André Turpin/ 23-11-2005

Des « clés de SOL » : progression expérimentale « Agro-Chimique ».

Vœu : qu'Agronomes et Chimistes jouent la même partition !

1/ ADSORPTION des CATIONS et des ANIONS
Introduction
- la rétention peut avoir lieu par adsorption, précipitation, organisation càd transformation en formes organiques par les êtres vivants ;
- l'adsorption peut être due à divers processus :
    - attraction électrostatique, le déplacement par un ion de charge de même signe est alors aisé ;
    - création de liaisons chimiques directes plus ou moins fortes : ioniques, covalentes, complexations ;
    - liaisons hydrogène, de Van der Waals, interactions hydrophobes.

NB : Les protocoles expérimentaux plus explicites des expériences suivantes ont été ou seront mis sur la conférence (si vous me le rappelez !) Tout est très simple.

1.1/ ***Expériences*** montrant l'existence d'une charge électrique sur divers matériaux.

Plonger deux charbons (récupérés d'une pile saline et reliés aux pôles + et – d'une pile de 4,5 volts) dans un échantillon de terre (d'un sol sous climat tempéré ou froid) brassé avec de l'eau de manière à obtenir une pâte. *NB : l'expérience est facilitée si on alcalinise légèrement (pH 8-9) car cela augmente la charge négative des adsorbants, comme on le verra par la suite.*
La terre se colle sur le charbon relié au pôle +.
La même expérience peut être réalisée avec deux constituants très importants du Système Adsorbant (SA) de la terre :
-l'un minéral : la bentonite ; c'est l'expérience la plus facile, il est inutile d'alcaliniser ;
- l'autre organique : un extrait de terre humifère obtenu avec de la soude ; cette expérience est délicate.

Qu'est la bentonite ? Ce corps est essentiellement constitué de montmorillonite qui est un silicate en feuillets très gonflant lorsqu'on le mouille. Les feuillets portent une charge électrique négative indépendante du pH. Des cations sont nécessaires pour assurer la neutralité électrique, ils se placent entre les feuillets et sont échangeables : la Capacité d'Echange de Cations (CEC) est élevée.
NB : on trouve un produit nommé « bentonite » qui ne gonfle pas lorsqu'on le mouille (chez ALDRICH), il ne convient pas.

Conclusion sur les expériences précédentes : la terre et les autres matériaux portent une charge résultante négative puisqu'ils se collent sur le charbon relié au pôle +.

Conséquence : Des cations sont nécessaires pour assurer la neutralité électrique. Ils sont adsorbés à la surface de ces matériaux. Ceux-ci possèdent donc un Système Adsorbant (**SA**)
–anciennement Complexe Argilo Humique (CAH) qui est ambigu, réducteur, inexact et qui devient obsolète. Voir le texte que j'ai mis sur la conférence-

1.2/ ***Expériences*** montrant diverses possibilités d'adsorption d'ions sur des **SA** porteurs d'une charge résultante négative.

Les cations : ils sont attirés donc adsorbés. Mais des mécanismes très différents sont possibles.

∗***Expérience*** montrant l'**échange** de cations adsorbés.

Apporter K^+ à une terre ou à une tourbe agricole non enrichie ou à une tourbe enrichie (type TKS2) rincée avec de l'eau distillée pour enlever l'engrais qui a servi à l'enrichir. Dans la solution K^+ disparaît et Ca^{2+} apparaît : il y était peu ou pas présent au préalable, car il était adsorbé. Il s'est échangé contre K^+. Ca^{2+} n'est donc pas adsorbé très énergiquement.

NB 1 : on choisit de montrer le déplacement de Ca^{2+} car c'est le cation majoritaire sur le SA de la plupart des terres sous climat tempéré ou froid.

NB 2 : On pourrait de même déplacer (plus ou moins complètement) K^+ par Ca^{2+} par exemple à condition d'avoir au préalable presque saturé le SA avec K^+ pour qu'il soit le cation majoritaire adsorbé comme l'était Ca^{2+} dans l'expérience précédente. Une difficulté existe : la défloculation de la terre quand on fait percoler de l'eau distillée pour enlever KCl en solution et ne laisser que K^+ adsorbé ; la filtration peut devenir presque impossible .L'expérience avec une tourbe souffre beaucoup moins de cet inconvénient mais n' est pas immédiate.

Remarque : la disparition de K^+ est nette avec une terre « argileuse » dans laquelle les silicates en feuillets sont bien représentés

Conclusion : Ces cations sont (au moins en partie) **échangeables**, ils occupent une partie de la Capacité d'Echange de Cations (**CEC**) de la terre. Les résines adoucisseuses sont un exemple simple de produit possédant une CEC : elles échangent les ions Na^+ qui assurent leur neutralité électrique contre une charge égale de cations présents dans l'eau. On les régénère par percolation d'une solution de NaCl car la réaction d'adsorption est inversible.

∗***Expérience*** montrant l'adsorption de cations **non échangeables**.

On ajoute une solution de rouge de méthyle sous forme acide à un échantillon de terre (sous forme acide le rouge de méthyle est chargé positivement et on le note RM^+). Ce cation est adsorbé si énergiquement qu'il s'adsorbe même dans les terres où existe une concentration importante de cations de charge supérieure en solution, par exemple Al^{3+} dans les terres très acides et Ca^{2+} dans la plupart des autres terres ! On peut le montrer en ajoutant une solution même concentrée de sels de ces cations à la terre ayant adsorbé RM^+. NB : ne pas ajouter Al^{3+} à une terre basique en particulier calcaire car ce cation a une acidité incompatible avec ce milieu.

Conclusion : RM^+ n'est **pas échangeable**. Les sites sur lesquels il est adsorbé sont **BLOQUES**. Son adsorption n'est pas due à une simple attraction électrostatique mais à l'établissement de liaisons chimiques directes fortes avec des atomes des adsorbants.

Les anions :

∗NO_3^- ; Cl^- ne sont pas adsorbés sur le Système Adsorbant (**SA**) porteur d'une charge résultante négative des sols sous climat tempéré ou froid car ils ne peuvent l'être que par attraction électrostatique (ces anions ne peuvent établir d'autres liaisons). C'est aussi le cas de l'anion de couleur jaune que donne le rouge de méthyle en milieu basique (noté RM^-).

Expérience montrant la désorption de RM^-**.**

On ajoute suffisamment de solution de soude à la terre qui a adsorbé RM^+ pour obtenir RM^- jaune. Il est repoussé par le SA et se désorbe.

Remarque : les deux expériences successives utilisant RM^+ puis RM^- montrent que le SA de la terre utilisée porte une charge résultante négative puisqu'il retient RM^+ et rejette RM^-.

∗Les anions phosphoriques (et d'autres anions) sont adsorbés, malgré la charge résultante de même signe du **SA,** car ils établissent des liaisons chimiques directes suffisamment fortes pour vaincre la répulsion électrostatique, avec des atomes superficiels du **SA**. En ce qui concerne les anions phosphoriques, ces atomes sont essentiellement le fer et l'aluminium.

Expérience montrant l'adsorption d'un anion qui établit lui aussi des liaisons analogues.
On utilise un anion coloré par commodité ; c'est le rouge d'alizarine (autres noms : alizarine sulfonate de sodium ; alizarine S , ou Red-S ; colour index CI 58005.
NB : la rétention de ce colorant n'est pas due à sa précipitation avec les cations présents dans la solution du sol comme on peut le vérifier en le mettant en présence de solutions de ces cations.

RECAPITULATION

Sous climat tempéré ou froid : le **SA** porte une charge résultante négative

Les CATIONS	Les ANIONS
Tous sont attirés	Tous sont repoussés
Donc tous sont adsorbés	Néanmoins certains s'adsorbent !
Cette adsorption est plus ou moins énergique	Ce sont ceux qui établissent des liaisons chimiques directes fortes avec des atomes superficiels des adsorbants.

énergie d'adsorption →

faible.	très forte.
Les cations sont échangeables	Les cations ne sont pas échangeables car ils ont établi des liaisons chimiques directes fortes avec des atomes superficiels des adsorbants

NB : Un ion qui n'est pas échangeable peut néanmoins être déplacé notamment par un ion de charge de même signe. Il en est ainsi lorsque celui-ci établit des liaisons chimiques directes de force comparable avec les mêmes atomes superficiels des adsorbants. Voir aussi en 2.3.b la LIBERATION de sites BLOQUES par un cation.

2/ INFLUENCE DU pH SUR L'ADSORPTION

2.1/ ***Expériences*** montrant l'augmentation de la quantité de Ca^{2+} adsorbé quand le pH augmente. *NB : il est inutile de filtrer.*
Prendre une cuillerée à soupe de tourbe acide ou de terre humifère acide ou de tourbe TKS2 lavée avec de l'eau distillée pour enlever l'engrais qui a servi à l'enrichir.

- ***Expérience*** 1/ Ajouter environ 5 mL de solution saturée de plâtre (qui est constitué essentiellement de $CaSO_4$). Le pH n'est pas augmenté car l'anion SO_4^{2-} a une basicité négligeable. Brasser. Plonger une bandelette « dureté » : présence de Ca^{2+} dans la solution.

Augmenter le pH en ajoutant une solution de NH_3 jusqu'à odeur décelable. Brasser. Une bandelette « dureté » montre qu'il n'y a plus de Ca^{2+} dans la solution : il a été adsorbé.

- ***Expérience*** 2/ Brasser les mêmes matériaux avec une solution de $Ca(OH)_2$ (1 volume de solution saturée de chaux (qui est l'eau de chaux) + 4 volumes d'eau).Le pH augmente. La bandelette « dureté » ne décèle pas de Ca^{2+} dans la solution.

<u>Conclusion</u> : Quand le pH augmente, la capacité d'adsorption de cations augmente, en particulier la Capacité d'Echange de Cations (**CEC**) croit.

2.2/ Quelques causes : a/Arrachement de H acides liés par covalence. Ils sont arrachés à l'état de H^+ donc il y a **CREATION** de sites chargés négativement. Pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble, ils adsorbent des cations pouvant être échangeables :

$$X-H \quad + \quad HO^- \rightarrow X^- \quad + \quad H_2O$$ (X représente l'adsorbant)

Pas de cation adsorbé — nécessité d'une charge cationique compensatrice

b/ Précipitation, à l'état de $Al(OH)_3$, de Al^{3+} unis par liaisons chimiques directes fortes à des sites négatifs de la matière organique donc non échangeables : ils **BLOQUENT** ces sites (dans l'expérience décrite précédemment, nous avons vu que RM^+ bloque lui aussi des sites).Ceux-ci sont **LIBERES** par l'action de la base.

$$\begin{matrix} X^- \\ X^- \\ X^- \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\!-\!\!\!\diagup Al^{3+} + 3HO^- \longrightarrow \begin{matrix} X^- \\ X^- \\ X^- \end{matrix} + Al(OH)_3\downarrow$$

Sites BLOQUES — sites LIBERES qui adsorbent des cations pouvant être échangeables

3/ ACIDITE et BASICITE

3.1/ Contrairement au contresens très répandu, générateur d'absurdités :
TOUS les CATIONS ont la fonction ACIDE. Un cation en solution aqueuse est susceptible de chasser H^+ d'une molécule H_2O qui l'entoure (et qui se retrouve transformée en HO^- lié au cation).

Schématiquement :

H_2O complexe les cations : $Cation^{y+} \leftarrow \dashv \overline{O}^{2\delta-} - H^{\delta+}$ la polarisation de la liaison covalente
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H^{\delta+}$

O-H est augmentée par la charge du cation y+. $H^{\delta+}$ est repoussé et peut se détacher à l'état de H^+ (à condition qu'une base puisse l'accueillir).

Certains cations ont une acidité négligeable (Ex. Na^+ ; K^+ ; Mg^{2+} ; Ca^{2+}). Mais ce ne sont PAS des bases car ils repoussent H^+ au lieu de l'accepter, qui est la caractéristique des bases
-Un homme impuissant n'est PAS une femme !-
D'autres ont une acidité assez forte (Fe^{3+}) ou notable (Al^{3+}).

Expérience

Prendre des solutions de Fe^{3+} et de Al^{3+}.

Ajouter $CaCO_3$ à un échantillon de ces solutions. On observe une effervescence qui est due au dégagement de CO_2 issu de la réaction :

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Cela prouve l'acidité des solutions de Fe^{3+} et de Al^{3+}.

Ajouter, à un autre échantillon de ces solutions, du sirop de menthe vert qui joue le rôle d'indicateur coloré (il ne jaunit qu'à pH inférieur à 2 environ).Il ne jaunit qu'avec Fe^{3+}.

Conclusion : Fe^{3+} a une acidité assez forte (elle est proche de la première acidité de H_3PO_4 et de la deuxième de H_2SO_4) tandis que Al^{3+} a une acidité notable (elle est comparable à celle de l'acide éthanoïque- anciennement : acétique-).

3.2/ Rectifions l'erreur symétrique :

TOUS les ANIONS ont la fonction BASE. En solution aqueuse ils sont susceptibles d'accepter H^+ qui est donné par un acide.

Certains ont une basicité négligeable (Ex.NO_3^- ; Cl^- ; SO_4^{2-}).

D'autres ont une basicité plus ou moins forte (Ex. HO^- ; PO_4^{3-} ; CO_3^{2-} par ordre de basicité décroissante).

Remarque : PO_4^{3-} a une basicité trop forte pour pouvoir exister en solution dans les milieux vivants. Ce sont HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$ qui existent.

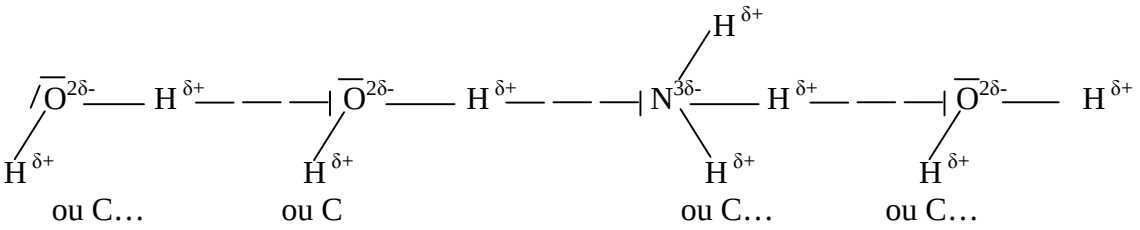
4/ LIAISON HYDROGENE

4.1/ ***Expérience***

Approcher une tige de matière plastique frottée avec du tissu (ex : tube de PVC frotté avec un tissu en coton) d'un mince filet d'eau. Si le temps est sec, le filet d'eau est fortement attiré par le PVC.

Explication : la molécule H_2O est polaire (O est négatif et H est positif) et ces dipôles sont associés par liaisons hydrogène. Le PVC, qui est chargé négativement après avoir été frotté sur le tissu, attire ces dipôles associés (un peu comme un aimant attire d'autres aimants).

Dans la figure suivante une molécule NH_3 a été insérée pour montrer qu'elle s'associe aux H_2O, elle aussi par liaisons hydrogène. Cela explique la très grande solubilité de NH_3.



En remplaçant un H par une chaîne carbonée on représente des alcools ou des amines dont on comprend la solubilité mutuelle et la solubilité dans l'eau, à condition, dans ce dernier cas, que la chaîne carbonée n'excède pas 4 C environ.

4.2/ ***Expérience***

Montrer qu'un morceau de glace flotte sur l'eau. La cause est l'existence de liaisons hydrogène qui associent les molécules H_2O en réseau lâche délimitant des cavités vides dans la glace. Lors de la fusion, à 0°C, des liaisons hydrogène se rompent, provocant

l'effondrement du réseau cristallin donc détruisant des cavités ce qui rend le milieu plus compact.

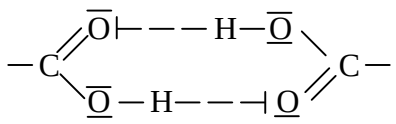
NB : en réalité des cavités subsistent après la fusion ; elles disparaissent peu à peu à mesure que la température s'élève. C'est ce qui explique que la densité de l'eau est maximale à 4°C.

4.3/ ***Expérience***

Le savon est soluble dans l'eau à cause des fortes liaisons hydrogène que l'extrémité négative CO_2^- de ses ~~mol~~écules établit avec les molécules H_2O et de la répulsion mutuelle de ces groupes négatifs qui, en conséquence, se dispersent dans la solution.

Si on acidifie la solution, elle se trouble. En effet :

- le groupe —CO_2H que l'on obtient établit des liaisons hydrogène moins fortes avec H_2O ce qui diminue la solubilité ;
- il n'existe plus de répulsion entre les molécules de savon, elles s'associent 2 à 2 par liaisons hydrogène



4.4/ ***Expérience*** avec une solution basique d'humus

Elle est analogue. Après acidification on voit floculer la fraction conventionnellement nommée « acides humiques » (tandis que la fraction conventionnellement nommée « acides fulviques » reste en solution).

Remarque : la floculation d'une solution de savon ou d'humus lorsqu'on ajoute Ca^{2+} est due à l'association de groupes —— CO_2^- avec Ca^{2+}. Cela annule leur répulsion mutuelle donc permet le rapprochement des molécules qui peuvent engager de nombreuses liaisons entre elles : liaisons hydrogène, de Van der Waals, interactions hydrophobes. La dureté de l'eau correspond à la quantité de savon floculée par les ions contenus dans un litre d'eau. Les ions responsables sont essentiellement Ca^{2+} et Mg^{2+}.