

# Mesure cryoscopique du potentiel de l'eau dans un sol

Sylvain CHARPENTIER (\*)

## RÉSUMÉ

Les possibilités de mesure du potentiel de l'eau par cryoscopie sont connues depuis longtemps, mais encore peu utilisées. Ce travail propose un montage simple qui permet de mesurer la température de congélation de l'eau dans un échantillon de sol. La gamme de mesure accessible du potentiel de l'eau va de  $-1 \text{ J/kg}$  ( $pF = 1$ ) à  $-10000 \text{ J/kg}$  ( $pF = 5$ ). Une application est donnée à titre d'exemple. Elle interprète les mesures obtenues sur différents échantillons d'un même sol soumis à plusieurs contraintes d'origine osmotique et pneumatique. Elle met en évidence que la sensibilité de la mesure est directement liée à la quantité d'eau présente dans l'échantillon et limite l'utilisation du montage proposé aux milieux dont la teneur en eau est supérieure à 5 g d'eau pour 100 g de solide.

**MOTS-CLÉS :** potentiel hydrique - méthode de mesure - cryoscopie.

## CRYOSCOPIC DETERMINATION OF SOIL WATER POTENTIAL

*Determinations of water potential were performed on a clayey soil submitted to different osmotic and mechanical stresses. The methodology used the measurement of freezing point of water (Fig. 2) with a simple equipment (Fig. 1). The data obtained (Tab. 1) were compared to values calculated by adding up theoretical values of osmotic and pneumatic potentials (Fig. 3). The method has a large range of measurement (from  $-1 \text{ J/kg}$  ( $pF = 1$ ) to  $-10000 \text{ J/kg}$  ( $pF = 5$ ), but seems to be sensitive in samples with water content higher than 5 g of water for 100 g of solid.*

**KEY-WORDS :** water potential - freezing point depression.

## INTRODUCTION

Dès 1935, SCHOFIELD (MILLER, 1980) avait avancé la possibilité de calculer l'enthalpie libre de l'eau dans un échantillon de sol en mesurant l'abaissement de son point de congélation. Cette proposition, rapidement appliquée entre autres par ALEXANDER *et al.* (1936) et SCHOFIELD et BOTELHO DA COSTA (1938), fut ensuite rarement utilisée, essentiellement pour des problèmes de répétitivité et de lourdeur au niveau de la mise en œuvre de la mesure.

Beaucoup plus tard, reprenant une technique de mesure du potentiel osmotique de l'eau dans les végétaux, HANSEN et WEBER (1974) ont à nouveau testé avec succès cette méthode sur des sols salés à des teneurs en eau supérieures à 25%. L'approche théorique des phénomènes de congélation de l'eau dans un sol était toutefois restée un sujet d'étude des spécialistes des cryosols (ANDERSON et TICE, 1973 ; LOCH, 1978 ;

(\*) Laboratoire de Physique des Sols et des Substrats - E.N.I.T.H.P., 2, rue Le Nôtre, 49045 Angers Cedex 01.

MILLER, 1980). La mise au point de petits thermocouples et de thermistances performantes permet une mise en place dans l'échantillon sans perturbation importante de ce dernier et une mesure sur un volume suffisamment réduit pour avoir un abaissement rapide de la température.

## I. ASPECTS THÉORIQUES

L'interprétation thermodynamique de l'abaissement du point de congélation et sa relation avec le potentiel de l'eau peuvent être obtenues en considérant les relations d'équilibre propres à deux situations :

- un équilibre eau pure - glace à la température  $T_0$  et où les potentiels chimiques du constituant eau sont identiques dans chaque phase ;
- un équilibre eau (d'une solution non libre) - glace à la température  $T$  qui définit la température de changement de phase du constituant eau dans le milieu étudié.

Le développement des différentes étapes de ces calculs peut être retrouvé dans KASTLER (in BRUHAT, 1968) et BOURRIÉ et PEDRO (1979).

La relation obtenue entre  $\Phi_i$  et la température  $T$  de congélation de l'eau dans l'échantillon est la suivante :

$$\Phi_i = (T - T_0) \cdot L_F / T_0 \quad (1)$$

où  $L_F$  représente la chaleur latente molaire de fusion de la glace.

Cette relation est analogue à celle donnée par SCHOFIELD et BOTELHO DA COSTA (1938) :

$$H = (L_j/T \cdot g)t \text{ avec } \Phi_i = -g \cdot H \quad (2)$$

où, en conservant les notations et les unités de l'auteur,  $L_j$  représente la chaleur latente et  $t$  l'abaissement du point de congélation.

Avec  $L_F = 334,5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ , la relation, (1) devient

$$\Phi_i = 1224,6 \cdot \Delta T \quad (3)$$

## II. APPAREILLAGE ET MESURE

L'appareillage utilisé est constitué de deux parties :

- Le système de mesure de la température d'une unité cryoscopique KNAUER 2400. C'est une thermistance intégrée dans un pont de Wheatstone muni d'un amplificateur de courant continu couplé à une sortie 0-100 mV. Cette dernière est reliée à un enregistreur. La résolution obtenue est de 1 mK dans la gamme de mesure la plus sensible. En début de manipulation, le thermomètre ainsi constitué est étalonné avec des solutions salines dont le point de congélation est connu.

- Une cellule de refroidissement extrêmement simplifiée (voir figure 1) puisqu'elle est constituée d'un glaçon cylindrique ( $\varnothing$  6 cm) préparé au congélateur à  $-18^\circ\text{C}$  et dans lequel un trou de 1,5 cm de diamètre est aménagé. Le tout est inséré dans un matériau isolant.

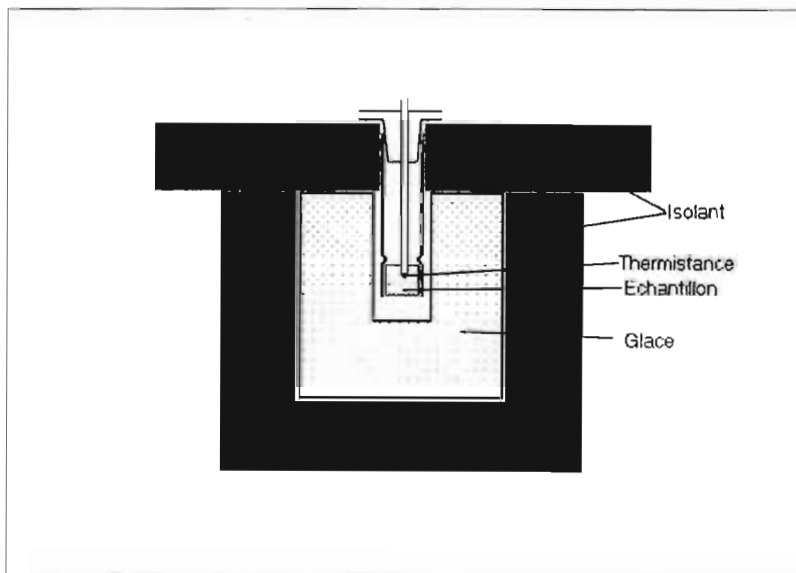


Figure 1 : Cellule de mesure  
*Measurement equipment*

Une petite quantité de sol (environ 1 cm<sup>3</sup>) est prélevée "à l'emporte-pièce" sur l'échantillon à analyser avec un tube de verre ( $\varnothing$  1 cm) emmanché sur la tête de mesure. La thermistance se trouve ainsi placée au centre du matériau testé. Le tube est ensuite plongé dans le trou cylindrique en évitant tout contact avec le glaçon.

La mesure peut alors commencer et l'on observe que la température du sol décroît doucement (branche AB de la figure 2). Si l'abaissement de température est suffisamment lent, l'eau de l'échantillon peut être amenée en surfusion à une température largement inférieure à celle du point de congélation (point B). Lorsque cet état est supposé atteint, la cristallisation est provoquée manuellement au moyen d'un vibreur relié à une aiguille qui va frapper l'échantillon, ou plus simplement en mettant en contact celui-ci avec la glace.

L'eau présente dans l'échantillon commence immédiatement à geler (trajet B-C), puis la température de l'ensemble sol-glace se stabilise à la température de solidification de l'eau dans l'échantillon (trajet C-D) avant de se refroidir lentement (trajet D-E) lorsque cette dernière est terminée.

Pour quelques mesures, la cristallisation peut être spontanée car les sites de germination sont nombreux dans un échantillon. Mais si l'abaissement de température est suffisant, la lecture du plateau de congélation reste correcte.

La lecture de la température T au point de congélation (plateau C-D) permet d'obtenir  $\Delta T$  et d'en déduire  $\Phi_i$  à partir de la relation (3).

Si on admet que l'intervalle des abaissements de température mesurables avec le matériel décrit ci-dessus va de  $-0,001$  (résolution du thermomètre) à  $-5^\circ\text{C}$  (limite imposée par la cellule de refroidissement), les valeurs de potentiel accessibles iront de  $-1,2 \text{ J.kg}^{-1}$  ( $pF = 1,09$ ) à  $-6100 \text{ J.kg}^{-1}$  ( $pF = 4,7$ ).

Ce domaine de mesure présente l'intérêt de combler une zone de valeurs mal couverte par les deux autres techniques de mesure directe du potentiel de l'eau ou de l'une de ses composantes que sont :

- la tensiométrie, limitée théoriquement par l'entrée en ébullition de l'eau dans le tensiomètre à 23,8 millibars (soit  $-98 \text{ J.k}^{-1}$  ou  $\text{pF} = 2,9$ ) à  $20^\circ\text{C}$  et souvent plus tôt par des problèmes d'entrée d'air à travers la céramique ou d'imperfection du dégazage de la solution interne ;

- la psychrométrie, peu précise pour les valeurs supérieures à  $-1000 \text{ J.kg}^{-1}$  (inférieures à  $\text{pF} = 4$ ).

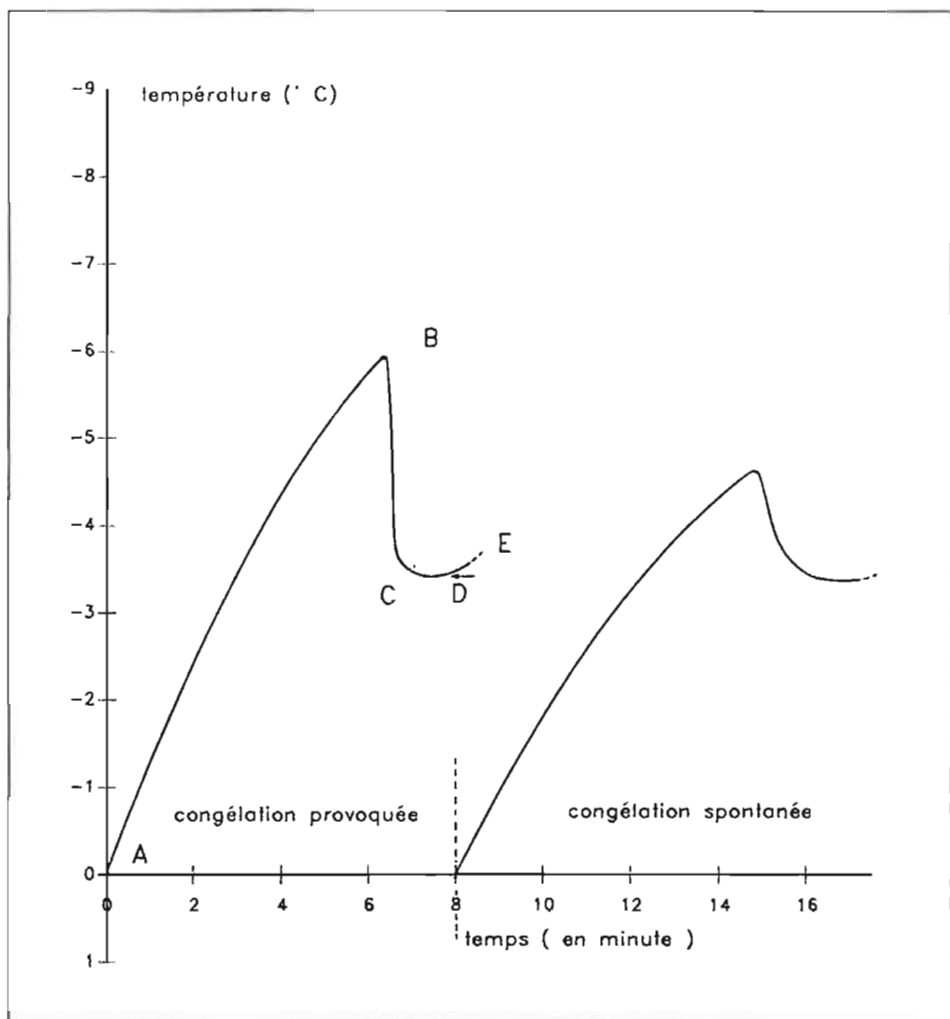


Figure 2 : Enregistrement de mesures cryoscopiques  
*Freezing point recording*

La valeur du potentiel mesurée par cryoscopie est celle du potentiel total de l'eau liée à une petite quantité de sol testée à la température T mesurée. Contrairement à la tensiométrie et à la psychrométrie qui autorisent des mesures sur le matériau en place, le sol est dans ce cas déplacé de son contexte et la mesure est destructive. Si l'échantillon testé est censé représenter un sol dans un milieu tempéré, la température de mesure est largement inférieure à la température ambiante du sol en place. Or, l'état des relations entre les phases liquide et solide (propriétés aux interfaces) varie certainement lorsque l'on passe de la température du sol dans son contexte initial à la température au point de mesure. L'augmentation de volume due à la formation de glace dans l'échantillon et la contrainte mécanique qu'elle impose au moment de la mesure peuvent aussi constituer une source de perturbation. Les conséquences de ces deux constatations restent actuellement difficiles à estimer.

### III. EXEMPLE D'APPLICATION

Une expérimentation faisant varier deux composantes du potentiel de l'eau a été effectuée sur un échantillon de sol provenant de l'horizon superficiel d'un profil situé dans le polder de Moézé-Brouage (AZIB, 1986). Cet horizon possède 52% d'argile, 45% de limon et le sol se classerait parmi les sols salins. Les agrégats, de dimensions comprises entre 1 et 2 mm du sol séché et broyé, ont été mis en équilibre par submersion pendant 7 jours avec quatre solutions différentes :

CaCl<sub>2</sub> 0,033 M et 0,33 M ;

NaCl 0,05 M et 0,5 M.

Les agrégats traités par chacune de ces quatre solutions ont ensuite subi une mise sous contrainte pneumatique (appareil de Richards) à trois valeurs différentes d'application de la surpression par rapport à la pression atmosphérique : 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> et 10<sup>6</sup> Pascals.

Cinq échantillons ont été préparés pour chacun des douze traitements (quatre solutions et trois valeurs de contrainte pneumatique).

Classiquement, on peut relier la composante pneumatique du potentiel de l'eau à la pression appliquée par la relation :

$$P = -\rho_w \cdot \Phi_w \quad (4)$$

qui, en prenant  $\rho_w \approx 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  devient

$$\Phi_w = -10^{-3} \cdot \Delta P \quad (5)$$

Une contrainte pneumatique  $\Delta P$  appliquée sur un sol en équilibre avec une solution de potentiel osmotique  $\Phi_0$  correspondent donc théoriquement à un potentiel total de l'eau de :

$$\Phi_t = \Phi_0 - 10^{-3} \cdot \Delta P \quad (6)$$

### IV. RÉSULTATS, DISCUSSION

Les valeurs de  $\Phi_0$  ont été obtenues par mesure du potentiel osmotique sur les solutions au bout de 7 jours de mise en équilibre avec le sol (tableau I).

Solutions	Potentiel mesuré de la solution (J/kg)	Potentiel cryoscopique mesuré dans le sol après traitement pneumatique à (Pa)					
		10 <sup>4</sup>		10 <sup>5</sup>		10 <sup>6</sup>	
		valeur	E.T.	valeur	E.T.	valeur	E.T.
NaCl 0,05	- 225	- 280	5	- 400	26	- 1610	122
CaCl <sub>2</sub> 0,033	- 215	- 270	8	- 380	31	- 1520	134
NaCl 0,5	- 2095	- 2150	79	- 2300	84	- 3200	199
CaC <sub>2</sub> 0,33	- 2070	- 2100	61	- 2250	95	- 3200	233

Tableau I : Potentiel de l'eau (en J.kg<sup>-1</sup>) mesuré par cryoscopie sur les solutions et sur les échantillons de sol

*Water potential (in J.kg<sup>-1</sup>) measured by freezing point depression method on solutions and soil sample*

Les moyennes des valeurs mesurées par cryoscopie du potentiel de l'eau pour chaque traitement figurent dans le tableau I où elles sont accompagnées de l'écart type observé. Les écarts types sur les mesures sont inférieurs à 5% pour les fortes teneurs en eau et atteignent 10% pour les faibles teneurs en eau. Le fait que ce critère de qualité s'altère lorsque la teneur en eau diminue met en avant comme première hypothèse le rétrécissement du plateau de congélation pour les échantillons à faible teneur en eau.

Les fonctions  $\Phi_i - \Phi_o = f(\Phi_w)$  sont reportées sur la figure 3. Elles représentent les variations de la différence des potentiels de l'eau mesurés dans l'échantillon et dans la solution externe en fonction du potentiel pneumatique appliqué. Si elle augmente en valeur absolue avec le potentiel pneumatique, elle diminue relativement au potentiel total de 20% pour - 10 J/kg à moins de 5% pour - 1000 J/kg. Cette représentation de l'écart à la théorie (droite de pente 1) formulée par l'équation (6) met en évidence la mauvaise représentativité du potentiel osmotique de la solution externe comme potentiel osmotique de l'eau interne à l'échantillon après traitement. Outre l'hypothèse d'un temps d'équilibre insuffisant pour homogénéiser les solutions entre l'extérieur et l'intérieur, des phénomènes de ségrégation de soluté existent lorsque l'on met une solution saline en mouvement dans un échantillon riche en smectite. Ils ont été mis en évidence par KEMPER (1960) sur des solutions de NaCl traversant des massifs de bentonite sodique. Les variations de concentration entre les solutions amont et aval du gradient de pression allaient de 30% pour une solution 0,01N à 3% pour une solution normale. L'existence de ce phénomène a toujours remis en cause l'utilisation des solutions extraites sous pression pour appréhender le potentiel osmotique de la solution du sol.

Dans la mesure où les autres composantes du potentiel de l'eau sont connues, cette méthode de mesure cryoscopique du potentiel total de l'eau devrait permettre une meilleure approche du potentiel osmotique dans les milieux riches en smectites.

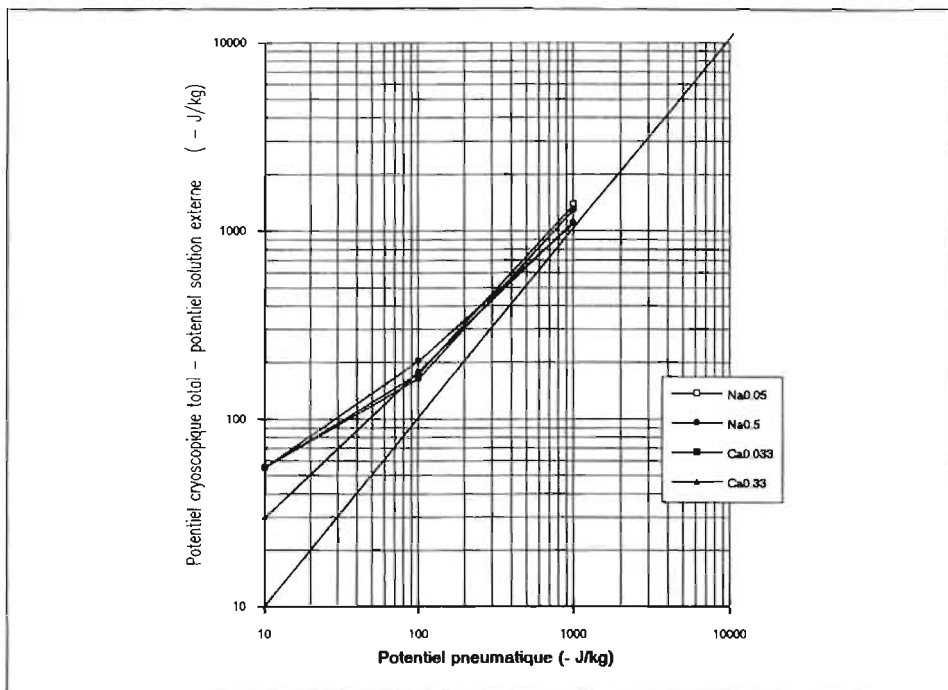


Figure 3 : Valeurs expérimentales de  $\Phi_t - \Phi_o = f(\Phi_w)$   
 Experimental values of  $\Phi_t - \Phi_o$  versus  $\Phi_w$

## CONCLUSION

Malgré quelques imperfections et des références en nombre limité, cette méthode semble intéressante à développer. L'investissement est limité, la mise en place est simple et la mesure rapide. Quelques minutes sont suffisantes pour obtenir une mesure du potentiel total de l'eau dans un échantillon de sol. Déjà utilisée en sols salés (HANSEN et WEBER, 1974), cette technique semble tout à fait applicable à des milieux plus dilués pour des teneurs en eau appréciables. Avec le matériel décrit ci-dessus, un début de pratique nous ferait situer cette limite d'humidité vers 0,1 g d'eau pour 1 cm<sup>3</sup> d'échantillon.

Les résultats de mesures (en cours) réalisées sur des matériaux pauvres en argiles de type smectite et moins sensibles aux phénomènes de ségrégation devront valider ultérieurement cette méthode.

Reçu pour publication : Juin 1991

Accepté pour publication : Avril 1992

## BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDER L.T., SHAW T.M. & MUCKENHIRN R.J., 1936. – Detection of freezing point by dielectric measurements. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 113-119.
- ANDERSON D.M. & TICE A.R., 1973. – The unfrozen interfacial phase in frozen soil water system. In : *Physical aspects of soil water and salts in ecosystems*, Hadas A., Swartzendruber D., Rijtema P.E., Fuchs M. & Yaron B. (eds), Springer-Verlag, Berlin, 460 p.
- AZIB M., 1986. – Contribution à l'étude des conséquences de la dynamique des cations libres et échangeables sur la structure des sols argileux salés du polder de Moézé-Brouage (Charentes-Maritimes). Mémoire de D.E.A., Paris VI.
- BOURRIÉ G. et PEDRO G., 1979. – La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques. *Science du Sol*, 4, 313-322.
- HANSEN D.J. & WEBER D.J., 1974. – Determining osmotic potential by measuring freezing points of saline water and soils in the field. *Soil Science*, 117 (4), 191-193.
- KASTLER A., 1968. – Thermodynamique. *Cours de physique générale*. Bruhat G., éditeur. Masson, Paris, 887 p.
- KEMPER W.D., 1960. – Water and ion movement in thin films as influenced by the electrostatic charge and diffuse layer of cations associated with clay mineral surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 24, 10-16.
- LOCH J.P.G., 1978. – Thermodynamics equilibrium between ice and water in porous media. *Soil Science*, 126, 77-80.
- MILLER R.D., 1980. – Freezing phenomena in soils. In : *Applications of soil physics*. Hillel D. (ed.), Academic Press, New York.
- SCHOFIELD R.K. & BOTELHO DA COSTA J.V., 1938. – The measurement of pF in soil by freezing point. *J. Agric. Sci.*, 28, 643-653.