



Laboratoire interdisciplinaire des  
Environnement continentaux

**Double Couche Électrique,  
Force Interparticulaires  
et Stabilité Colloïdale**

**Elise Rotureau**  
**[elise.rotureau@univ-lorraine.fr](mailto:elise.rotureau@univ-lorraine.fr)**

# Plan du cours

## **I. Double couche électrique (DCE)**

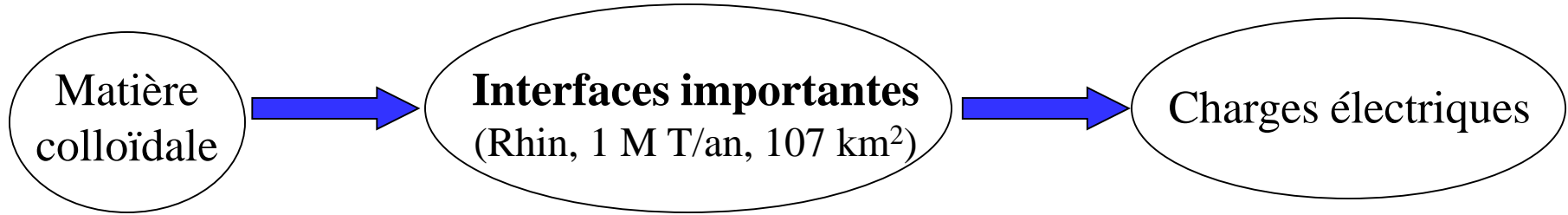
- a. Introduction
- b. La DCE: un compromis entre énergie et entropie
- c. Le modèle de Stern
- d. Le modèle Triple Couche
- e. Mesures des paramètres de Double Couche

## **II. Électrocinétique**

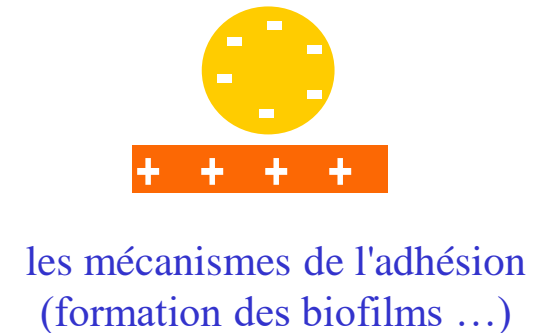
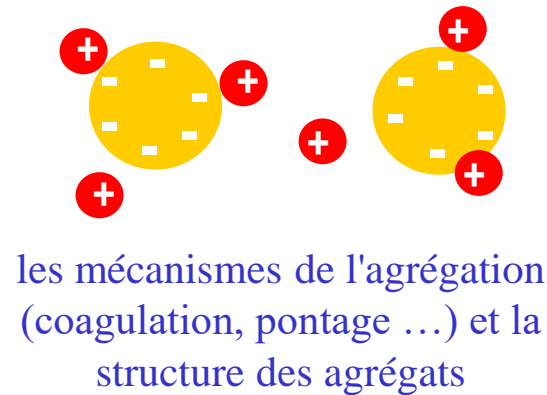
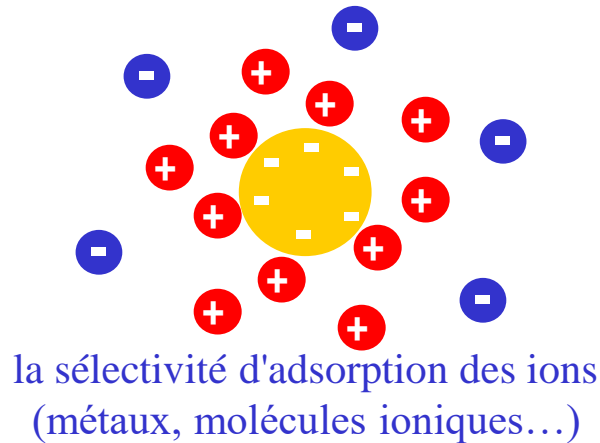
- a. Introduction
- b. Phénomènes électrocinétiques
- c. Electroosmose
- d. Potentiel d'écoulement / Courant d'écoulement
- e. Électrophorèse
- f. Interprétation

# Double Couche Électrique (DCE)

## a. Généralités, définitions

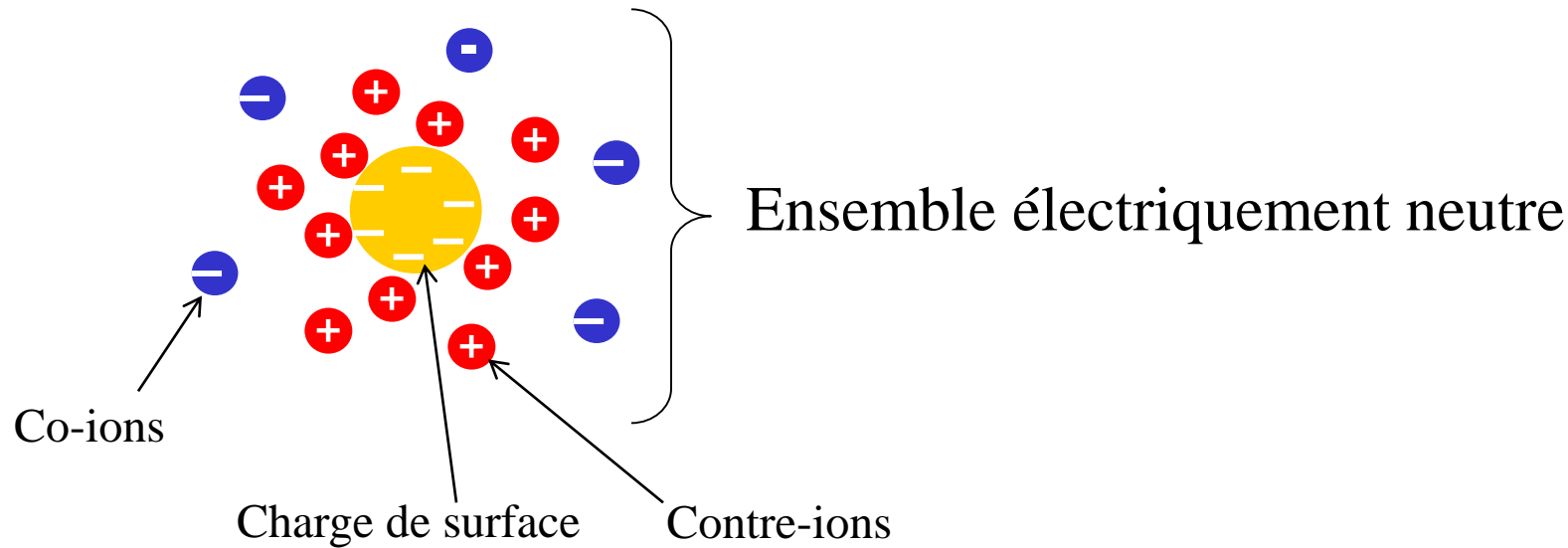


La charge électrique détermine ...



Comprendre la structure des interfaces chargées colloïdes/milieu aqueux

## a. Généralités, définitions



Mais alors ...

Pourquoi un colloïde chargé migre-t-il sous l'action d'un champ électrique ?

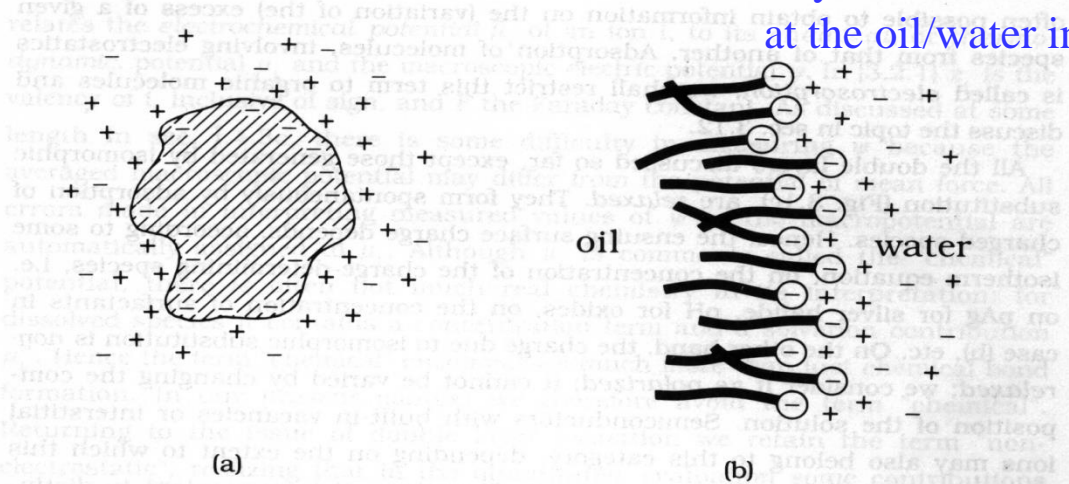
Comment deux colloïdes chargés peuvent-ils se repousser ou s'attirer ?

Pourquoi la viscosité d'une dispersion colloïdale (stable) est-elle influencée par la charge des colloïdes ?

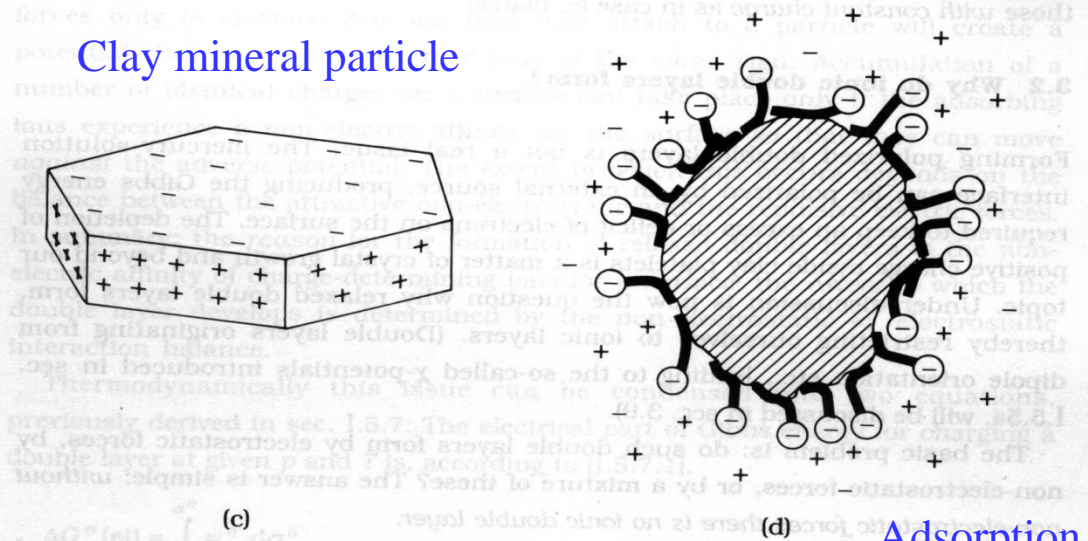
**La clef:** comprendre le mode de compensation de la charge d'un colloïde dans son proche environnement : **concept de double couche électrique**

a. Généralités, définitions

Solid particle      Ionized monolayer of anionic surfactant adsorbed  
at the oil/water interface



Clay mineral particle



Adsorption of anionic surfactant  
onto a hydrophobic surface

## b. Origines de la charge superficielle d'un colloïde

Adsorption/désorption d'ions appelés potentiel-déterminants (ou parfois charge-déterminants)

Ex:  $\text{Ag}^+$  /  $\text{I}^-$  pour les particules colloïdales  $\text{AgI}$

Dissociation/association de groupes de surface

Ex: les oxides

Adsorption de molécules chargées

Ex: tensio-actifs anioniques/cationiques

Substitution isomorphique

Ex: les argiles (remplacement dans les feuillets de cations de valence  $z$  par d'autres cations de valence  $z-1$ )

Adsorption spécifique d'ions

Ex:  $\text{Cl}^-$  /  $\text{I}^-$  /  $\text{F}^-$  /  $\text{Br}^-$  sur des gouttelettes de  $\text{Hg}$ .

Notion “potentiel de surface” : illustration avec le cas des particules  $\text{AgI}$

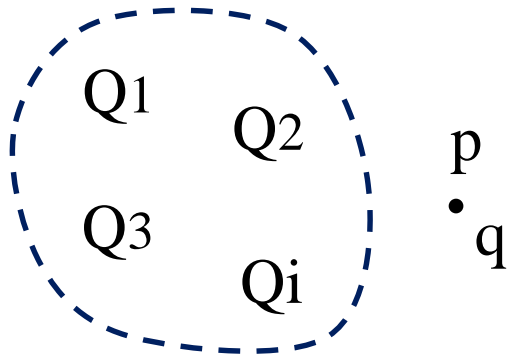
Notion “charge de surface” : illustration avec le cas des oxides

Notion “point de charge nulle”

# Rappel

## Potentiel électrique

Grandeur physique qui permet de décrire l'état électrique dans un point (p) de l'espace



Le potentiel électrique, généré par un ensemble de charges  $Q$  à un point (p) correspond à l'énergie potentielle électrique d'interaction  $U_e$

$$U_e = U_1 + U_2 = \sum U_i$$

partagée par les charges  $Q_i$

avec une charge  $q$  située au point p divisé par la charge  $q$

$$V = U_e / q$$

## Champ électrique

La présence de charges modifie les propriétés de l'espace, se traduit par l'existence d'un champ vectoriel électrique  $\vec{E}$

Toute charge crée dans l'espace qui l'entoure un champ électrique  $\vec{E}$

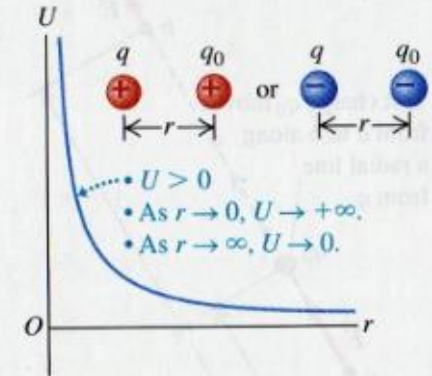
Toute charge  $q$  placée dans un champ électrique subit une force  $\vec{F} = q\vec{E}$

## Force de coulomb

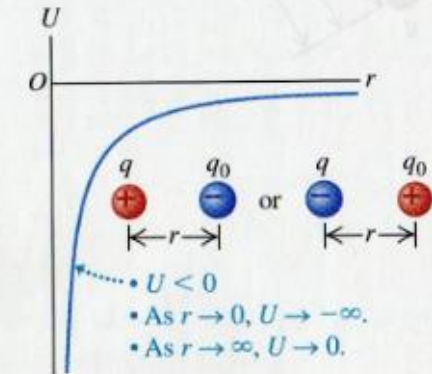
Force d'attraction entre deux charges électriquement chargées  $\|\vec{F}\| = \frac{kq_1q_2}{r^2}$

**23.7** Graphs of the potential energy  $U$  of two point charges  $q$  and  $q_0$  versus their separation  $r$ .

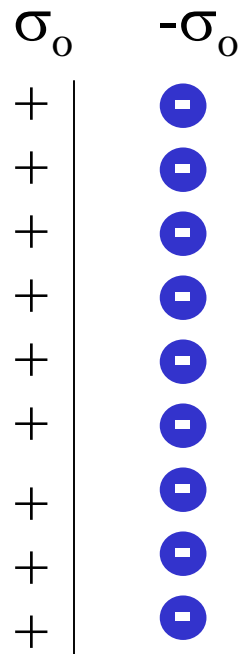
(a)  $q$  and  $q_0$  have the same sign.



(b)  $q$  and  $q_0$  have opposite signs.

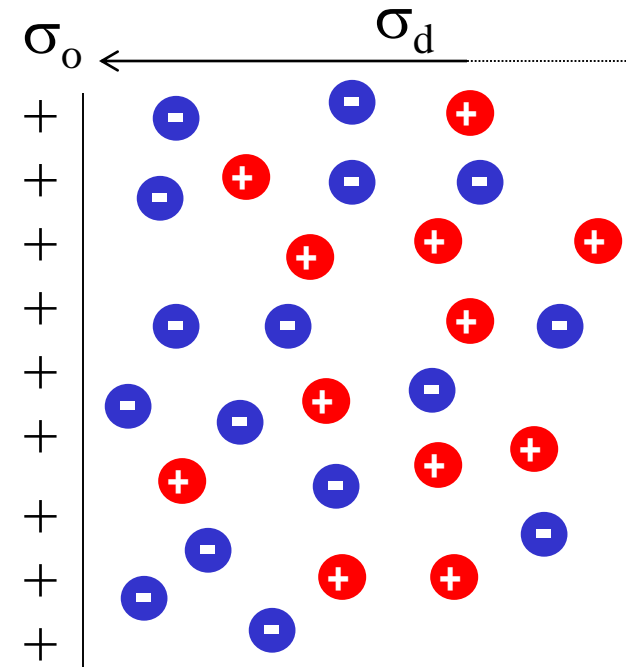


## c. La DCE: un compromis entre énergie et entropie



Modèle du condensateur moléculaire  
(Helmholtz, 1879)

Configuration: minimum énergie



Modèle de couche diffuse  
(Gouy-Chapman, 1913-1917)

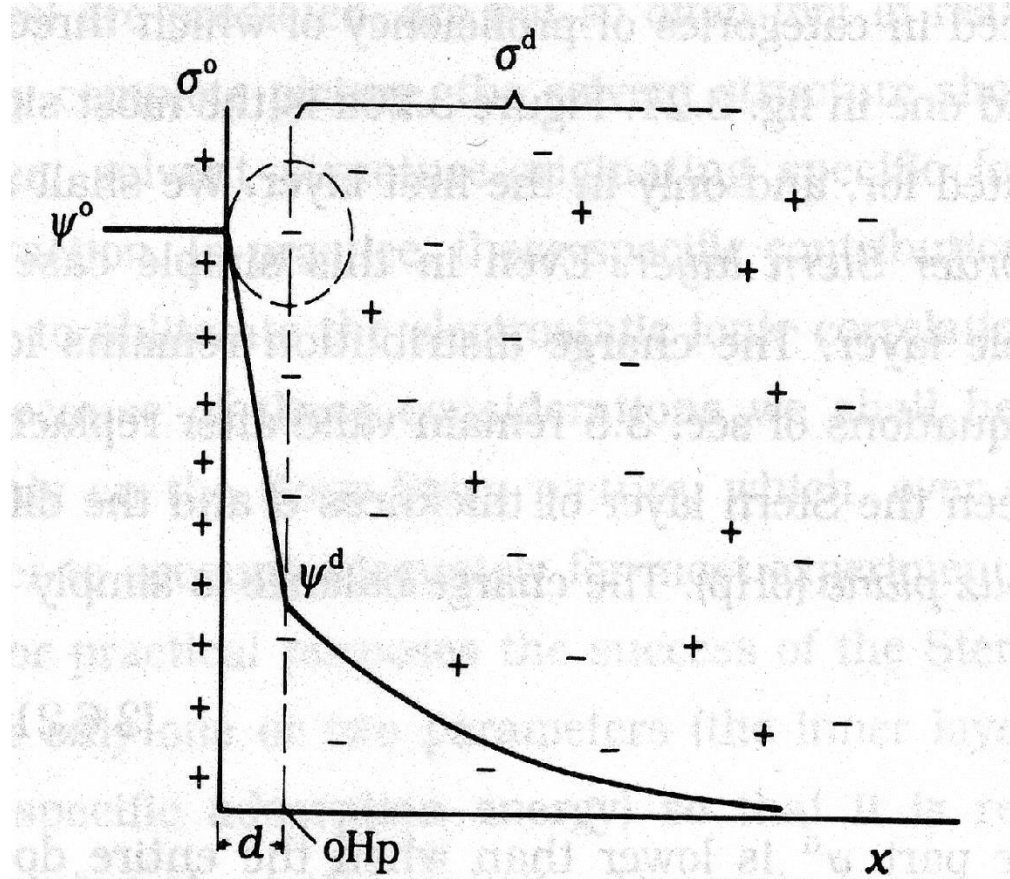
Configuration: maximum entropie

Distribution spatiale du potentiel électrostatique ?  
Distribution spatiale de la charge ?



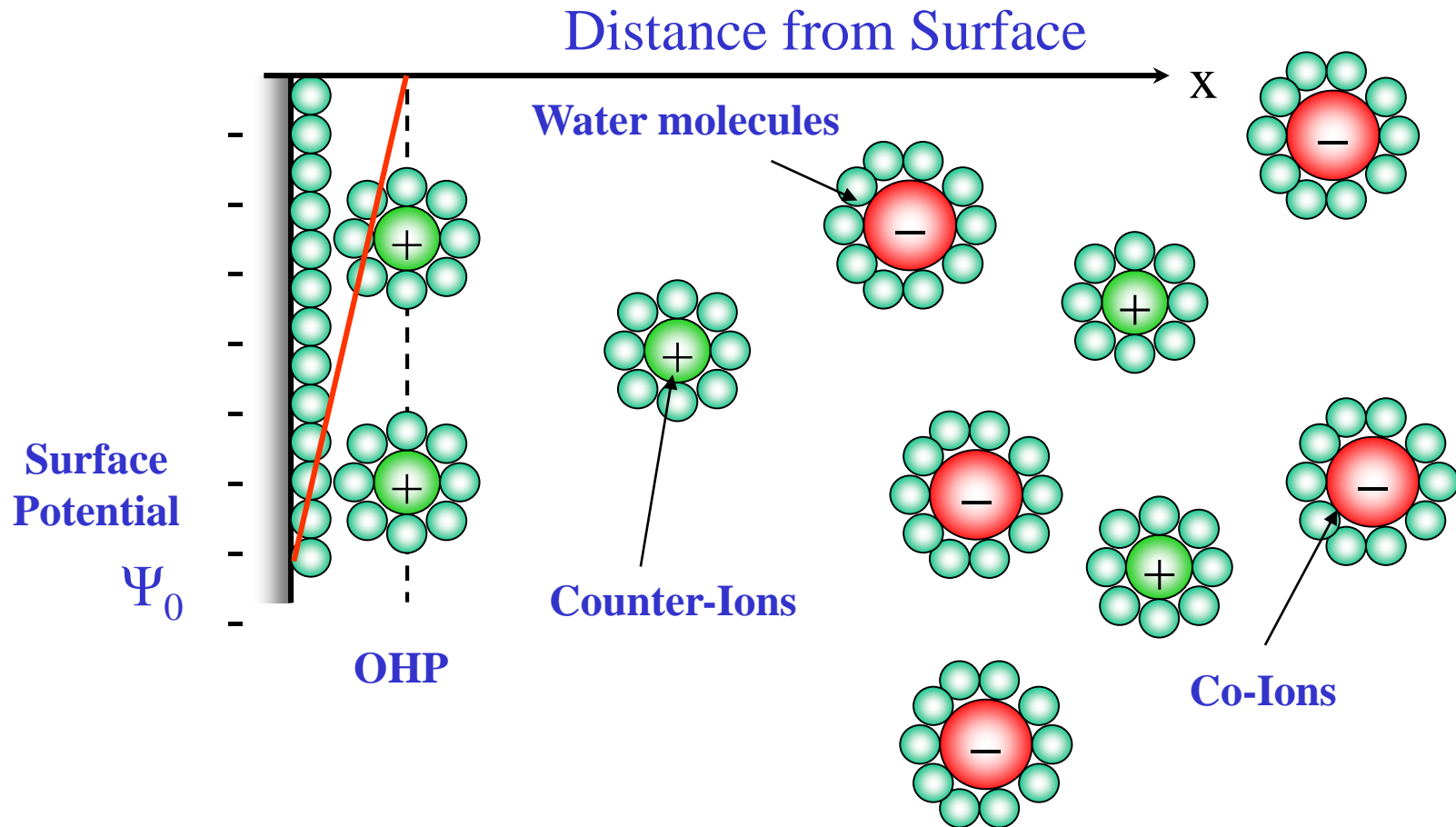
## d. Le modèle de Stern

Une conciliation entre les cadres théoriques proposés par Helmholtz et Gouy-Chapman



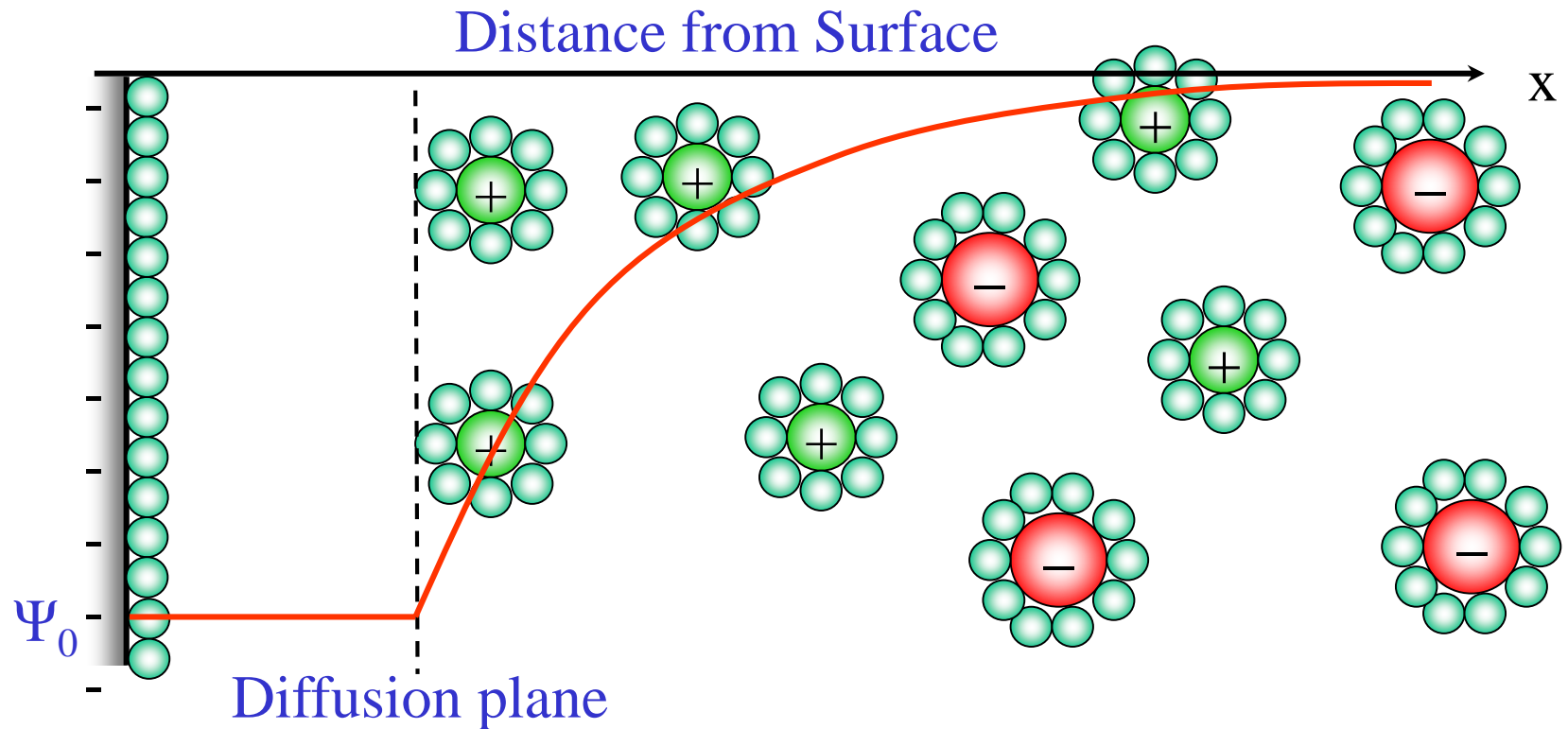
**Modele de Stern “basique”**  
**(qui rend compte de la taille finie des ions)**

# Electrical Double Layer



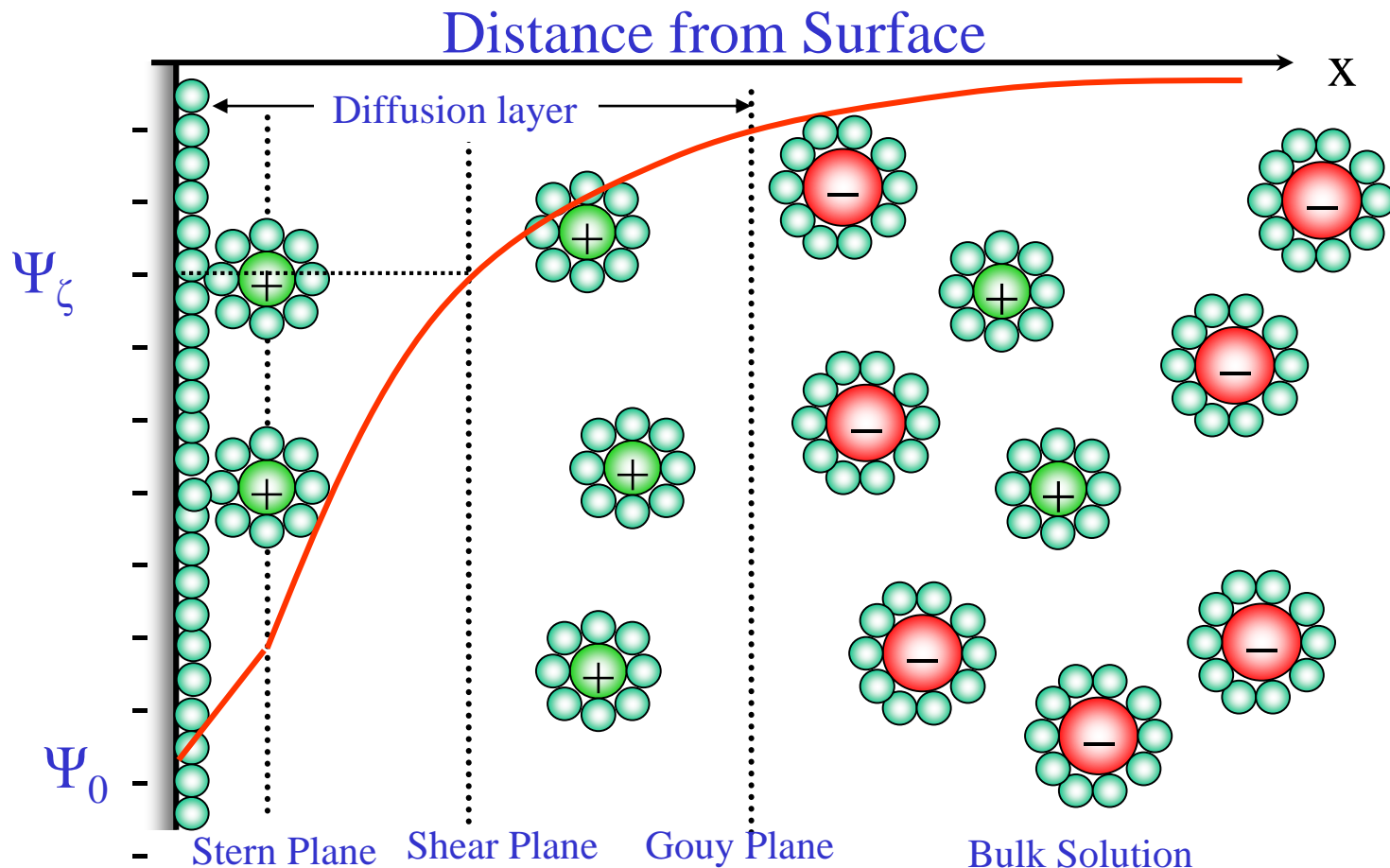
- Helmholtz (100+ years ago) proposed that surface charge is balanced by a layer of oppositely charged ions

# Gouy-Chapman Model 1910-1913



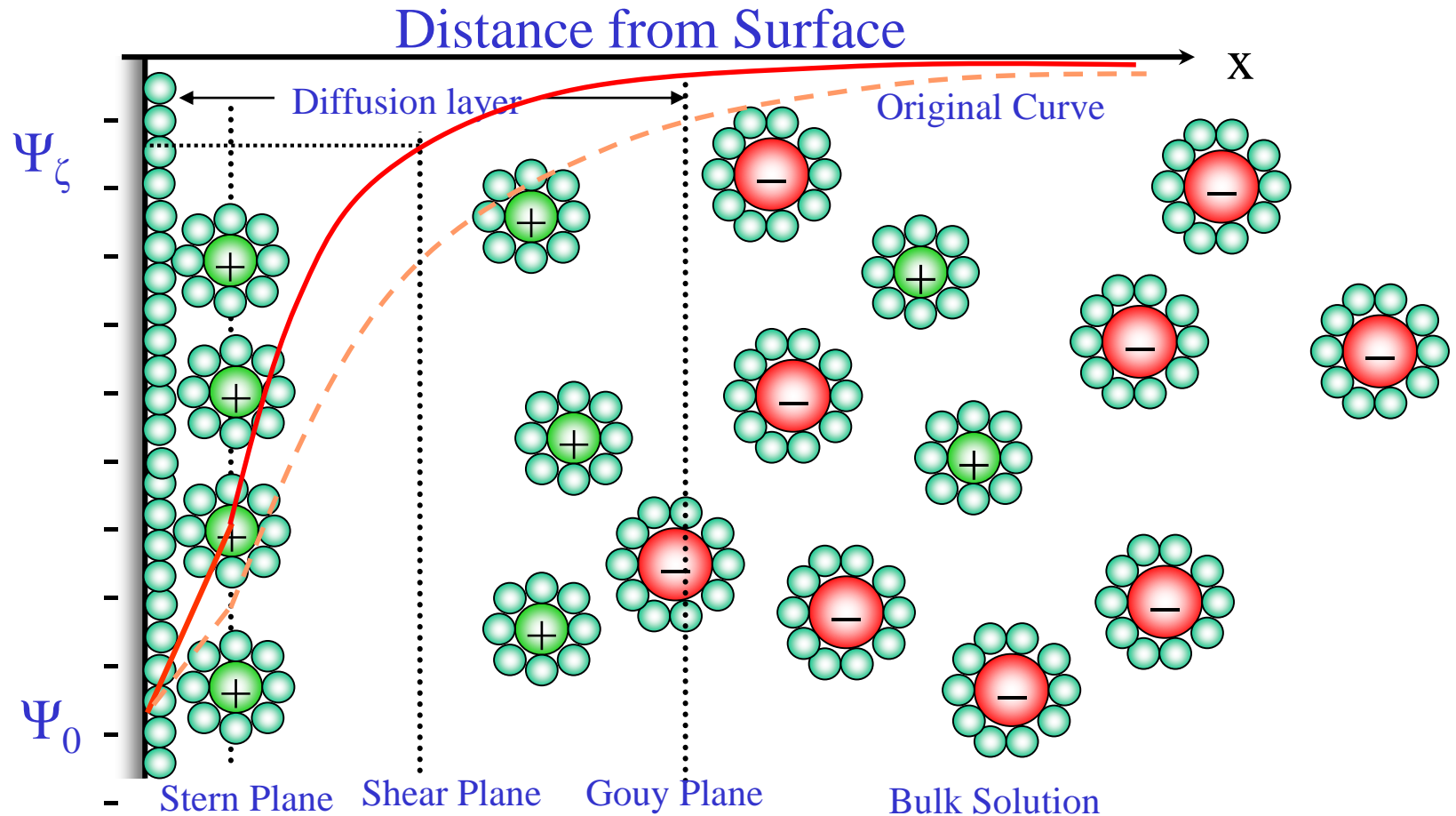
- Assumed Poisson-Boltzmann distribution of ions from surface
  - ions are point charges
  - ions do not interact with each other
- Assumed that diffuse layer begins at some distance from the surface

# Stern (1924) / Grahame (1947) Model



Gouy/Chapman diffuse double layer and layer of adsorbed charge

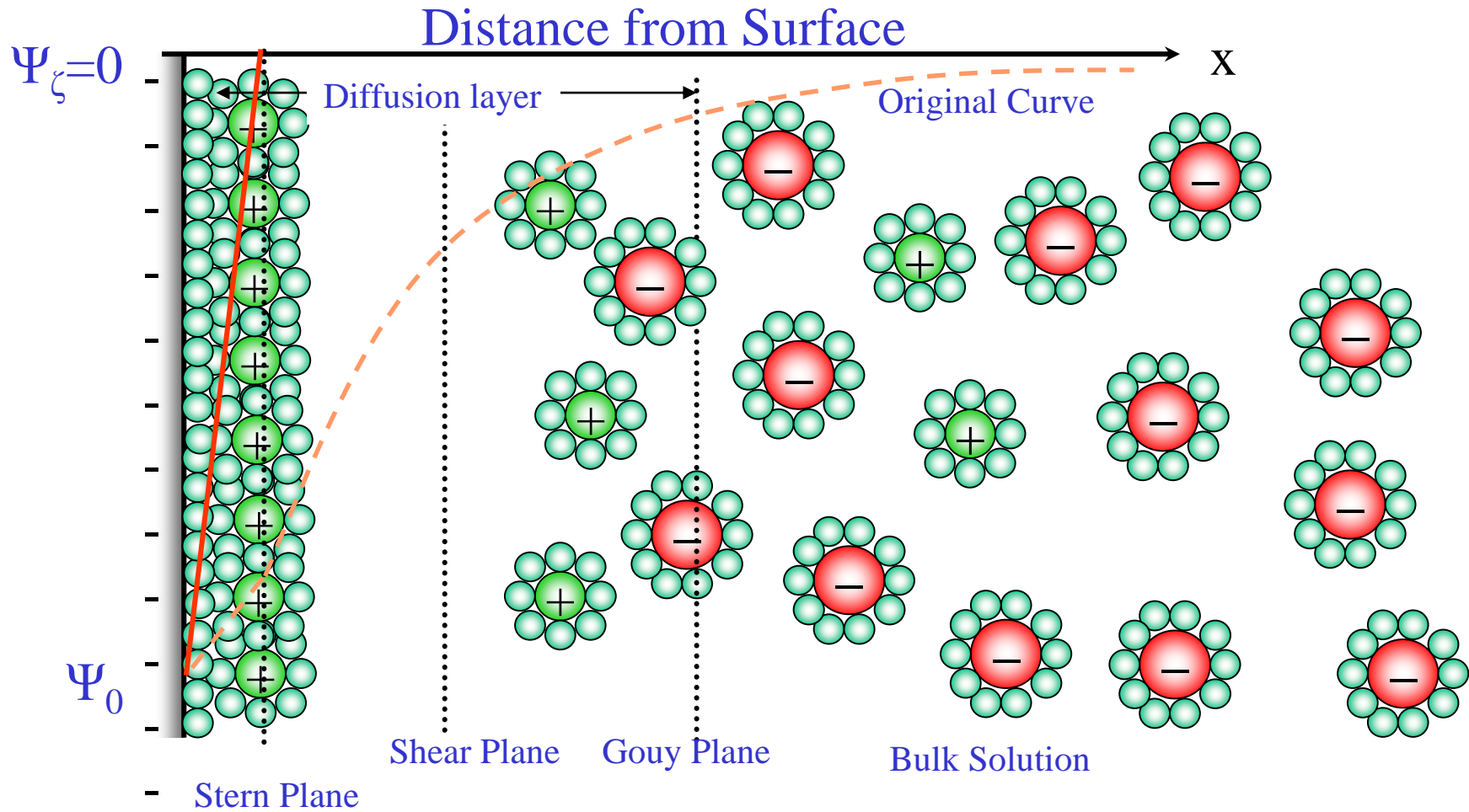
# Salt Addition



Salt will not effect the value of  $\Psi_0$ , but will effect the value of  $\Psi_\zeta$



# Salt Addition



Further salt addition can collapse the EDL.

# Distribution Poisson-Boltzmann

Comment calculer le potentiel électrostatique créé par une surface chargée placée dans une solution en tenant compte des forces électrostatiques entre cette surface et les ions de la solution?

La relation entre le potentiel électrique et la densité de charge est donnée par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

Ou encore:

$$\frac{d^2 \Psi(r)}{dr^2} = -\frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0}$$

## Distribution de Boltzmann

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n e z_i c_i(r) = \sum_{i=1}^n e z_i c_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i \Psi(r)}{k_B T}\right)$$

En assumant une distribution des ions type Boltzmann :

$$\frac{d^2 \Psi(r)}{dr^2} = -\frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i^n e Z_i c_i \times \exp^{-Z_i e \Psi / kT} = -\frac{Z e c}{\epsilon \epsilon_0} \left( \exp^{-Z \Psi e / kT} - \exp^{Z \Psi e / kT} \right)$$

# Distribution Poisson-Boltzmann

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

La distribution de P.-B décrit la variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface

- les ions sont des charges ponctuelles
- Ils n'interagissent pas les uns avec les autres

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{2Zec}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sinh\left(\frac{Ze\psi}{kT}\right)$$

$Z$  = valence de l'électrolyte,

$e$  = charge élémentaire (C)

$c$  = concentration de l'électrolyte ( $\text{m}^3$ )

$k$  = constant de Boltzmann (J/K)

$T$  = temperature (K)



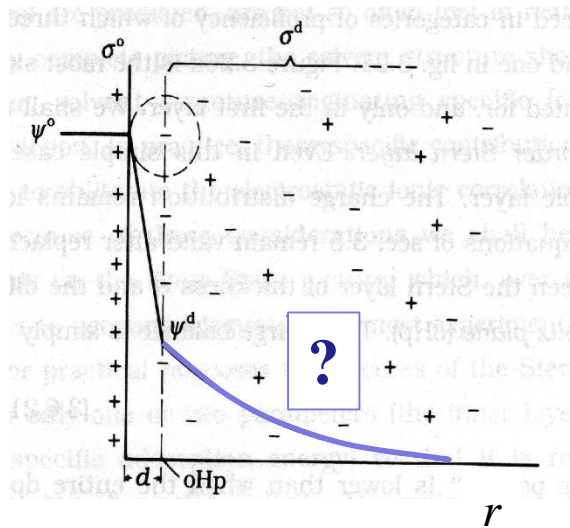
# Linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann

Pour de faibles valeurs de potentiels du surface telles que  $\frac{eZ\Psi(r)}{k_B T} \ll 1$ ,  $\exp(\Psi(r))$  peut être linéarisée.

Approximation de Debye-Hückel  $\leftrightarrow$  résolution analytique de l'eq. P-B

$$\frac{\exp(-z_i e \Psi(r))}{k_B T} = 1 - \frac{z_i e \Psi(r)}{k_B T}$$

Donner l'expression de  $\Psi(r)$  dans le cas d'une surface plane chargée, dans la couche diffuse



Electrolyte (1:1) ex: NaCl

$$\frac{d^2 \Psi(r)}{dr^2} = -\frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i^n e Z_i c_i \times \exp^{-Z_i e \Psi / k T}$$



# Linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann

## Expression de $\Psi(r)$ dans le cas d'une particule sphérique (coordonnée sphérique)

Electrolyte (1:1) ex: NaCl

$a$  = Rayon de la particule

Coordonnée radiale  $r$  est située au centre de la particule



# Longueur de Debye

Le paramètre de Debye-Hückel ( $\kappa$ ) décrit la longueur de la couche diffuse:

$$\kappa = \left( \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \right)^{1/2}$$

$Z_i$	= valence d'un électrolyte
$e$	= charge élémentaire (C)
$C_i$	= concentration des ions (#/m <sup>3</sup> )
$n$	= nombre d'ions
$\epsilon_r$	= constante diélectrique du milieu
$\epsilon_0$	= permittivité du vide (F/m)
$k$	= constante de Boltzmann (J/K)
$T$	= température (K)

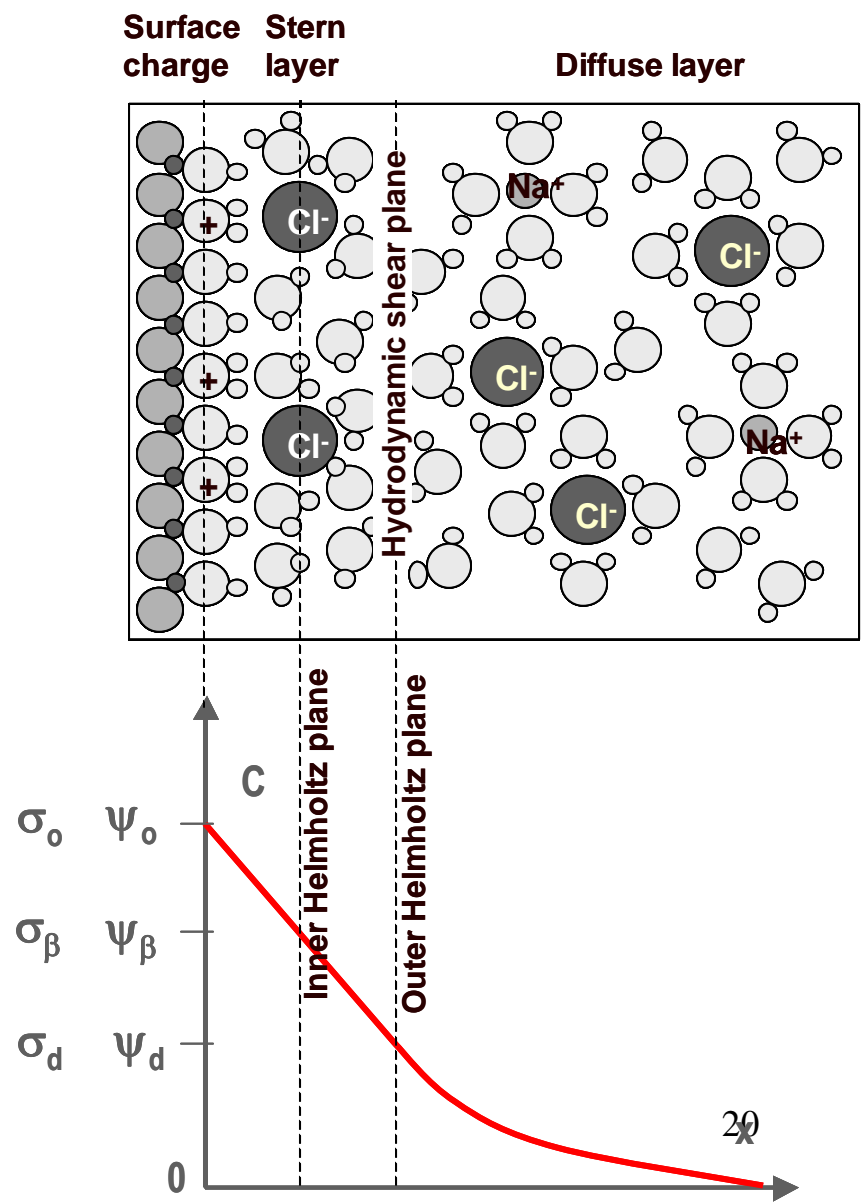
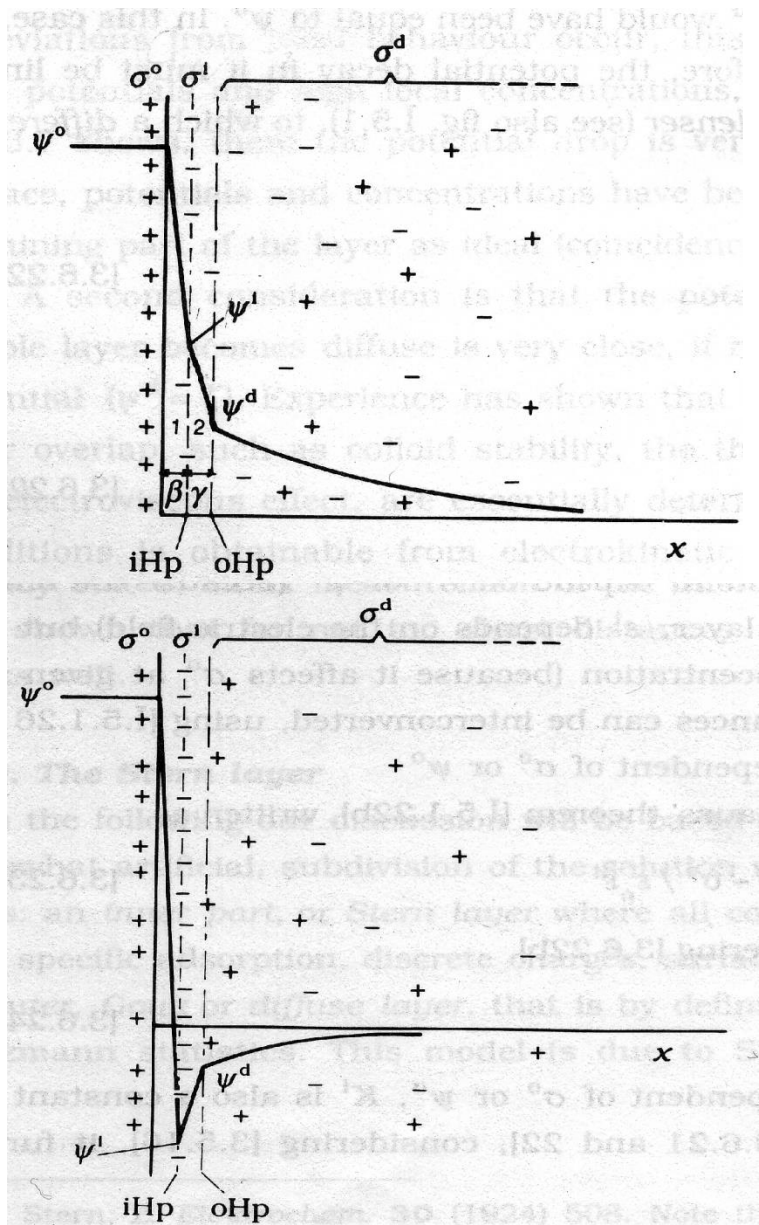
**$\kappa^{-1}$  (longueur de Debye) a une unité de longueur**

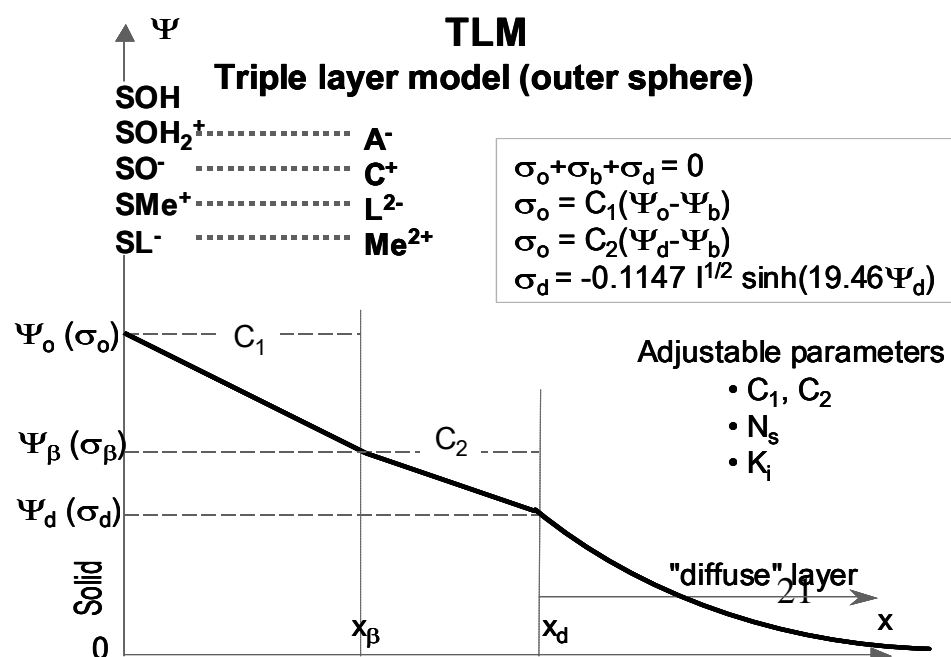
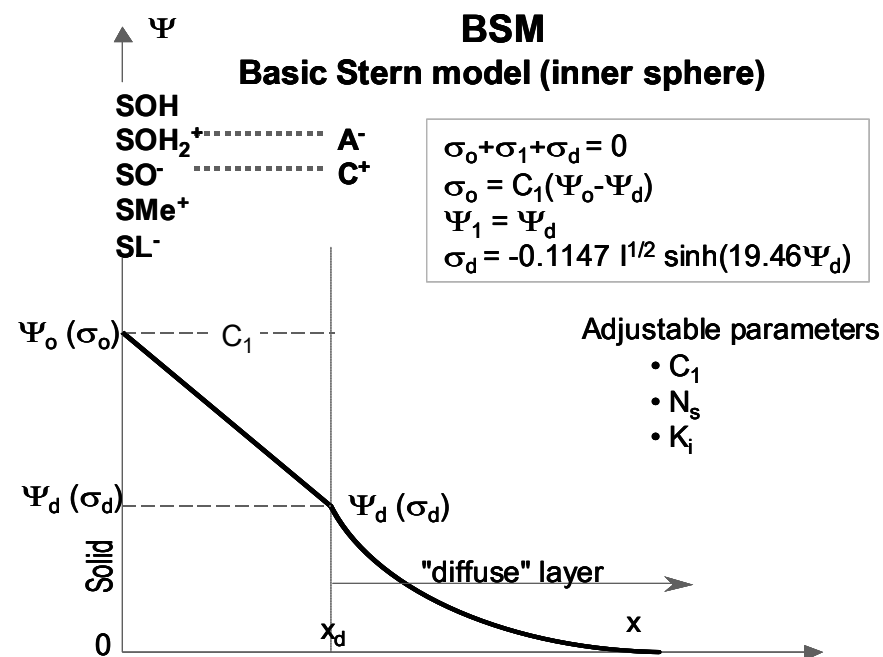
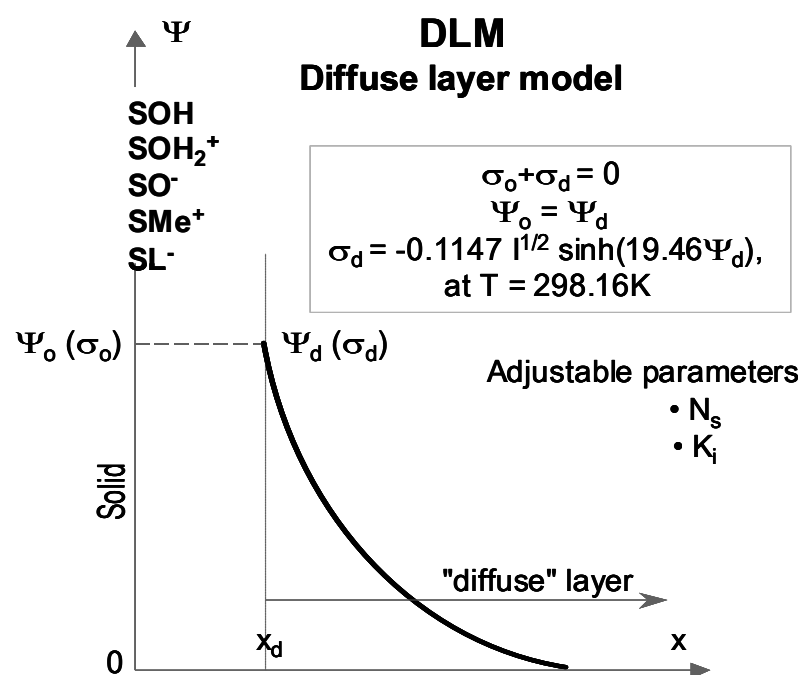
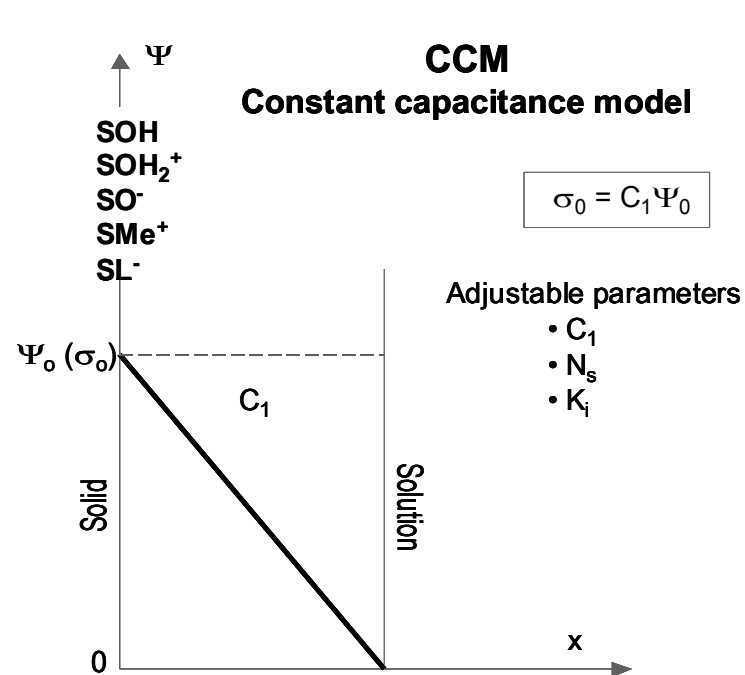
**Elle dépend uniquement des propriétés de la solution électrolytique!!**

**Donner l'expression de la longueur de Debye en fonction de la force ionique (voir TD)**

e. Modèle Triple Couche

Modèle qui rend compte de l'adsorption spécifique d'ions à la surface





## 5. Mesures des parametres de double couche

Classiquement:

Par titration protolytique

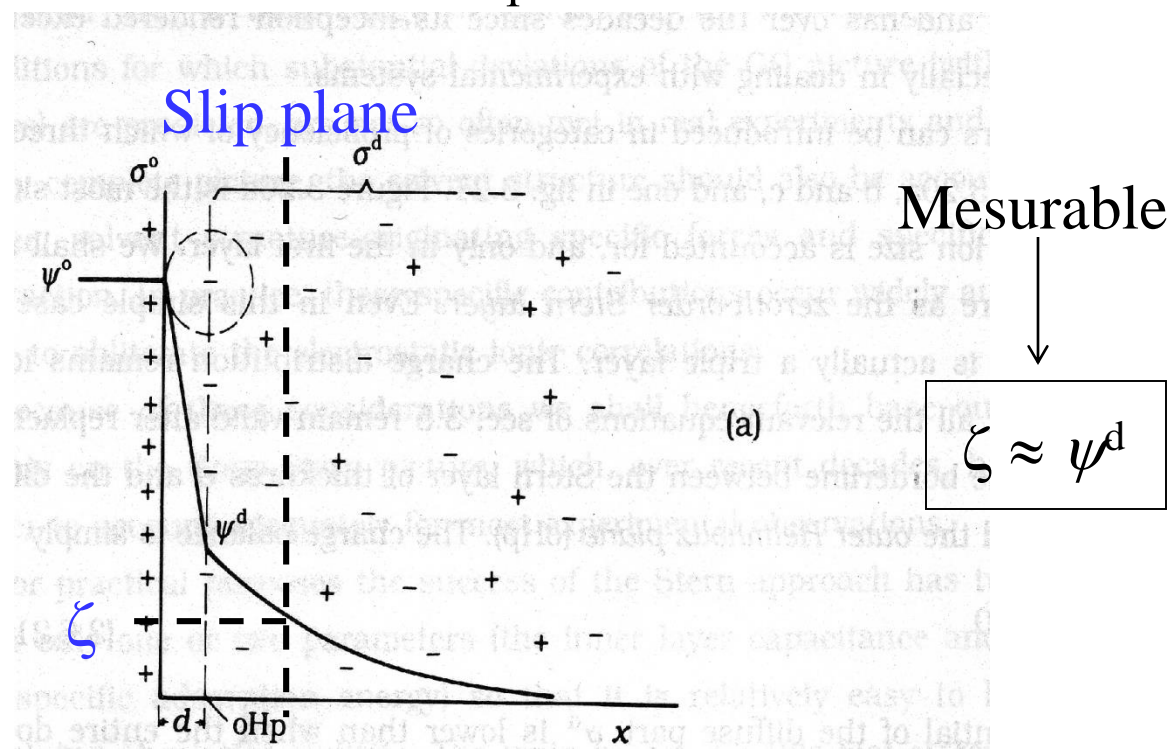
Par methodes electrocinetiques

# Électrocinétique

## a. Généralités, définitions

**Phénomènes électrocinétiques** : ils résultent du mouvement relatif d'une phase liquide par rapport à une phase solide chargée

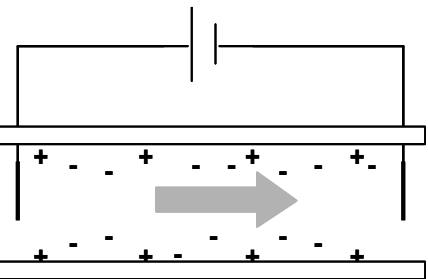
Présence d'une “**couche stagnante**” proche de la surface du colloïde: il existe une couche de fluide qui présente une viscosité plus élevée que celle dans le bulk. Cette couche ne suit pas le mouvement **hydrodynamique** du liquide mais reste figée, i.e. stagnante. On peut alors définir **un plan de cisaillement (slip plane)** qui marque la frontière entre liquide en mouvement et “au repos”.



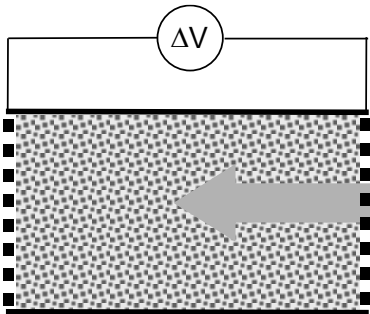


**b. Exemples de phénomènes électrocinétiques**

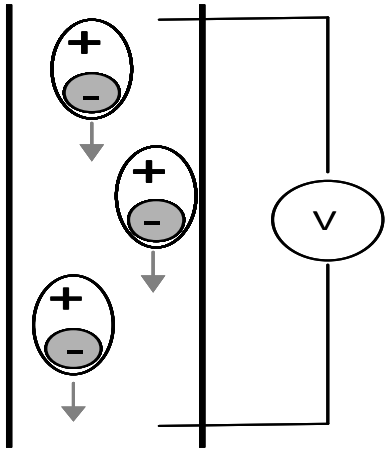
Driving force	Measured property	Mobile phase	Stagnant phase	Phenomenon
Electrical field	Fluid motion	Fluid	Plug or capillary	<i>Electro-osmosis</i>
Electrical field	Particle motion	Particles	Fluid	<i>Electrophoresis</i>
Pressure difference	Potential difference Electrical current	Fluid	Plug or capillary	<i>Streaming potential</i> <i>Streaming current</i>
Centrifugal field Gravity field	Potential difference	Particles	Fluid	<i>Centrifugation potential</i> <i>Sedimentation potential</i>



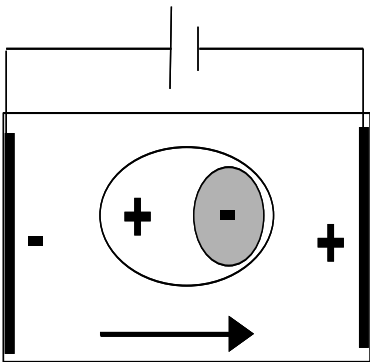
Électrosmose



Potentiel d'écoulement /  
Courant d'écoulement



Potentiel  
de sédimentation

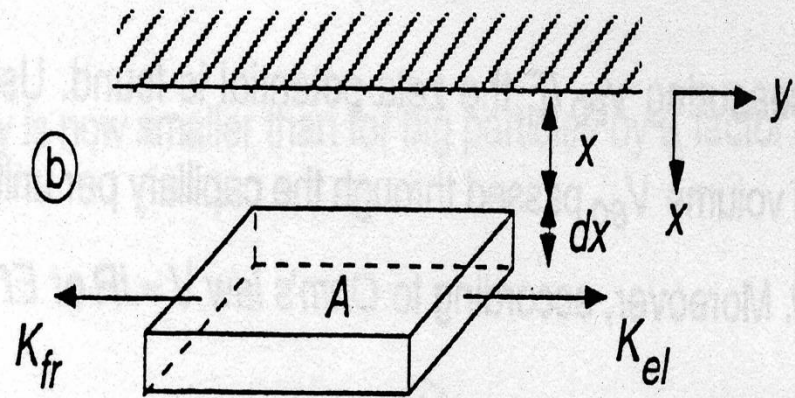
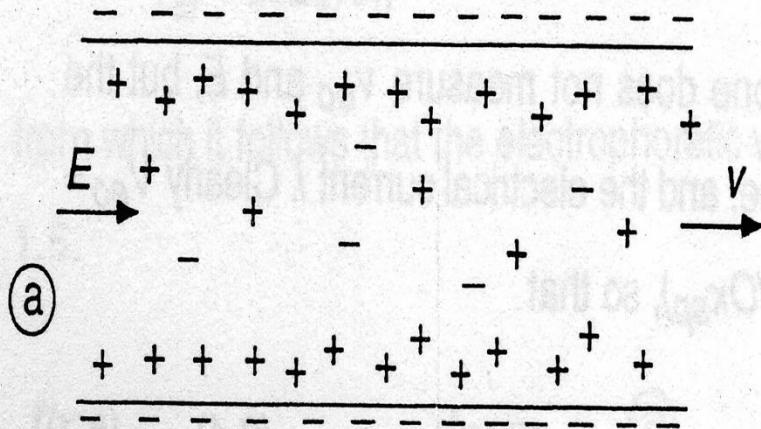


Électrophorèse

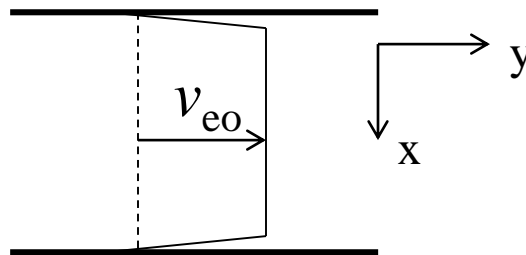


## c. Électrosmose

Mise en mouvement d'un liquide adjacent à une surface chargée par application d'un champ électrique externe

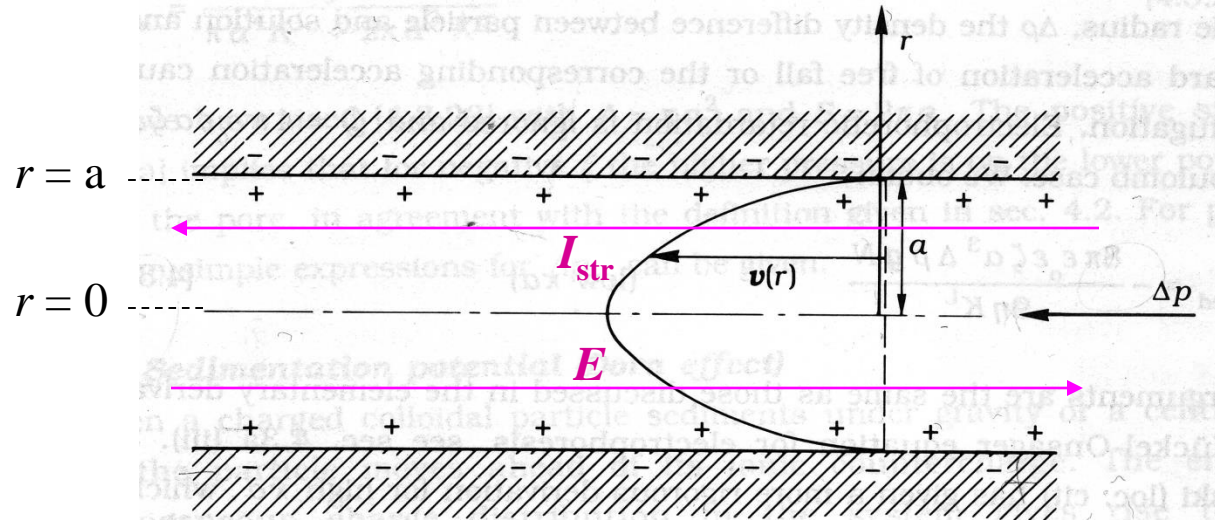


Calcul du profil de vitesse dans le capillaire



## d. Potentiel d'écoulement / Courant d'écoulement

Mise en mouvement d'un liquide adjacent à une surface chargée par application d'un gradient de pression



Calcul du profil de vitesse dans le capillaire (écoulement de Poiseuille)

Calcul du courant d'écoulement

Calcul du potentiel d'écoulement (celui qui est généralement mesuré !)

# Streaming Potential Measurements

$$\frac{\exp(Ze\zeta / 2kT)}{\kappa a} \ll 1$$

$\kappa$  = Debye parameter

$a$  = particle radius

$\zeta$  = zeta potential

$$\Delta E = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta K_E} \Delta p$$

$\Delta E$  = Potential over capillary (V)

$\epsilon_r$  = media dielectric constant

$\epsilon_0$  = permittivity of free space (F/m)

$\eta$  = medium viscosity (Pa·s)

$K_E$  = solution conductivity (S/m)

$\Delta p$  = pressure drop across capillary (Pa)

### Mise en mouvement d'une particule chargée par application d'un champ électrique

#### Forces mises en jeu

- Force électrostatique
- Force de friction
- Force dite de “retardement électrophorétique”
- Force originaire des effets de polarisation ou relaxation

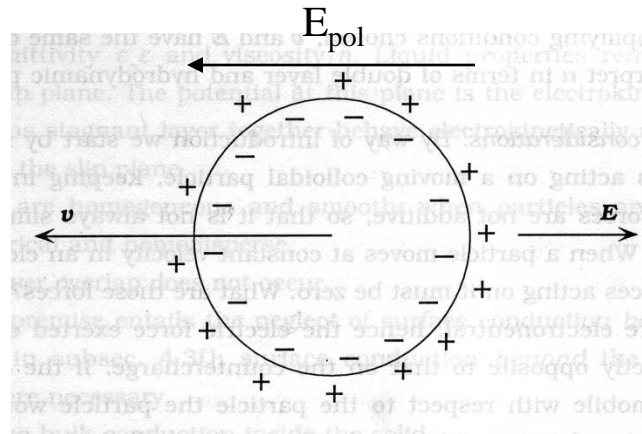


Illustration effet de polarisation

Théorie très complexe ...

Dérivation analytique des cas limites les plus usuels.

# Electrophoresis Measurements

## Smoluchowski Formula (1921)

assumed  $\kappa a \gg 1$        $\kappa$  = Debye length

$a$  = particle radius

electrical double layer thickness much smaller than particle

$$v = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta} E$$

$$\mu_E = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta}$$

$v$  = velocity

$\epsilon_r$  = media dielectric constant

$\epsilon_0$  = permittivity of free space

$\zeta$  = zeta potential

$\eta$  = medium viscosity

$E$  = electric field

$\mu_E$  = electrophoretic mobility

# Electrophoresis Measurements

## Henry Formula (1931)

expanded for arbitrary  $\kappa a$

assumed E field does not alter surface charge density ( $\sigma_0$ )

- low  $\sigma_0$

$v$  = velocity

$$v = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta}{3\eta} f_1(\kappa a) E$$

constant

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta}{3\eta} f_1(\kappa a)$$

space

$\varepsilon_r$  = media dielectric

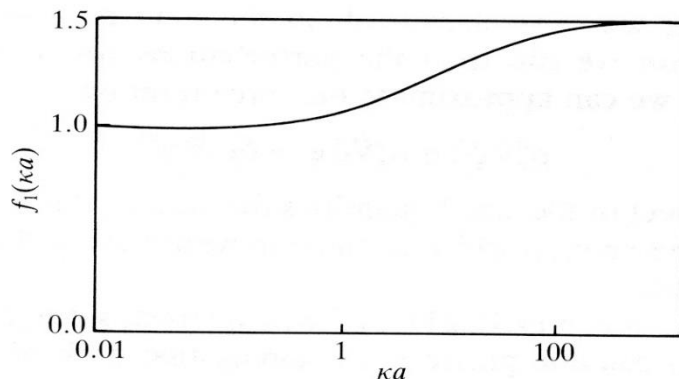
$\varepsilon_0$  = permittivity of free

$\zeta$  = zeta potential

$\eta$  = medium viscosity

$E$  = electric field

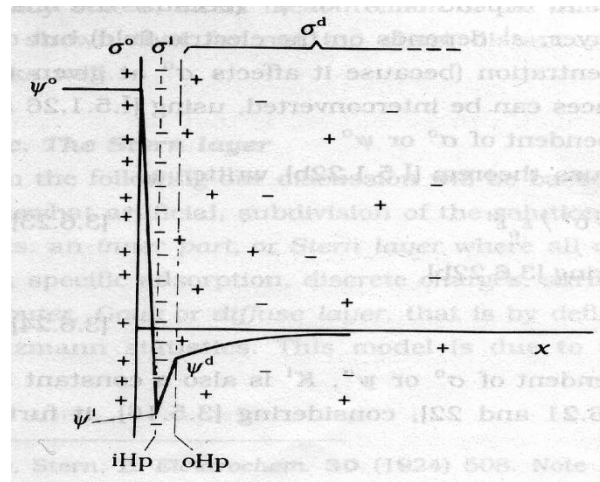
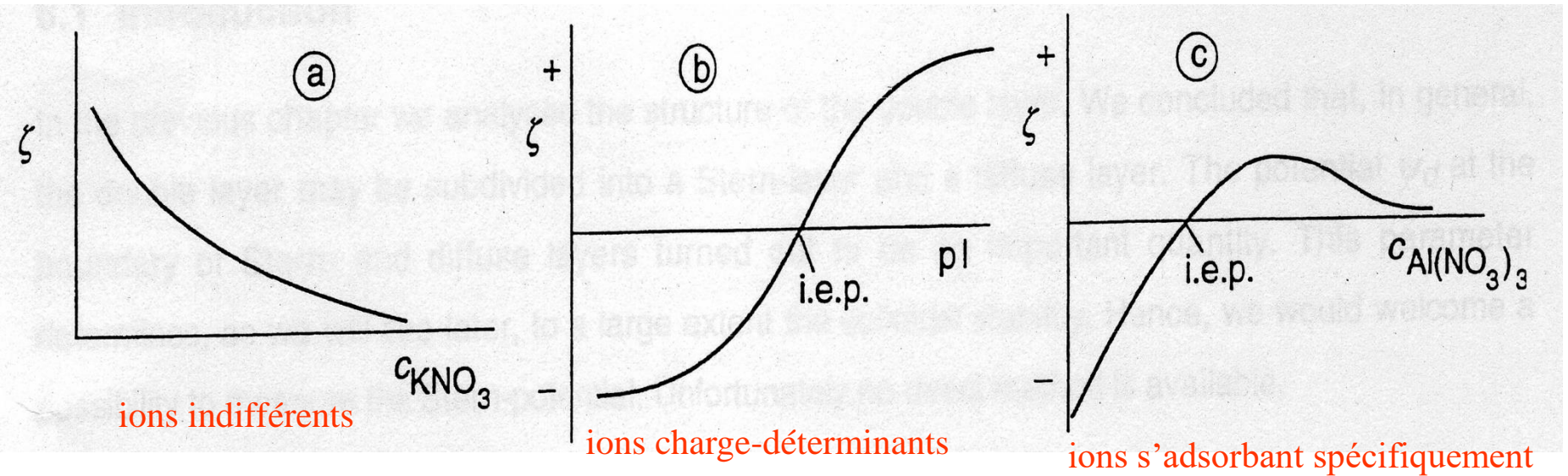
$\mu_E$  = electrophoretic





## f. Interprétation potentiel zeta

Information sur la structure de la double couche: application des modèles de DCE



L'exploitation de ces résultats est cruciale pour la compréhension des mesures de stabilité colloïdale (prochaine séance)

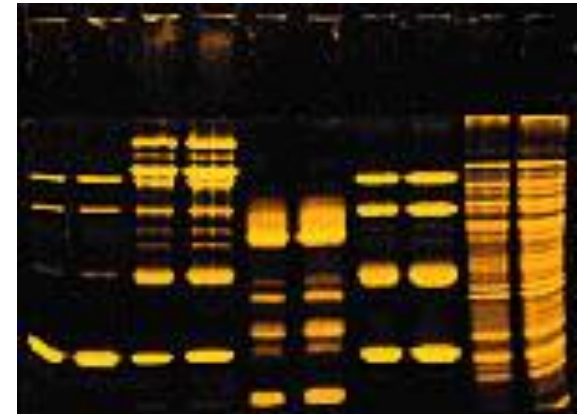
# Application des phénomènes électrocinétiques

- Techniques de séparation de macromolécules par électrophorèse (biochimie, biologie moléculaire, protéomique, génomique ...)

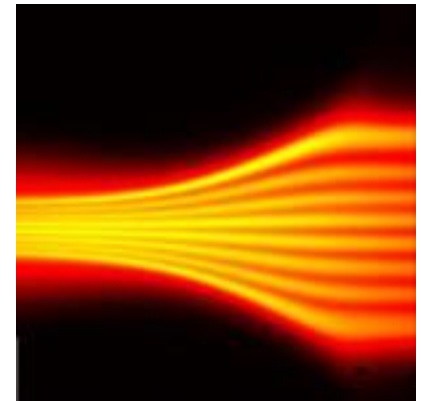
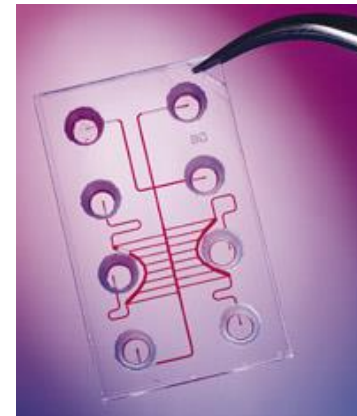
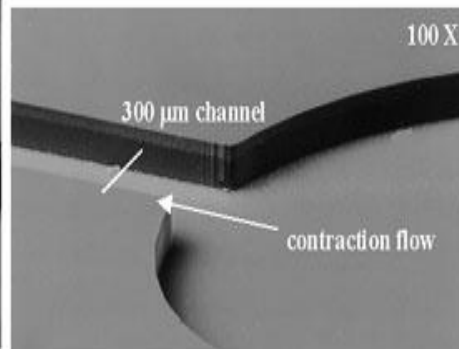
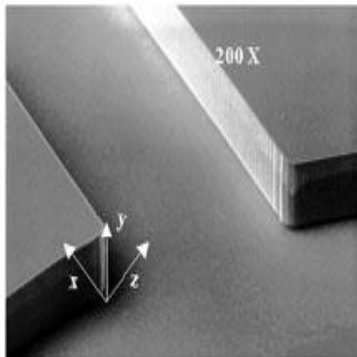
Identification, caractérisation des amino acides, peptides, protéines, nucléotides et acides nucléiques

Exemples : séparation PAGE, séparation SDS-page

Électrophorèse de brins d'ADN dans un gel agarose  
révélé par fluorescence du complexe ADN / X



- Microfluidique : étude des écoulements à l'échelle du nanomètre à quelques micromètres dans des systèmes préfabriqués. Utilisation du phénomène d'électroosmose pour guider, amplifier, freiner, mixer, démixer des flux hydrodynamiques dans des micro/nanocanaux.



- Senseurs (Micro Total Analysed Systems, microarray)