2	0,49	3,0	0,000	7,7	0,001
6	8,4	0,01	2,5	0,230	6,8	0,865
7	8,2	0,09	3,2	0,048	7,9	0,028
8	9,2	0,49	3,5	0,270	8,1	0,137
9	8,5	0,00	3,0	0,000	7,4	0,109
10	8,6	0,01	3,2	0,048	7,8	0,005

. D'un point de vue statistique, chaque série de mesures correspond à une distribution caractérisée par trois paramètres :

- sa médiane  $m$  ; valeur de part et d'autre de laquelle on trouve un nombre égal de mesures. Cette valeur étant moins influencée que la moyenne arithmétique par les valeurs extrêmes de la variable peut servir de critère d'élimination des mesures jugées aberrantes à priori. Dans notre cas, nous n'en avons rejeté aucune.

- sa moyenne arithmétique  $\bar{x} = \sum_i x_i / N$

$X_i$  étant la valeur de la variable pour la mesure n°  $i$  et  $N$  le nombre total de mesures

- son écart-type  $s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$

qui est une caractéristique de dispersion alors que les deux précédentes sont des caractéristiques de position.

L'examen des résultats ci-dessous permet plusieurs constatations :

	Maïs	Panicum	Stylosanthès
m	8,5	3,0	7,8
$\bar{x}$	3,5	2,98	7,73
s	0,88	0,39	0,46
cv	10,3 %	13,1 %	5,9 %

1) si l'on considère les moyennes on s'aperçoit que les valeurs trouvées sont faibles relativement aux valeurs citées dans la bibliographie où l'on a en général :

- CEC des graminées varient entre 10 et 30 me.
- CEC des légumineuses supérieures à 30 me.

Or, nous trouvons des valeurs inférieures à 10 me tant pour les graminées (Maïs et Panicum) que pour la légumineuse (Stylosanthès).

2) si l'on considère les coefficients de variation, on remarque qu'ils sont relativement importants. Le calcul des intervalles de confiance confirme la mauvaise précision relative des mesures sauf peut être pour le stylosanthès.

+ En effet, si l'on considère les distributions obtenues comme normales, on peut, connaissant la moyenne  $\bar{x}$  et l'écart-type  $s$  déterminer l'intervalle de confiance de sa moyenne théorique  $\mu$ . Dans les cas qui nous occupent,  $N$  étant petit, l'intervalle qui a une probabilité  $(1-\alpha)$  de contenir  $\mu$  est :  $\bar{x} \pm t_{\alpha} \frac{s}{\sqrt{N}}$ ,  $t_{\alpha}$  étant la valeur lue dans la table  $P(t)$  de Student à la colonne correspondant à  $\alpha$  pour  $(N-1)$  degrés de liberté. Pour  $\alpha = 0,05$  et  $N - 1 = 9$ ,  $t_{\alpha} = 2,26$  et l'intervalle de confiance à 95 % de  $\mu$  est :

$$\bar{x} \pm 2,26 \frac{s}{\sqrt{N}}$$

soit pour :

- Maïs :  $\bar{x} \pm 0,63 \rightarrow 7,87 < \mu < 9,13$
- Panicum :  $\bar{x} \pm 0,28 \rightarrow 2,70 < \mu < 3,26$
- Stylosanthès :  $\bar{x} \pm 0,33 \rightarrow 7,40 < \mu < 8,06$ .

L'erreur par rapport à la moyenne est, dans ces conditions respectivement de : 7,4 % ; 9,4 % ; 4,3. Ces erreurs peuvent avoir des origines multiples, en particulier :

- hétérogénéité du matériel
- imprécision des manipulations et de la technique opératoire.

+ Pour ce qui est de l'hétérogénéité du matériel, nous la limitons autant que faire ce peut en triant les racines servant aux mesures dans un lot assez important de matériel. Toutefois il nous semble nécessaire de distinguer deux cas :

- le cas des graminées dont le système racinaire fasciculé est relativement homogène. Toutes les racines utilisées sont en effet des racines adventives dont le diamètre pour les racines de même ordre, est sensiblement le même.

- le cas de légumineuses dont le système racinaire pivotant pose des problèmes pour constituer l'échantillon. Faut-il ou non inclure les pivots ? Celui-ci présente en effet un rapport masse de matière sèche sur surface de contact avec le milieu extérieur très fort comparativement aux racines d'ordre supérieur. Or nous mesurons une grandeur relative à un phénomène de surface et on l'exprime par rapport à un poids de matière sèche. Il y a donc là un facteur d'hétérogénéité qui peut être important.

. Dans le cas des échantillons de Stylosanthès que nous avons traités, le pivot a été inclus. Si cela peut d'ailleurs expliquer la faiblesse des valeurs obtenues pour les CEC, on remarquera cependant que cette plante a donné la série de mesures la plus homogène. Donc l'hétérogénéité possible du matériel soumis à l'expérimentation n'est pas, quand le choix des échantillons est bien fait, la cause la plus importante de la dispersion des mesures.

+ Quant à l'imprécision liée aux manipulations, un simple calcul d'erreur permet de déterminer sa valeur maximum. En effet, la formule donnant la valeur de la CEC après pesée des échantillons et dosage des solutions est :

$$\text{CEC (me)} = 100 \frac{X \cdot V}{E_p} \quad \text{ou}$$

- x représente la quantité d'élément dosée en /cc.

$$\frac{\Delta x}{x} \text{ vaut en moyenne } 0,01$$

- v le volume de la solution telle que  $\frac{V}{V} = 0,001$

- p le poids en milligrammes de matière sèche de l'échantillon  $\frac{\Delta p}{p} = 0,001$

- E étant l'équivalent gramme de l'élément vis à vis duquel on mesure la CEC.

+ Donc  $\frac{\Delta (\text{CEC})}{\text{CEC}} = \frac{1,2}{100}$ , ce qui ne représente qu'entre 1/10 et 2/10 de l'erreur statistique calculée. Il apparaît donc que l'imprécision due au mode opératoire reste une cause non négligeable de la dispersion des mesures, plus importante semble-t-il que celle résultant de chaque manipulation (pesée, dosage...).

Pour diminuer les risques d'erreurs, et limiter autant que faire ce peut la dispersion des mesures, il faudra opérer dans les conditions les plus strictes possibles et aussi multiplier le nombre de répétitions.

+ Le tableau ci-dessous donne, compte tenu des résultats précédemment exprimés, le nombre N de déterminations à faire pour différents seuils de signification et différentes valeurs de l'écart relatif théorique (a). On sait en effet qu'une relation étroite existe entre le coefficient de variation (CV) des mesures et le nombre d'échantillons traités. Elle est donnée par la formule :

$$N = t_{\alpha}^2 \left( \frac{CV}{a} \right)^2$$

$$\text{ou encore : } N = \left( t_{\alpha} \frac{s}{a \bar{x}} \right)^2$$

Bien entendu, ce calcul n'a de sens que si les échantillons proviennent de plantes cultivées dans des conditions absolument identiques. Les conditions de culture pourront en effet modifier les propriétés d'échange.

Plante	Seuil de Signification	Erreur relative a %					
		1	2	3	4	5	10
Maïs	0,05	548	137	61	34	22	6
	0,10	358	91	40	24	15	4
	0,20	205	52	23	13	8	3
Panicum	0,05	876	219	96	54	35	9
	0,10	576	202	64	37	24	6
	0,20	350	87	38	22	14	4
Stylosanthes	0,05	180	45	20	11	8	3
	0,10	119	31	13	8	5	2
	0,20	73	17	8	4	3	1

Or, la réalisation pratique des mesures de capacité d'échange en cations des systèmes racinaires, et l'étude de ses facteurs de variation :

- âge de la plante
- structure et morphologie de l'échantillon
- nature du milieu de culture (propriétés physiques et chimiques)

ne permet pas, compte tenu des problèmes que pose :

- l'obtention d'un matériel sain et homogène
- la préparation des échantillons et leur traitement

et des moyens dont nous disposons localement d'envisager plus de cinq répétitions en analyse de routine.

. Donc, les valeurs obtenues lors de la mise en oeuvre de la méthode de mesure telle qu'elle est exposée plus haut, seront entachées d'une erreur importante et aussi semble-t-il d'après nos résultats, variable selon les espèces étudiées. Cela à notre sens tient en grande partie à la technique même de mesure qui bien que valable dans son principe, semble ne pas tenir suffisamment compte des différents phénomènes physico-chimiques et physiologiques qu'elle implique lors de sa mise en oeuvre.

+ Nous vous proposons donc de faire une étude analytique des différents phénomènes intervenant au niveau des racines lors de la mise en oeuvre **des différentes** phases opératoires que comporte la méthode chimique de mesure des propriétés d'échange en cations des racines.

. Cette étude devrait nous permettre non seulement d'améliorer l'actuelle méthode de mesure dont nous disposons, mais aussi de mieux comprendre la nature des phénomènes mis en jeu, nous en donnant une vision beaucoup plus globale et dynamique qui conduira peut être à une meilleure connaissance de leurs incidences agronomiques que notent de nombreux auteurs, en particulier en ce qui concerne la nutrition minérale des plantes cultivées.

+ En effet, de nombreux faits convergent qui montrent les interactions capacité d'échange en cations nutrition minérale des plantes :

1) Dans le cas de l'alimentation calcique Mme BLANC dans son étude sur la capacité de saturation des porte-greffes de vigne et leur résistance à la chlorose calcaire conclut que cette résistance est en rapport avec la capacité de saturation en  $\text{Ca}^{++}$ . Pour les plantes ayant une faible CECa, la résistance est élevée alors que celles ayant une forte CECa sont très sensibles.

2) Dans le cas de l'alimentation potassique. Dans le cadre de nombreuses études sur les associations prairiales graminées-légumineuses, tous les auteurs s'accordent pour reconnaître que les différences d'absorption en  $\text{K}^+$  par les plantes de ces associations proviennent de leur CEK très différentes.

3) Dans le cas de l'alimentation phosphatée. MOUAT et WALKER (9<sup>\*</sup>) en 1959 concluaient de leurs études que la base de la compétition pour  $P_2O_5$  entre les plantes était fonction de la CEC de leurs racines. Pour ASHER et OZANNE (9<sup>\*</sup>) les plantes à haute CEC seraient plus aptes à absorber le phosphore provenant des phosphates naturels. Elles déplaceraient plus facilement que les plantes à faible CEC les cations divalents associés aux phosphates et les rendraient ainsi plus assimilables.

Malgré ces faits, certains auteurs dont EPSTEIN (8) et LATIES (15) doutent de la signification de la CEC dans la nutrition minérale des plantes.

## P R E M I E R E P A R T I E

## BASES THEORIQUES ET PROBLEMES GENERAUX

## Rappels théoriques.

. Compte tenu des hypothèses émises sur les origines de la CECR et de la méthode choisie pour la mesurer, le problème qui nous intéresse est à la fois un problème d'équilibre ionique dans un système hétérogène comportant un interface ionisé, et un problème d'échange d'ions au niveau de cet interface.

. De nombreuses études ont été faites à ce propos sur les argiles, qui essaient toutes de tirer le meilleur parti des théories ioniques fondamentales. Plusieurs équations ont été proposées pour décrire les phénomènes d'échange et les formules envisagées peuvent être classées en trois catégories :

1) les unes empiriques sont des expressions mathématiques rendant le mieux compte des résultats expérimentaux

2) d'autres s'inspirent de la loi d'action de masse, des équilibres de DONNAN (18<sup>\*</sup>) ou admettent le concept de la double couche de GOUY (18<sup>\*</sup>) ;

3) enfin, certaines équations basées sur la théorie langmuirienne de l'adsorption ont l'avantage d'introduire un terme énergétique tenant compte de l'affinité relative d'un ion par rapport à l'adsorbant.

1) FORMULES EMPIRIQUES

+ Ces formules ont l'avantage de simplifier les relations à usage pratique, mais elles ne contribuent en rien à expliquer les phénomènes.

### 11. Loi de FREUNDLICH (18\*) (1922)

+ Si dans un système biphasé adsorbant solution d'un élément M, on fait varier la concentration de cet élément, toutes choses égales par ailleurs, il s'établit entre la concentration  $(M)_A$  de M sur l'adsorbant et celle  $(M)_S$  de M en solution un équilibre satisfaisant à une relation de type exponentiel :

$$(M)_A^E = K (M)_S^E \quad 1/p$$

où K et p sont des constantes dépendant dans des conditions données de la solution et de l'adsorbant

### 12. Formules dérivées

+ En 1930 ; VAGELER et WOLTERS DORF (18) utilisèrent une formule de type hyperbolique telle que

$$(M)_A = \frac{q}{1 + K \cdot q / (M)_S}$$

qui montre que pour une forte concentration d'élément en solution, la quantité adsorbée tend vers une limite q qui représente la capacité d'échange du système.

+ BOY D et ADAMSON (18\*) établirent en 1947 une loi de même nature pour décrire l'échange entre deux cations monovalents.

+ Ces formules quantitativement représentatives des phénomènes n'apportent aucune information ni sur leur origine possible ni sur les processus selon lesquels ils se déroulent. En particulier, elles ne tiennent pas compte de l'existence des phénomènes électrocinétiques de surface qui semblent devoir jouer un rôle prépondérant quand on s'adresse à des solutions électrolytiques. L'étude de ces phénomènes électrocinétiques s'appuie sur la notion de double couche qui est associée aux interfaces chargés.

## 2) NOTION DE DOUBLE-COUCHE IONIQUE

+ Dans une solution électrolytique, la répartition des diverses espèces ioniques en présence au voisinage d'une interface chargée n'est pas uniforme. La théorie de STERN associe à cet interface :

- une couche ionique dense (couche de HELMOLTZ de signe opposé à celui de l'interface auquel elle est étroitement associée par les forces coulombiennes.

- une couche diffuse (couche de GOUY dans laquelle une surconcentration en ions de signe opposé à celui de l'interface décroît de façon exponentielle depuis la couche de HELMOLTZ où elle est maximum jusqu'à zéro au coeur de la solution. Soit :

$$C = C_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

où C représente la concentration dans la couche diffuse,  $C_0$  étant celle au coeur de la solution. E représente l'énergie mise en jeu pour vaincre les forces électriques appliquées aux ions :

$E = ze\psi(x)$  (approximation de DEBYE-HUCKEL) z étant la valence des ions considérés, e la charge élémentaire et  $\psi(x)$  le potentiel électrique à la distance x de l'interface. Pratiquement la surconcentration atteint une valeur voisine de zéro à une distance  $x \approx 1$  de la surface telle que  $1 \approx z \frac{k}{C_0}$ , k étant une constante dépendant de la constante diélectrique du milieu et de la température.

+ On peut donc, dans une telle solution, différencier deux zones.

- la solution proprement dite ou solution intermicellaire
- la solution micellaire qui peut elle même être divisée en deux parties :
  - . une couche adsorbée au voisinage immédiat de l'interface
  - . une couche diffuse de transition avec la solution proprement dite.

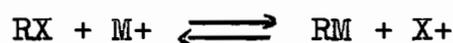
l'une pouvant tendre vers l'autre selon les concentrations de l'élément en solution.

+ L'importance de la solution micellaire est fonction de la concentration et de la charge des ions en solution. Elle décroît avec leur valence et leur concentration.

+ Pour décrire les échanges qui s'effectuent entre ces différentes zones on peut utiliser la loi d'action de masse ou les lois des équilibres de DONNAN.

### 21. Formules basées sur la loi d'action de masse

+ Si l'on schématise la réaction d'échange entre deux cations  $X^+$  et  $M^+$  au niveau d'un radical électronégatif  $R^-$  par l'équation chimique :



la loi d'action de masse relative aux activités des éléments en présence permet d'écrire :

$$\frac{(RM)(X^+)}{(RX)(M^+)} = K_T \quad (1)$$

ou  $K_T$  représente la constante thermodynamique de l'équilibre. Si on assimile les activités aux concentrations dans le cas où celles-ci sont faibles et compte tenu du fait que les quantités  $(RM)$  et  $(RX)$  représentent alors les concentrations  $(M^+)_A$  et  $(X^+)_A$  d'éléments  $X$  et  $M$  fixés, la relation (1) devient :

$$\frac{(M^+)_A (X)_S}{(X^+)_A (M^+)_S} = k_T \text{ pour deux ions monovalents.}$$

On voit que le rapport des ions en solution est réglé par le rapport des concentrations des échangeurs existant et formé.

Des formules d'échange de ce type ont été utilisées par GAPON (18) en 1933. Toutefois, l'utilisation de la loi d'action de masse se heurte dans le cas des argiles et dans celui des échanges au niveau de la membrane racinaire, à une grave objection de principe.

En effet, le propre de ces échangeurs est d'être insolubles. On applique alors la loi d'action de masse à un système hétérogène polyphasé alors qu'elle ne s'applique qu'aux solutions. Il faut donc supposer que ces échangeurs sont des sortes de solutions solides dont la teneur en ions mobiles peut être regardée comme une mesure de leur concentration.

+ D'autre part, les travaux de VANSELOW, MOLLER, DAMSGAARD SORENSEN et de WIKLANDER (2<sup>x</sup>) ont montré que la valeur de la constante de l'équilibre variait en fonction des proportions et de la nature des ions intervenant dans les échanges alors que théoriquement, c'est une constante thermodynamique ne dépendant que de la température.

## 22. Equations résultants de l'équilibre de DONNAN

+ Pour un système comprenant deux électrolytes ayant par exemple un cation commun M<sup>+</sup> et pour l'un un anion diffusible A<sup>-</sup>, l'autre possédant un radical R<sup>-</sup> non diffusible, DONNAN (2<sup>x</sup>) a démontré qu'en supposant constants dans tout le système les potentiels chimiques et électrochimiques de toutes les espèces ioniques en présence, l'équation

$$(M^+)_{A} (A^-)_{A} = (M^+)_{S} (A)_{S} \quad (2)$$

était caractéristique de la répartition des ions dans le milieu dans le cas d'ions monovalents. Cette relation est semblable à celle obtenue par application de la loi d'action de masse, la constante de l'équilibre étant égale à 1. Ces expressions conduisent, si l'on considère la capacité d'échange du système comme étant la somme des cations fixés :  $(M^+)_{A} + (X^+)_{A} + \dots$  ; à une loi d'échange de type hyperbolique. En effet, on peut écrire d'une façon générale :

$$\frac{(X^+)_{S}}{(M^+)_{S}} = K \left( \frac{(X^+)_{A}}{(M^+)_{A}} \right) \quad (3)$$

et, compte tenu de l'hypothèse que q est la capacité d'échange du système,

$$kq = (M^+)_{A} + (X^+)_{A}.$$

Par ailleurs, si l'on suppose qu'on a échangé les cations  $X^+$  initialement fixés par les ions  $M^+$  on a :

$$(X^+)_{\text{S}} = kq - (X^+)_{\text{A}}$$

Soit en reportant dans (3)

$$\frac{(X^+)_{\text{S}}}{(M^+)_{\text{S}}} = K \frac{kq - (X^+)_{\text{S}}}{(X^+)_{\text{S}}}$$

soit encore si l'on appelle  $C_1$  et  $C_2$  les concentrations respectives des ions  $(X^+)$  dit cation compensateur et  $(M^+)$  dit cation contaminant.

$$K \frac{C_2}{C_1} = \frac{C_1}{kq - C_1}$$

La courbe  $C_1 = f(C_2)$  est une hyperbole passant par l'origine et qui admet comme asymptote la droite d'ordonnée  $kq$ , c'est à dire la capacité d'échange du système considéré. Pratiquement, du fait de l'existence d'une asymptote horizontale, on pourra, pour une valeur seuil  $C_2^0$  de  $C_2$ , considérer que l'équilibre d'échange a été complètement déplacé. On aura alors libéré tous les cations initialement fixés ; c'est à dire la capacité d'échange du système.

### 3) EQUATIONS BASEES SUR LES THEORIES DE L'ADSORPTION

. Les équations précédentes ne tiennent compte que de la nature des électrolytes en solution et ne font pas intervenir les propriétés de l'échangeur. La théorie langmuirienne de l'adsorption permet d'explicitier son rôle.

Pour les argiles, la similitude qui existe entre les isothermes d'adsorption de langmuir et les isothermes d'échange peut suggérer l'usage d'équations du même type que celles déjà établies pour l'adsorption en phase gazeuse. On peut en effet penser qu'il existe un équilibre superficiel au niveau de l'interface tel qu'à chaque instant la quantité d'éléments adsorbés est égale à celle des éléments désorbés.

Il se produirait alors au niveau de l'interface un phénomène d'adsorption de nature purement physique qui pourrait être le préalable à une réaction chimique d'échange ultérieure.

De cette revue des différentes théories de l'échange d'ions au niveau d'un interface ionisé, il ressort qu'aucune n'arrive à concilier tous les aspects phénoménologiques essentiels du problème, c'est à dire :

- présence d'une double couche ionique due aux interactions électriques et aux déplacements des ions résultant de l'agitation thermique.

- l'aspect cinétique des équilibres superficiels

- les propriétés spécifiques des ions vis à vis des sites d'adsorption.

Nous nous proposons de rassembler toutes ces notions fondamentales en vue d'une description générale des phénomènes intervenant au niveau d'un interface chargé mis en présence d'une solution d'électrolytes.

### Constitution d'un modèle théorique

Nous admettrons pour établir ce modèle que l'interface échangeur/solution est tel qu'on peut l'assimiler à une plaque idéalement plane de charges superficielles négatives, avec des sites, d'adsorption uniformément répartis. Au niveau de ces sites, il s'établit un équilibre tel qu'à chaque instant, et pour l'unité de surface de l'échangeur, la quantité d'ions s'adsorbant est égale à celle des ions se désorbant, la concentration des ions au voisinage de l'interface étant celle de la couche diffuse de GOUY

#### 1) ETUDE DE L'ADSORPTION

Les ions en solution sont caractérisés du point de vue cinétique par une loi de distribution de leur vitesse de translation. La position et la vitesse d'une particule varient constamment du fait de l'agitation thermique, mais la loi de distribution reste constante au cours du temps. Il y a donc toujours un même nombre d'ions ayant une vitesse comprise entre la valeur  $V$  et la valeur  $V + dv$ .

La proportion des particules dont la composante de vitesse selon une direction est comprise entre  $V$  et  $V + dv$  est donnée par la relation :

$\frac{dN}{N} = f(V) dv$  où  $f(V)$  est la loi de distribution des vitesses de MAXWELL (20\*) telle que :

$$f(V) dv = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{MV^2}{kT}} \cdot dv$$

pour une particule de masse  $M$ .

Si l'on considère l'unité de surface de l'échangeur, l'adsorption selon LANGMUIR (17\*) est proportionnelle :

- à la surface libre  $(1-s)$ ,  $s$  étant la partie de surface déjà occupée par des particules adsorbées

- au nombre de particules  $m$  frappant l'unité de surface par unité de temps

- à la fraction  $p$  de ces  $m$  particules étant réellement adsorbées. En effet, pour être adsorbé, un ion doit posséder une vitesse minimum  $V_m$  correspondant au seuil énergétique de l'adsorption.

On a donc  $(N)_A$  étant la quantité d'ions adsorbés,

$$(N)_A = K_A \cdot (1-s) p m.$$

Compte tenu du fait que le nombre d'ions qui viennent frapper l'unité de surface durant l'unité de temps est égal au nombre d'ions contenus dans un volume de section unité et de longueur égale au modul de leur vecteur vitesse, on peut écrire :

$$pm = N \int_{V_m}^{\infty} V f(V) \cdot dV$$

$N$  étant le nombre de particules au voisinage de l'interface.

$$\text{Soit donc } (N)_A = K_A N(1-s) \int_{V_m}^{\infty} V f(V) dV \quad (4)$$

La quantité d'ions s'adsorbant durant l'unité de temps par unité de surface.

## 2) ETUDE DE LA DESCRIPTION

La quantité d'ions se désorbant est proportionnelle à la surface occupée sur l'échangeur.

$$(N)_D = K_D \cdot S$$

Si l'on admet que la désorption exige une énergie d'activation  $E_D$ , la loi de probabilité de BOLTZMANN (20<sup>3</sup>) indique que la fraction désorbable est égale à  $e^{-\frac{E_D}{kT}}$

$$\text{soit } (N)_D = K_D s e^{-\frac{E_D}{kT}} \quad (5)$$

la quantité d'ions se désorbant par unité de temps et par unité de surface.

Lorsque l'équilibre d'adsorption au niveau de l'interface est atteint, on a :

$$(N)_A = (N)_D$$

Pour expliciter cette relation, nous tiendrons compte de la présence d'une couche diffuse qui implique comme nous l'avons en outre les concentrations au voisinage de l'interface et au coeur de la solution la relation

$$N = N_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$\text{ou } C = C_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

En remplaçant dans la relation (4)  $f(V) dV$  et  $N$  par leur valeur et en intégrant, on obtient :

$$(N)_A = K_A N_0 \left( \frac{kT}{2M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E + E_m}{kT}}$$

où  $M$  représente la masse de la particule,  $E$  l'énergie électrostatique mise en jeu quand un ion est transféré du coeur de la solution à l'interface, et  $E_m$  l'énergie cinétique minimum nécessaire à l'adsorption de cet ion. L'expression  $E + E_m$  représente l'énergie totale nécessaire pour qu'un ion de la solution puisse être adsorbé. Soit  $E_A$ .

La loi d'équilibre superficiel dans le cas où l'on ne considère qu'un seul type d'ion peut alors s'écrire :

$$s \cdot e^{-\frac{E_D - E_A}{RT}} = K (1-s) C_0 \text{ avec}$$

$$K = \frac{K_A}{K_D} \sqrt{\frac{RT}{2FM}}$$

De la même façon, dans le cas d'un équilibre binaire, on peut écrire si l'on admet que le comportement de chaque espèce ionique est identique à celui qu'elle aurait si elle était seule.

$$s_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} = K_1 (1 - s_1 - s_2) C_0^1$$

$$s_2 \cdot e^{-\frac{Q_2}{RT}} = K_2 (1 - s_1 - s_2) C_0^2$$

Soit :

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{C_0^2}{C_0^1} \cdot e^{\frac{Q_2 - Q_1}{RT}}$$

où  $Q_2 - Q_1$  représente l'énergie d'échange entre les deux espèces ioniques.

### 3) LOI LIMITE DE L'ECHANGE D'IONS

Lors de l'étude de la double couche, nous avons vu que quand la concentration de la solution intermédiaire augmentait, la couche diffuse tendait vers la couche dense de HELMOLTZ.

A la limite, on peut dire si l'on admet que les charges se répartissent sur la surface en raison d'une unité par site d'adsorption que le rapport  $\frac{s_2}{s_1}$  représente le rapport des quantités d'équivalents de chaque cation contenues dans la double couche.

Si maintenant, on appelle  $q$  la capacité d'échange du système, on peut écrire qu'à la limite le rapport des quantités d'équivalents de chaque cation, sachant que la réaction d'échange se fait d'équivalent à équivalent, tend vers la quantité :

$$\frac{C_0^1}{\frac{q}{v} - C_0^1}$$

si l'on affecte l'indice (1) au cation initialement adsorbé (cation compensateur) est l'indice (2) au cation de remplacement (cation contaminant)

$$\text{Soit } \frac{s_2}{s_1} \longrightarrow \frac{c_1^1}{\frac{q}{V} - c_0^1}$$

V représentant le volume de la solution.

Il en résulte que la loi limite de l'échange d'ions peut s'écrire :

$$\frac{c_0^1}{\frac{q}{V} - c_0^1} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{c_0^2}{c_0^1} \cdot e^{-\frac{Q_2 - Q_1}{RT}}$$

Nous retrouvons une loi de type hyperbolique semblable à celle obtenue par application de la loi d'action de masse ou des équilibres de DONNAN ( ) ; mais dans laquelle la signification de la constante K de l'équilibre est mieux explicitée.

$$K = \frac{K_2}{K_1} e^{-\frac{Q_2 - Q_1}{RT}}$$

Elle dépend directement du rapport des constantes d'adsorption et de désorption de chaque ion.

$$K_1 = \frac{K_A^1}{K_D^2} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_1}}$$

$$K_2 = \frac{K_A^2}{K_D^2} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_2}}$$

$$\text{Soit } \frac{K_2}{K_1} = \frac{K_A^2}{K_D^2} \cdot \frac{K_D^1}{K_A^1} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

pour des ions de structure voisine.

Elle est reliée de façon exponentielle à l'énergie d'échange entre deux ions aux conditions limites, c'est à dire quand la couche diffuse n'existe plus.

Le modèle théorique ainsi réalisé a été utilisé pour l'étude des phénomènes d'échange d'ions sur les argiles (W. MABARET du BASTY 1963).

Il permet de déterminer expérimentalement

- la capacité d'échange d'un échangeur. En effet, le graphe  $C_0^1 = f(C_0^2)$  est une hyperbole dont l'asymptote est la droite d'ordonnée  $\frac{q}{v}$

- l'énergie d'échange entre deux ions au niveau de cet échangeur.

Si l'on trace le graphe de la fonction

$$\frac{C_0^1}{\frac{q}{v} - C_0^1} = f\left(\frac{C_0^2}{C_0^1}\right)$$

on obtient une droite dont la pente P est égale à  $\frac{K_2}{K_1} e^{\frac{Q_2 - Q_1}{RT}}$

Toutefois la question se pose de savoir si ce modèle est applicable au cas des échanges d'ions se produisant au niveau des racines. Celles-ci en effet constituent un matériel d'étude bien particulier ainsi que nous le verrons ultérieurement.

## REMARQUES PRELIMINAIRES

Comme nous l'avons déjà indiqué, la méthode mise au point par Mme BLANC ( 5 ) pour mesurer les CECR est basée sur la réalisation d'équilibres ioniques successifs au niveau des racines.

Pour se faire, les échantillons sont immergés dans divers réactifs : acide, sel, acide ; chaque immersion étant suivie d'un lavage à l'eau déminéralisée.

### 1) ETUDE DES ECHANGES

#### 11. Réalisation pratique des échanges.

Si dans un premier temps on admet la validité du modèle théorique établi précédemment, on voit que pour saturer le maximum de sites d'adsorption, puis pour les libérer, il faut opérer à des concentrations suffisamment importantes. Pratiquement, en acceptant une erreur minimum il est possible de déterminer expérimentalement une concentration seuil  $C_0$  au delà de laquelle il faut opérer. On sature puis libère ainsi la capacité d'échange du système. On peut améliorer le rendement des échanges en éliminant les produits que la réaction libère. D'un point de vue pratique cela revient à faire percoler les réactifs sur les échantillons. On déplace alors l'équilibre d'une façon plus complète.

#### 12. Réactifs utilisés

Par ailleurs, de nombreuses études ont montré que les mesures de CEC dépendaient étroitement non seulement des conditions opératoires, mais aussi de la nature des réactifs utilisés :

- cation saturant
- solution de remplacement
- pH de la solution saturante.

Comme les réactions mises en jeu sont des réactions d'échange d'ions, il semble à priori préférable d'utiliser des réactifs complètement dissociés en solution aqueuse ; c'est à dire des réactifs pour lesquels la concentration seul paramètre accessible par l'analyse représente réellement le nombre d'ions libres en solution. On utilisera donc de préférence des sels neutres d'acides forts et de bases fortes qui ne subissent pas l'hydrolyse.

### 13. Cas particulier de l'ion H<sup>+</sup>

Pour leurs déterminations de CEC, de nombreux auteurs utilisent comme cation de remplacement l'ion H<sup>+</sup>. Compte tenu de la nature du matériel soumis à l'expérimentation, l'emploi d'une solution acide pose de nombreux problèmes du fait de son agressivité.

En effet, l'action d'un acide peut se manifester par la libération des cations adsorbés, mais également par celles d'éléments absorbés et appartenant au substrat cellulaire.

Il conviendra donc d'étudier le comportement des racines mises au contact d'acides afin de préciser la concentration et le temps d'action nécessaire à la seule libération des éléments adsorbés.

### 2) ETUDE DES PHASES DE LAVAGE.

Le but des lavages qui interviennent entre les différentes phases d'échange est d'éliminer l'excès des cations présents dans la pellicule de solution qui adhère aux racines après que se soient produites les réactions d'échange. Mais là ne se limite pas leur action.

### 21. Phénomènes d'hydrolyse.

Si on assimile la racine à un acide faible RH, R<sup>-</sup> la base conjuguée au sens de BRONSTED (21<sup>3</sup>) est forte et subit de ce fait l'hydrolyse :

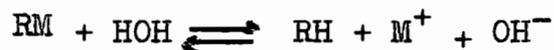


Cette réaction implique une régression de la réaction d'échange lors du passage du milieu concentré (durant la phase d'échange qui a pour but de saturer les sites d'adsorption) au milieu dilué (durant la phase de lavage).

D'autre part, nous avons vu lors de l'étude de la double couche que la structure dépendait de la concentration du milieu. La couche dense de HELMOLTZ ( $2^{\text{x}}$ ) qui se forme aux concentrations relativement fortes tend vers la couche diffuse de GOUY ( $2^{\text{x}}$ ) lorsqu'elles décroissent.

La concentration du cation saturant adsorbé tend donc lors du rinçage à décroître ; la somme totale des cations adsorbés restant constante ( $H^+$  se substitue en partie au cation saturant).

Du point de vue de DCNNAN ( $2^{\text{x}}$ ) le nouvel équilibre dû à la dilution qu'entraîne le lavage se traduit par la relation.



Selon certains auteurs, cette hydrolyse peut être évitée par un prétraitement à l'alcool. E. LEFEVRE DROUET (16) a montré que pour déterminer la CEC des sols, il était préférable d'opérer un rinçage avec des alcools de faible viscosité (alcool méthylique) plutôt qu'avec l'eau. Dans le cas des racines, un tel traitement semble délicat à appliquer si l'on veut travailler sur un matériel vivant. En outre, ne connaissant pas la nature exacte ni l'origine des sites ionisés, on peut penser qu'un traitement à l'alcool est capable de les altérer. Des études préliminaires seront donc nécessaires.

## 22. Autres phénomènes.

Quand un organe telle que la racine d'une plante est successivement immergé dans diverses solutions (sel, eau) ; outre les phénomènes physico-chimiques de surface qui nous intéressent, se produisent aussi des phénomènes d'absorption et de diffusion.

Ces interférences, nuisibles du point de vue de la mesure de CEC, peuvent être mises à profit pour nous apporter des renseignements supplémentaires concernant les échantillons étudiés.

### 3) ETUDE DE L'ABSORPTION DES IONS.

Quand un tissu est transporté de l'eau pure dans une solution saline, on observe une absorption très rapide dès le début, allant bientôt en s'atténuant. Par retour dans de l'eau distillée, on retrouve rapidement en solution une partie des ions ayant pénétré. Il y a donc une partie des ions se trouvant dans le tissu qui sont exorbables. On peut alors définir un "espace libre" pour le tissu. Il désigne une fraction variable du volume cellulaire directement accessible de l'extérieur par les ions. C'est une zone intratissulaire de libre circulation des ions dans les deux sens.

Le déroulement de l'absorption (courbe  $Q_e$ ) en fonction du temps se traduit par une courbe qui peut être divisée en deux parties.

- une première de pente très forte ne concerne que les premières minutes. Elle correspond (courbe  $Q_p$ ) à une première phase passive de l'absorption qui ne serait qu'une simple endodiffusion (HELLER : cours de physiologie végétale 1ère partie p. 110). Lors de cette phase se produirait aussi la saturation par les cations des sites électro-négatifs présents dans tout l'espace libre et à la surface des échantillons.

Les éléments ayant pénétrés lors de cette première phase peuvent être récupérés :

- . par exodiffusion pour les éléments passés dans l'espace libre
- . par échange d'ion pour les cations retenus au niveau de sites chargés.

- la seconde linéaire peut se prolonger durant plusieurs heures. Elle correspond (courbe Qa) à la phase active de l'absorption : union provisoire de l'élément avec un "transporteur" qui le ferait passer de "l'extérieur" dans les vacuoles. Au cours de cette phase, les éléments sont irréversiblement intégrés au substrat cellulaire.

Cette seconde phase, relativement lente peut ne pas être prise en considération lors de la mise en oeuvre du protocole expérimental de mesure des CECR. Il n'en est pas de même pour la première phase très rapide.

En effet, lors des phases de saturation et de lavage des échantillons de racines, des phénomènes non négligeables d'exo et d'endodiffusion risquent d'intervenir.

#### 4) ETUDE DES PHENOMENES DE DIFFUSION

Cette étude a pour but d'éliminer les interférences qui se produisent entre les phénomènes de diffusion et les réactions d'échange d'ions au niveau des sites ionisés. Elle nous permettra par ailleurs de mettre au point une mesure relative de l'espace libre des racines étudiées tel que nous l'avons défini précédemment.

##### 41. Modelé théorique de diffusion.

Si l'on appelle  $Q_t$  la quantité contenue dans l'espace libre des racines du cation étudiée après la phase de saturation, cette grandeur, dans des conditions bien précises de concentration, représente pour le cation considéré une mesure relative de l'espace libre.

Lors du transfert de l'échantillon dans de l'eau distillée, interviennent les phénomènes d'exodiffusion. Soit  $x$  la concentration, à l'instant  $t$  de la diffusion, du cation dans l'espace libre et  $y$  celle au même instant dans le milieu de diffusion de volume  $V$ . On supposera que tout le volume de l'espace libre  $v$  est homogène.

Qt la quantité de cations endodiffusé lors de la phase de saturation est alors

$$Q_t = xv + yV \quad (1)$$

Selon la loi de FICK (22) lors de l'exodiffusion, le flux d'élément à travers la surface de contact entre les deux milieux est proportionnelle

- à la surface S de contact

- à la différence de concentration (x - y)

et inversement proportionnelle :

- à un coefficient de résistance R.

$$\text{Soit : } F = \frac{S}{R} (x - y) \quad (2)$$

D'autre part, durant un instant dt, on peut écrire :

$$Fdt = Vdy \quad (3)$$

Soit compte tenu des relations (1), (2) et (3)

$$\frac{dy}{dt} + y \frac{V + v}{V v} \cdot \frac{S}{R} = \frac{S Q_t}{RVv}$$

l'équation différentielle caractérisant le phénomène. Par intégration et sachant pour  $t = 0$ ,  $y = 0$  on obtient :

$$y = \frac{Q_t}{V+v} \left( 1 - e^{-\frac{S}{R} \frac{V+v}{V \cdot v} t} \right)$$

Si l'on néglige  $v$  par rapport à  $V$  et sachant que le rapport  $\frac{S}{V}$  de la surface de diffusion au volume de l'espace libre est de la forme  $\frac{k}{r}$  ;  $k$  représentant une constante de proportionnalité et  $r$  étant le paramètre moyen caractérisant la taille de l'espace libre, on peut écrire :

$$y = \frac{Q_t}{V} \left( 1 - e^{-\frac{kt}{Rr}} \right)$$

pour R et V constants.

Soit, compte tenu du fait que  $\frac{Q}{V}$  représente la concentration de la solution à l'équilibre.

$$q_t = Q_t \left( 1 - e^{-\frac{kt}{Rr}} \right)$$

#### 42. Mesure de l'espace libre.

De l'étude de la cinétique de l'absorption et de la diffusion, on peut déduire une méthode de mesure de l'espace libre.

Il suffit après mise en absorption dans un milieu de concentration donnée pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre de mesurer la quantité d'élément rejetée par diffusion dans l'eau déminéralisée. Soit  $Q_t$

#### 5) CONCLUSION

Cette première approche théorique et analytique des nombreux phénomènes se produisant au niveau des racines lors de la mise en oeuvre pratique du protocole expérimental de mesure des CECR tel que l'a mis au point Mme BLANC (5) montre que trop d'impondérables subsistent et que certaines expériences préliminaires sont indispensables à une meilleure connaissance de l'ensemble des problèmes que pose la mesure des propriétés d'échange d'échantillons végétaux.

Une première série de manipulations aura pour but l'étude des phénomènes de diffusion en vue :

- de déterminer les modalités pratiques du lavage des échantillons.

- de mesurer l'espace libre cellulaire. Ce paramètre en effet, étant représentatif de l'espace intratissulaire de libre circulation des ions nous semble intéressant même du point de vue des propriétés d'échange puisqu'on ne connaît pas la localisation exacte des sites ionisés.

Une seconde série d'expériences aura pour objectif une étude plus précise des phénomènes d'échange dont on ignore la nature exacte. Sont-ce des phénomènes purement physiques ou physico-chimique?

Une bonne connaissance de l'ensemble des processus concourant à conférer aux systèmes racinaires des plantes des propriétés d'échange d'ion peut permettre, dès lors qu'on saura mesurer ces propriétés d'une façon "physiologiquement significative" une meilleure compréhension de leurs implications agronomiques, et par là fournir éventuellement des moyens d'intervention sur la nutrition minérale par le biais de fumures mieux équilibrées compte tenu des propriétés et des besoins des plantes, ainsi que des propriétés du sol.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - ASHER, C.J., OZANNE, P.G. - 1961 - The cation exchange capacity of plant roots and its relationship to the uptake of insoluble nutrients. Austral. J. agric. res., 12 : 755-766.
- 2 - BEAR, F.E. - 1964 - Chemistry of the soil. 2ème ed. Reinhold publishing Corp; New-York
- 3 - BLANCHET, R. - 1959 - Energies d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes. Annls. agron. 1, 5-52 ; 2, 125-154.
- 4 - BLANC-AICARD, D., DROUINEAU, G. - 1955 - Capacité de saturation en Ca des portegreffes de vigne et résistance à la chlorose calcaire. C.R. Acad. Sci., Paris 241 : p. 1614-1616.
- 5 - BLANC-AICARD, D. - 1955 - Etudes préliminaires sur l'adsorption radiculaire des cations. Annls Agron. 4 : 615-633.
- 6 - CHAUSSIDON, J. - 1963 - Rappel de quelques principes de physico-chimie appliqués à l'ensemble sol-solution-plante. Bull. Soc. fr. Physiol. vég. 9, 4, p. 220.
- 7 - ELGABALY, M.M., WICKLANDER, L. - 1962 - On the mechanism of anion uptake by plant roots. Soil Sci. 93 : 281-285.
- 8 - EPSTEIN, E. - 1956 - Mineral nutrition of plants : Mechanisms of uptake and transport. A. Rev. Physiol 7 : 1-24.
- 9 - FREJAT, A., ANSTETT, A., LEMAIRE, F. - 1967 - Capacité d'échange des racines. Annls.Agron. 10-1, 31-64.

- 10 - FRIED, M. et BROESHART, H. - 1967 - The soil plant system in relation to inorganic nutrition. Academic Press New-York.
- 11 - HAINNAUX, G. - 1966 - Etude des capacités d'échange en cations de système racinaire de quelques plantes. Rapport de Stage ORSTOM.
- 12 - HELMY, A.K., ELGABALY, M.M. - 1958 - Exchange capacity of plant root. 1. Factors affecting the titration value. *Plant and Soil* 10 (1) : 78-92.
- 13 - HEINTZE, S.G. - 1967 - Studies on cation exchange capacity of roots. *Plant and Soil* 13 : 365-383.
- 14 - JENNY, H., GROSSENBACHER, K. - 1963 - Root-soil boundary zones as seen in the electron microscope. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27 : 273-277.
- 15 - LATIES, G.G., - 1959 - Active transport of salt into plant tissue. *Ann. Rev. Pl. Physiol.* 10 : 87-112.
- 16 - LEFEBVRE-DROUET, E. - 1964 - *Ann. Agron.* 15-1.
- 17 - MABARET du BASTY, W. - 1963 - Thèse d'ingénieur Docteur Paris.
- 18 - RUELLAN, A., DELETANG, J. - 1967 - Les phénomènes d'échange de cation et d'anion dans les sols. Mémoire ORSTOM Paris.
- 19 - WIKLANDER, L., ELGABALY, M.M. - 1955 - Relative uptake of adsorbed mono and divalent cations by excised barley roots as influenced by the exchange capacity. *Soil Sci.* 89 : 91-93.

OUVRAGES GENERAUX

- 20 - G. BRUHAT et KASTLER - Thermodynamique. Masson et Cie - Paris.
- 21 - SOUCHAY, P. - 1964 - Chimie générale : Thermodynamique chimique. Masson et Cie - Paris.

## Note :

Dans le texte, l'astérisque jointe au numéro suivant un nom d'auteur indique que cet auteur est cité dans les travaux mentionnés au numéro correspondant dans la bibliographie.

---