

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*



**Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen**

Faculté des Sciences

Département de Physique

Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen



# MEMOIRE

Pour obtenir le grade de

## **MAGISTER EN PHYSIQUE**

Option Physique des Polymères

Présenté par

*Melle DJEBBARA LEILA*

*Sur le thème*

### **CONTRIBUTION Á L'ÉTUDE DES INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES DANS LES SOLUTIONS DE POLYÉLECTROLYTES**

*Soutenu en Juillet 2012 devant la commission d'examen :*

M<sup>me</sup> BENMOUNA Farida

Professeur à l'UABT

Présidente

M<sup>f</sup> KOTBI Mohammed

Professeur à l'UABT

Examinateur

M<sup>f</sup> BENSAFI Abd-El-Hamid

M.C.A à l'UABT

Examinateur

M<sup>f</sup> BOUSSAID Abdelhak

M.C.A à l'UABT

Encadreur



## *Dédicace*

**Je dédie ce travail :**

**A mes Parents**

**A mes Frères et mes Sœurs**

**A tous mes collègues et mes amies.**

## *Remerciements*

Ce mémoire est réalisé au laboratoire de recherche sur les macromolécules et laboratoire de thermodynamique de l'université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen, sous la direction de Monsieur A. BOUSSAID Maître de conférences.

Je lui exprime toute ma reconnaissance.

🌹 Je remercie Mme F. BENMOUNA professeur à l'université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

🌹 Je remercie Monsieur le professeur M. KOTBI et Monsieur A. BENSAFI Maître de conférence à l'université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

🌹 Je remercie Mlle A. SENOUDI Maître de conférence de l'université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen, pour l'aide qu'elle m'a apportée.

🌹 Je remercie du fond du cœur à Mlle F. ALLAM pour sa disponibilité, ses conseils et son assistance.

🌹 Je n'oublie pas la technicienne de laboratoire Mme K. BOUABDESSELAM

🌹 Je tiens à remercier très vivement les personnes, qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

🌹 Je remercie aussi tous les collègues du laboratoire.



# Liste des symboles

PS	Phosphatidylserine
PG	Phosphatidil-glycerol
PA	Phosphatidyc acide
PI	Phosphatidylinositol
ADN	Acide désoxyribonucléique
PGCR	Protéine G Couplée à un Récepteur
DPPC	Phosphatidylcholine
Réfs	Références
BP	Poisson-Boltzmann
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
EPB	Equation de Poisson-Boltzmann
PHE	Plan de Helmholtz Externe
PHI	Plan de Helmholtz Interne
EDL	Electrical Double Layer (double couche électrique)
Ln	Fonction Algorithme népérien
exp	Fonction exponentielle
ads	Adsorption
2D	Deux Dimensions
3D	Trois Dimensions
$L_c$	Phase Cristal
$T_s'$	Température de Sous-Transition
$L_\beta$	Phase Gel
$T_p$	Température de Pré-transition
$L_\alpha$	Phase Liquide-Cristallin
$l_d$	Phase Liquide désordonnée
$T_m$	Température de Fusion
D	La séparation Entre deux Plans Chargées
E	Le Champ électrique
T	La Température
$\Delta G_{abs}$	Energie d'adsorption
$F_{el}$	Energie libre
dV	Elément de Volume
P	Pression
W	L'Énergie Électrostatique
$Y(x)$	Potentiel Normalisé
$Y_m$	Potentiel Normalisé au Point Milieu
$Y_s$	Potentiel Normalisé à la Surface de la Membrane
e	La Charge de l'Électron
i	Les Ions
n	La Concentration
$n_i$	Densité d'Ion dans la Solution
n.	Densité de Nombre des coions
$n_+$	Densité de Nombre des Conterions
$n_0$	Concentration en Électrolyte dans le Réservoir
$n_m$	Concentration Ionique au Point Milieu
z	La Valence
$z_+$	La Valence des Conterions

$z$	La Valence des Coions
$x$	La Distance
$\partial f_{el}$	La Variation de l'énergie libre
$l$	La Longueur de Bjerrum
$b$	La Longueur de Gouy-Chapman
$t$	Epaisseur
$\sigma_0$	Densité de Charge de la Surface
$\sigma_c$	Densité de Charge de la Couche Compacte
$\sigma$	Densité de Charge de la Couche Diffuse
$\sigma_1$	Densité de Charge de Plan 1
$\sigma_2$	Densité de Charge de Plan 2
$\rho$	Densité Volumique de Charge
$\rho_+$	Densité Volumique de Charge des Conterions
$\rho_-$	Densité Volumique de Charge des Coions
$\rho_{i \infty}$	Concentration de <i>Bulk (état massif)</i>
$\lambda_D$	Longueur d'écran de Debye-Hückel
$\kappa^{-1}$	La Longueur d'écran de Debye-Hückel
$\delta$	Epaisseur de Stern et Helmholtz
$\epsilon_c$	Permittivité au Niveau de la Couche Compacte
$\epsilon_W$	Constante Diélectrique de l'Eau
$\bar{\epsilon}_1^1$	Les Constantes Diélectriques Moyennes Associées aux Régions $0 < x < x_1$
$\bar{\epsilon}_1^2$	Les Constantes Diélectriques Moyennes Associées aux Régions $x_1 < x < D$
$\epsilon$	Permittivité Relative de la Solution
$\epsilon_0$	Permittivité Relative de l'Air
$\psi(x)$	Potentiel Electrostatique
$d\psi/dx$	Profil du Potentiel Electrostatique
$\psi_s$	Potentiel Electrostatique créé par la surface chargée
$\psi_1$	Potentiel Electrostatique de Plan 1
$\psi_2$	Potentiel Electrostatique de Plan 2
$\mu$	Potentiel Electrochimique
$\zeta$	Potentiel Zêta
$C_i$	Capacité
$K$	Constante de Boltzmann
$\partial$	Dérivée partielle

# Liste des figures

## CHAPITRE I: La membrane cellulaire

<b>Figure I.1:</b> Bicouche lipidique. Modèle de Gorter et Grendel, 1937 [3]	06
<b>Figure I.2:</b> Modèles de membrane cellulaire [4,5]. a) Modèle de Danielli et Davson, 1935. b) Modèle de Robertson, 1964	07
<b>Figure I.3:</b> Modèle de Singer et Nicolson, 1972. a) Schéma 2D. b) Schéma 3D [9]. C) Hélices $\alpha$ proposées par Unwin et Henderson en 1984. d) Modèle amélioré de la mosaïque fluide, développé dans les années 80. Les oses sont tous situés sur les coté extracellulaire de la membrane [11].	09
<b>Figure I.4:</b> Représentation schématique de la découpe d'une membrane cellulaire. <a href="http://sun.menloschool.org/acweaver/cells/c/cell_membrane/">http://sun.menloschool.org/acweaver/cells/c/cell_membrane/</a>	11
<b>Figure I.5:</b> Exemples de différents lipides constituant la membrane cellulaire [1].	12
<b>Figure I.6:</b> Agrégation des lipides en bicouche dans un milieu aqueux.	12
<b>Figure I.7:</b> Transitions de phase de la phosphatidylcholine [19]. a) Surface par tête lipidique (cercles) et capacité calorifique (ligne continue) en fonction de la température pour des bicouches de DPPC dans l'eau en excès [14,15]. b) Simulation de dynamique moléculaire pour une bicouche de phosphatidylcholine [16]. Visualisation en mode compact : pour un même nombre de lipides, la bicouche en phase fluide est plus fine et plus étendue latéralement que la bicouche en phase ordonnée	15
<b>Figure I.8:</b> Mouvements autorisés des lipides au sein d'une bicouche [19].	17
<b>Figure I.9:</b> Classification des différentes structures constitutives d'une protéine.	18
<b>Figure I.10:</b> Différents types de protéines membranaires selon sa structure et son association avec la membrane.	18

## CHAPITRE II: La double couche électrique

- Figure II.1:** Représentation physique de la double couche électrique et de la variation du potentiel électrique qui lui est associé [1]. Modèles de Helmholtz (a) et de Gouy-Chapman (b). 24
- Figure II.2:** Représentation physique de la double couche électrique et de la variation du potentiel électrique qui lui est associé [1]. Modèles de Stern (a) et de Grahame (b). 25
- Figure II.3:** Modèle de la double couche électrique proposé par Bockris et al. Représentation physique et évolution du potentiel électrique [1, 2, 3]. Les grandeurs  $\psi_D$  et  $\zeta$  sont respectivement les potentiels de Helmholtz et zêta. 26
- Figure II.4:** Un exemple de distribution de potentiel au niveau de l'interface solide-liquide. Dans le cas présenté, la couche compacte ( $0 \leq x \leq D$ ) est vide de charges; elle possède une permittivité  $\epsilon_c$ . La couche diffuse ( $x \geq D$ ) est caractérisée par une permittivité  $\epsilon_w$ , constante et égale à celle de la solution [4]. 27
- Figure II.5:** Caractérisation de la double couche par les densités de charge  $\sigma_0$ ,  $\sigma_c$  et  $\sigma$ . Analogie avec un condensateur avec  $\sigma_0 + \sigma_c + \sigma = 0$  (condition d'électroneutralité). 32
- Figure II.6:** Représentation schématique de la couche compacte [3, 7]. 35
- Figure II.7:** Représentation de la couche compacte. 38
- Figure II.8:** Principe de l'électrophorèse: l'application d'un champ électrique provoque le déplacement des particules chargées. Mise en évidence du plan de cisaillement. 40

## CHAPITRE III: Propriétés électrostatiques des membranes

- Figure III.1:** Illustration schématique du problème électrique de double couche. Une surface qui est négativement chargée et immergée dans un 45

soluté attire des conterions (positif) et crée une zone d'appauvrissement des Co-ions (négatif). L'axe des  $x$  dénote la distance à la surface. Adapté de Réf. [2]

**Figure III.2:** Représentation simplifiée d'une membrane de double couche composée de deux surfaces chargées négativement, chacune de densité de charge extérieure  $\sigma$ . L'épaisseur de la membrane est  $t$  à l'intérieure de laquelle se trouve un hydrocarbure de constante diélectrique  $\epsilon_{\text{huile}}$ . L'axe des  $x$  dénote la distance de la membrane et son origine ( $x = 0$ ) est choisie sur la couche supérieure de la membrane

**Figure III.3:** Concentration de conterions  $n_+(x)$  et celle des coions  $n_-(x)$  ainsi que le profil du potentiels électriques typiques  $\psi(x)$  en fonction de la distance  $x$  d'une surface chargée. L'électrolyte est monovalent avec une concentration du bulk de  $n_0 = 0.1M$ . La charge surfacique est  $\sigma = -0.0385$  charges électroniques,  $\text{\AA}^2$ , correspondant à environ une charge par  $26\text{\AA}$  et le potentiel de surface (extérieur) sont :  $\psi_s = -62.2\text{mV}$ . Distances correspondant au  $\lambda_D \approx 9.5\text{\AA}$  et  $5\lambda_D \approx 47.5\text{\AA}$  sont dénotées par des flèches sur l'axe des  $x$ . Réf. [2]

**Figure III.4:** Schéma d'un profil du potentiel  $y(x)$  entre deux membranes portant une même charge négative et séparée par une distance  $D$ . Le potentiel de surface normalisé est  $y_s = -e\psi_s/T$  et le potentiel du point milieu (où le champ électrique s'annule) est  $y_m = -e\psi_m/T$

**Figure III.5:** Représentation schématique de diverses limites de l'équation de Poisson-Boltzmann pour deux surfaces chargées. Le diagramme est tracé en termes de deux rapports sans dimensions :  $b/D$  et  $\lambda_D/D$  où  $b$  est la longueur de Gouy-Chapman (apparue d'abord dans l'équation (III-3.2)),  $D$  est l'espacement inter-membranaire et  $\lambda_D$  est la longueur d'écran de Debye-Hückel. Les quatre régions discutées dans le texte sont: le régime linéaire de Debye-Hückel, le régime de gaz idéal, le régime de Gouy-Chapman et le régime intermédiaire. Indépendamment de la droite  $\lambda_D^{-2}bD = 1$  séparant la région du gaz idéal et celle de Debye-Hückel, toutes les courbes séparant les régions

de croisement sont des droites. La région de Debye-Hückel est divisée en deux: le grand-espacement Debye-Hückel (marqué comme région I) et le petit-espacement (marqué comme région II), Réf [60].

## **CHAPITRE IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson- Boltzmann**

- Figure IV.1:** Le comportement de  $\psi$  et  $d\psi/dx$  pour différentes séparations  $D$  entre les deux plans pour des potentiels extérieurs constants ( $\psi_2 \geq \psi_1 > 0$ ). Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$  75
- Figure IV.2:** Le comportement de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  pour différentes séparations  $D$  quand les deux plans possèdent des potentiels de surface constants ( $-\psi_2 \geq \psi_1 > 0$ ). Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$  77
- Figure IV.3:** Le comportement monotone de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  avec la séparation différentes distances  $D$  quand les deux plans ont les charges constantes ( $\sigma_2 \geq \sigma_1 > 0$ ). Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$  79
- Figure IV.4:** Le comportement monotone de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  avec la séparation différente distance  $D$  quand les deux plans ont les charges constantes ( $-\sigma_2 \geq \sigma_1 > 0$ ). Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$  80
- Figure IV.5:** Le comportement de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  pour différentes séparations distance  $D$  quand un plan à un potentiel constant et l'autre une charge constante; les deux plans sont chargés de même signe, c.-à-d, tous les deux sont chargés positivement ou tous les deux chargés négativement. Les flèches indiquent la direction de diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$  82

- Figure IV.6:** Le comportement de  $\Psi$  et  $\frac{d\Psi}{dx}$  avec la séparation différente distance  $D$  quand un plan à un potentiel constant et autre la charge constante; les deux plans sont chargés an opposés signe, c.-à-d. Les deux plans sont chargés des signes opposés, c.-à-d., un chargé positivement et l'autre chargé négativement. Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$  83
- Figure IV.7:** La distribution de force/énergie d'interaction de deux plans avec des potentiels constants en électrolytes différent pour la même concentration  $10^{-4}$  M, du **2:2**, **2:1**, **1:2**, et **1:1** de haut en bas du maximum global de chaque courbe. 85
- Figure IV.8:** La distribution de force/énergie d'interaction de deux plans avec des potentiels constants en électrolytes différent pour la même longueur de Debye  $k^{-1}=20$  nm du **2:1** , **2:2**, **1:2**, et **1:1**, du change d'électrolytes de haut en bas du maximum global de chaque courbe 86
- Figure IV.9:** La pression  $P$  (panneaux supérieurs) et l'énergie  $W$  (bas panneaux) de l'interaction des électrolytes avec la même concentration et les valences du Co-ion : (a) **+1**, (b) **+2**. 88

# sommaire

<b>Introduction Générale</b>	01
------------------------------	----

## **CHAPITRE I: La membrane cellulaire**

I.1. Historique de la représentation de la membrane biologique	05
I.1.1. Découverte et premières observations de la cellule	05
I.1.2. Quelques modèles de membrane cellulaire jusqu'en 1972	05
I.2. Les constituants de la membrane plasmique	09
I.2.1. Les lipides	11
I.2.2. Les protéines membranaires	17
<b>Références</b>	20

## **CHAPITRE II: La double couche électrique**

II.1. Introduction	23
II.2. Modèles physiques de la double couche	23
II.3. La couche diffuse	27
II.3.1. L'équation de Poisson-Boltzmann	27
II.3.2. Définition de la distribution de potentiel	30
II.3.3. La densité de charge de la couche diffuse	32
II.4. La couche compacte	33
II.4.1. L'adsorption spécifique	33
II.4.2. La densité de charge de la couche compacte	36
II.4.3. Distribution de potentiel dans la couche compacte	37
II.5. Le potentiel zêta	39

<b>Références</b>	41
-------------------	----

## **CHAPITRE III: Propriétés électrostatiques des membranes**

III.1. Introduction	44
III.2. Les surfaces chargées dans un liquide: considération générale	46
III.2.1. L'équation de Poisson-Boltzmann	47
III.2.2. Energie libre électrostatique et pression électrostatique	49
III.2.3. L'équation de Poisson-Boltzmann: théories récentes et expériences	50
III.3. Une seule membrane plane et chargée	51
III.3.1. Absence d'électrolyte	52
III.3.2. Avec l'électrolyte	53
III.4. Deux membranes planes et chargées	55
III.4.1. Absence d'électrolyte	56
III.4.2. Présence d'électrolyte	58
III.4.2.1. Région du gaz idéal	60
III.4.2.2. Région de Gouy-Chapman	62
III.4.2.3. Région intermédiaire	63
III.4.2.4. Région de Debye-Hückel	64
III.5. Conclusions et perspectives d'avenir	66
<b>Références</b>	67

## **CHAPITRE IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann**

IV.1. Introduction	73
IV.2. La théorie générale de Poisson-Boltzmann et les interactions	73

de la double couche électrique (EDL)	
IV.3. Algorithme de calcul	74
IV.3.1. Cas de deux plans aux potentiels constants	78
IV.3.2. Cas de deux plans portants des charges constantes	81
IV.3.3. Cas d'un plan à potentiel constant et un l'autre à une charge constante de même signe	81
IV.3.4. Cas d'un plan à potentiel constant et l'autre avec une charge constante : signes opposés	84
IV.4. Application de la méthode	84
<b>Références</b>	89
<b>Conclusion Générale</b>	91





*Introduction générale*

## INTRODUCTION GENERALE

Les cellules vivantes renferment une importante quantité de membranes qui assurent une grande diversité de rôles, en faisant une composante omniprésente et essentielle de la vie cellulaire. Leur fonction première est sans aucun doute la compartimentation. Celle de la cellule elle-même, par la membrane plasmique, mais également du noyau, par la membrane nucléaire, et des autres organites internes (tel l'appareil de Golgi ou le réticulum endoplasmique). Le transport de matériel (protéines) d'un compartiment à un autre de la cellule est par ailleurs pris en charge par des vésicules « cargos », particules sphériques enveloppées par une membrane, qui se déplacent en suivant les autoroutes de la cellule que sont les filaments du cytosquelette. Les membranes assurent l'intégrité des compartiments qu'elles délimitent en empêchant ou freinant considérablement le libre passage de macromolécules et d'ions. Un transport actif et régulé est toutefois assuré à travers la membrane pour permettre les échanges nécessaires à la survie et au fonctionnement cellulaire, ainsi que la transduction du signal qui transforme une information reçue à la périphérie de la cellule sous forme de photon, ion, petite molécule ou macromolécule en cascade d'événements biochimiques conduisant à la réponse cellulaire.

Bon nombre de lipides composant les membranes biologiques sont chargés négativement, comme les phosphatidylserine (PS), phosphatidylglycerol (PG), phosphatidylacide (PA) ou phosphatidylinositol (PI). Les interactions électrostatiques, malgré la présence importante d'interactions spécifiques de type ligand récepteur et la forte salinité des milieux cellulaires (qui écrantent les interactions), semblent jouer néanmoins un rôle important dans l'interaction que peut avoir une cellule avec son environnement, notamment dans l'adhésion cellulaire, ou encore les liaisons protéines-lipides (la Myosine-I se lie fortement aux phosphatidylserines par exemple), les processus de fusion dépendant du calcium ou les interactions peptides-membranes bactériennes (les peptides antibactériens sont en général chargés positivement et interagissent fortement avec les membranes des bactéries, chargées négativement). Malgré tout, l'implication et le rôle des interactions électrostatiques dans les membranes biologiques restent encore un sujet que très partiellement exploré. C'est pourquoi les membranes chargées représentent des systèmes modèles très intéressants. De l'influence des interactions électrostatiques sur les fluctuations d'une membrane fluide aux interactions de ces même

membranes avec des macroions (ADN, protéines, billes chargées....), toute une série de travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés. Ces travaux reposent en grande partie sur la théorie de la double couche électrique utilisée depuis fort longtemps. La théorie de la double couche électrique fait appel à diverses notions physico-chimiques et les concepts de sa formulation reposent sur les travaux éminents de certains auteurs.

Le potentiel électrique est la grandeur physique essentielle dans l'étude de la double couche. La détermination de ce potentiel électrique au sein de cette double couche permet la caractérisation de l'environnement (électrolyte) de la membrane chargée. Une équation très connue, introduite pour la première fois dans l'étude des solutions d'électrolytes par Debye et Hückel est souvent utilisée dans cette étude. C'est la combinaison de deux équations très connues celle de Poisson, et celle de Boltzmann, on le nomme équation de Poisson-Boltzmann. En effet, cette équation relève de la théorie de champs moyens, elle permet de déterminer le potentiel créé par une surface chargée en un point de la solution et par suite la distribution de charge à proximité de cette surface. C'est une équation non linéaire, du second degré dont la résolution pose parfois problème.

Ce mémoire présente une étude des interactions électrostatiques se manifestant dans ces "systèmes chargés" étudiés, sans pour autant être exhaustif car le sujet est très vaste. Il s'articule autour de quatre chapitres. Le premier décrivant la membrane cellulaire, permet d'avoir une idée sur sa structure complexe ainsi que sur les divers modèles adoptés dans l'histoire de son étude. Il nous permet entre autre d'apprécier le modèle physique adopté dans notre mémoire et qui représente la membrane comme étant tout simplement une surface chargée. Pour plus de clarté, le deuxième chapitre introduit la théorie de la double couche électrique au voisinage d'une surface chargée plongée dans un réservoir d'électrolyte. Le chapitre trois par ailleurs, présente un état d'art concernant les interactions électrostatiques se manifestant entre membranes chargées modulées par la présence d'un électrolyte ajouté. Comme application, nous avons étudié l'interaction entre deux membranes planes sous divers conditions aux limites (cas symétrique et asymétrique). Pour cela nous avons choisi une méthode de résolution simple et directe pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann proposée par Junfeng Zhang et ses collaborateurs [1, 2]. Les résultats obtenus révèlent une dépendance accrue de la force s'exerçant entre les membranes avec le type de coions présent dans la solution.

## **Références:**

[1] J.Zhang, A. Drechsler, K. Grundke, D.Y. Kwork (2004): *A simple and practical approach to implement the general Poisson Boltzmann equation of symmetric and asymmetric electrolytes for layer interactions, colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 242, 189-193.

[2] J.Zhang, A. Drechsler, K. Grundke, D.Y. Kwork (2006): *A simple and practical approach to implement the general Poisson Boltzmann equation of symmetric and asymmetric electrolytes for layer interactions colloids and surfaces, Journal of colloid and interface Science* ,300, 391-395



*CHAPITRE I*

*Résumé du chapitre :*

*Ce chapitre introduit à la façon d'un biologiste les différents modèles ainsi que la composition des membranes biologiques.*

*Ceci nous permettra d'apprécier le modèle physique adapté dans la plupart des travaux qui traitent les interactions électrostatiques des membranes biologiques avec leurs environnements.*

**I.1. Historique de la représentation de la membrane biologique:****I.1.1. Découverte et premières observations de la cellule:**

L'apparition de la notion de membrane cellulaire remonte aux premiers travaux de cytologie du XVII<sup>ème</sup> siècle.

En 1839, Schwann propose la première théorie cellulaire: la cellule y est décrite comme une petite chambre limitée par une paroi [1]. La membrane est alors considérée comme un simple sac contenant les différents constituants de la cellule. Les différents organites cellulaires sont peu à peu découverts au cours des XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles.

Entre 1940 et 1950 apparaissent deux nouvelles techniques qui permettent des progrès rapides dans la connaissance de la structure cellulaire et de la membrane plasmique: *l'ultracentrifugation différentielle* et *la microscopie électronique* [1]. Il est désormais possible d'isoler les constituants cellulaires, de comparer les images obtenues en microscopie électronique sur les constituants isolés et les coupes de cellules, et surtout de déterminer les activités biologiques de ses constituants.

**I.1.2. Quelques modèles de membrane cellulaire jusqu'en 1972:****Ⓢ Modèle d'Overton (1885-1910)**

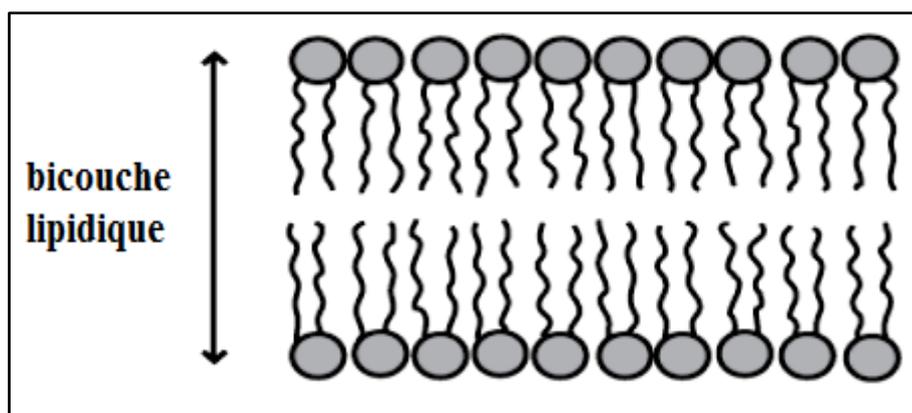
Overton découvre que les substances non polaires passent rapidement à travers la membrane. Cette observation rend obsolète le modèle de l'époque selon lequel la membrane n'est perméable qu'à l'eau. A partir de ces études, Overton propose deux hypothèses préliminaires [2] :

- (i) il existe des similitudes entre les membranes cellulaires et les lipides présents dans l'huile d'olive.
- (ii) certaines molécules – les lipides – passent à travers la membrane en se "dissolvant" à l'intérieur de la membrane constituée elle-même de lipides.

En 1917, Langmuir [20] formule l'hypothèse selon laquelle les lipides forment une monocouche sur l'eau en s'orientant verticalement, leurs chaînes carbonées étant hors de l'eau alors que leurs groupements polaires restent en contact avec la surface de l'eau.

### Ⓢ Modèle de Gorter et Grendel (1937)

En 1925, Gorter et Grendel solubilisent les lipides d'un globule rouge à l'aide d'acétone [3]. En utilisant une cuve de Langmuir [20], ils mesurent la superficie de la monocouche de lipide ainsi formée. Parallèlement, ils évaluent que la surface calculée d'un globule rouge est alors égale à la moitié de la superficie mesurée de la monocouche de lipide provenant de ce globule rouge; ils concluent que la membrane est une double couche de lipides (**figure I.1**).



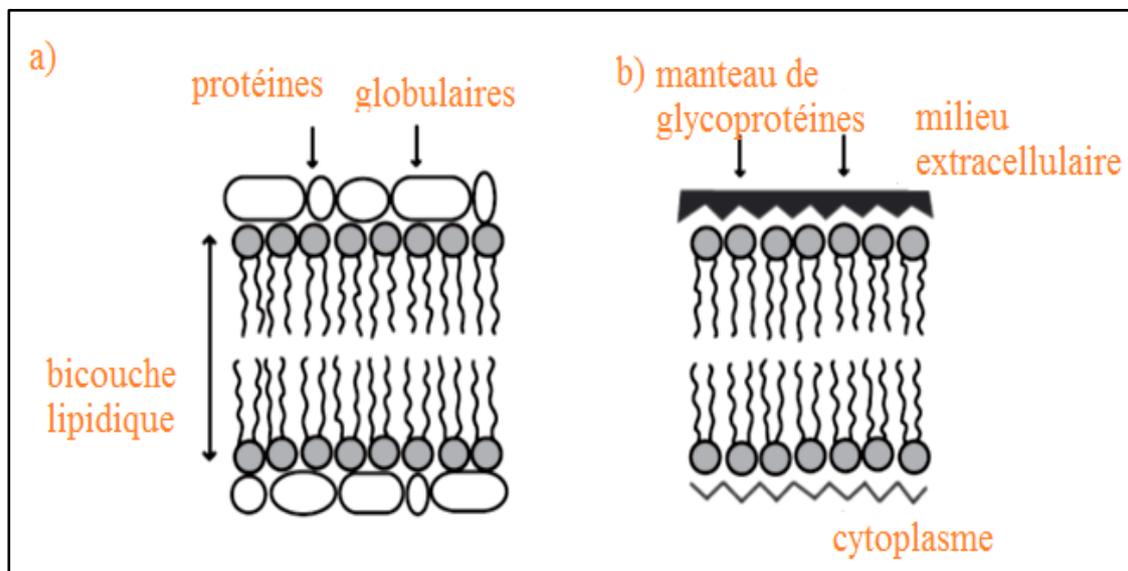
*Figure I.1 - Bicouche lipidique. Modèle de Gorter et Grendel, 1937[3].*

### Ⓢ Modèle de Danielli et Davson et modèle de Robertson (1935-1970)

Le modèle de bicouche lipidique ne permet pas d'expliquer que la tension superficielle de l'interface membrane-eau est toujours inférieure à celle d'une interface huile-eau. La faible tension superficielle de l'interface membrane-eau ne peut s'expliquer si la membrane ne contient que les lipides; au contraire, lorsque des

protéines sont ajoutées à l'huile ou l'eau, elles adsorbent à l'interface et induisent une réduction de la tension superficielle de l'interface huile-eau.

Ces différentes observations ont conduit Danielli et Davson à proposer un nouveau modèle en 1935 [4], dans lequel les protéines sont parties intégrantes de la membrane. Chaque côté de la bicouche lipidique est recouvert d'un manteau de protéines globulaires, les protéines étant attachées par des liaisons ioniques aux têtes polaires des lipides (**figure I.2a**). Ce modèle est étendu quelques années plus tard à des protéines dépliées et qui peuvent constituer un fin manteau protéique en contact étroit avec les lipides.



**Figure I.2** - Modèles de membrane cellulaire [4,5]

a) Modèle de Danielli et Davson, 1935. b) Modèle de Robertson, 1964.

Ce modèle semble confirmé par les premières images de microscopie électronique obtenues par Robertson [5] : la membrane est une structure de 7-8 nm d'épaisseur en trois lames (deux lignes noires supposées être les protéines entourent une zone claire correspondant à la bicouche lipidique). Ces images montrent également que la membrane biologique est asymétrique et que toutes les membranes des cellules ont la même composition.

De nombreuses observations mettent néanmoins à mal ce modèle de *membrane unité* [6], représenté sur la **figure I.2b**). D'abord, les membranes ne sont pas symétriques et le rapport du nombre de lipides sur le nombre de protéines change d'une cellule à l'autre. Ensuite, cette structure paraît instable: les protéines membranaires sont amphiphiles et leurs zones hydrophobes se trouvent selon ce modèle dans un environnement aqueux; un manteau protéique sépare de l'eau les têtes polaires des lipides. D'autre part, les images obtenues par la technique de cryo-fracture [7] semblent indiquer que des protéines sont incluses à l'intérieur de la bicouche lipidique.

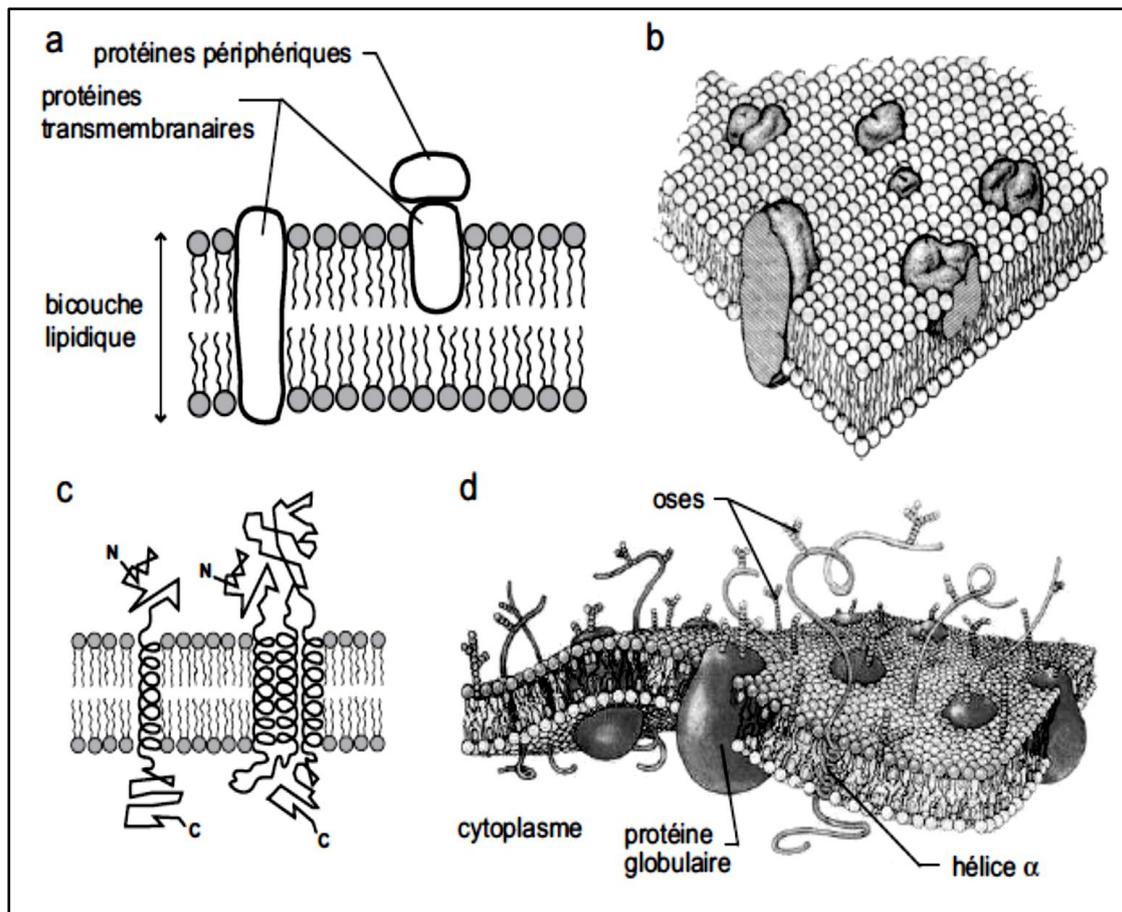
Enfin, ce modèle donne également une image statique des composants de la membrane. Or les expériences de Frye et Edidin [8] mettent en évidence la fluidité de la membrane et la mobilité des protéines membranaires.

### © **Modèle de Singer et Nicolson (1972)**

Singer et Nicolson partent du modèle de la bicouche lipidique de Gorter et Grendel et utilisent les découvertes de Frye et Edidin en matière de fluidité de la membrane et de mobilité des protéines. Ce modèle de la *mosaïque fluide* [9] reste le modèle de référence, même s'il a subi quelques modifications. La membrane plasmique y est décrite comme une bicouche lipidique fluide dans laquelle flottent des protéines.

Dans le modèle original de Singer et Nicolson [9], lipides et protéines sont distribués plus ou moins aléatoirement. Les protéines sont insérées plus ou moins profondément dans la bicouche lipidique sous forme compacte: les protéines peuvent être intégrales (protéines transmembranaires) ou adsorbées à la surface de la bicouche.

Les chaînes polypeptidiques, le plus souvent organisées sous forme d'hélices  $\alpha$  [10] et contenant de nombreux résidus d'acides aminés hydrophobes, prennent la place des lipides et assurent ainsi la continuité de la partie hydrophobe de la membrane. Les parties les plus hydrophiles des protéines émergent sur au moins une des deux faces de la bicouche. La face externe de la membrane est rendue encore plus hydrophile par la présence de résidus osidiques (**figure I.3d**). L'agitation thermique est responsable de la diffusion et de la rotation de toutes les molécules dans le plan de la membrane.



**Figure I.3-** *Modèle de Singer et Nicolson, 1972.*

*a) Schéma 2D. b) Schéma 3D [9]. c) Hélices  $\alpha$  proposées par Unwin et Henderson en 1984. d) Modèle amélioré de la mosaïque fluide, développé dans les années 80. Les oses sont tous situés sur le côté extracellulaire de la membrane. D'après [11].*

## I.2. Les constituants de la membrane plasmique :

La détermination de la composition chimique des membranes cellulaires nécessite un certain nombre d'étapes: séparation des tissus, homogénéisation, centrifugation, extraction et analyse (par chromatographie, diffraction X...).

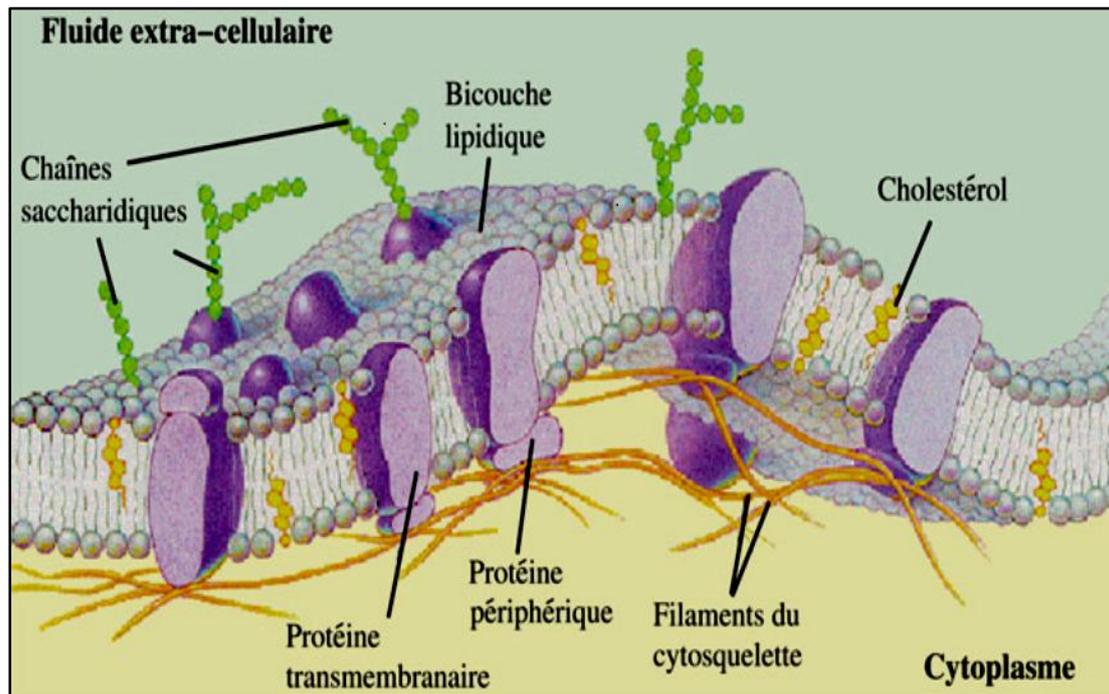
La membrane cellulaire est un assemblage de molécules formant un double feuillet de 5 à 10 nm d'épaisseur qui sépare la cellule de son environnement et délimite le cytoplasme cellulaire, ainsi que les organites à l'intérieur (mitochondries, réticulum endoplasmique, appareil de Golgi...) [1].

Cette membrane cellulaire contribue donc de manière essentielle à la protection, à la croissance, au développement, à l'organisation et la compartimentation du contenu cellulaire.

La membrane est formée d'un ensemble complexe de lipides, de protéines et de polysaccharides maintenus entre eux par des interactions faibles non covalentes (**Figure I.4**). Elle constitue une barrière sélective régulant les échanges de matière entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule: échange de nutriments, de gaz, d'ions, de métabolites... Les constituants principaux de cette membrane sont les lipides, des molécules amphiphiles capables de s'auto-organiser en bicouche, avec leurs têtes hydrophiles au contact de l'eau et leurs chaînes hydrophobes compactées au sein de la membrane.

En plus de son rôle de barrière hydrophobe à la majorité des substrats dissous dans le milieu aqueux environnant (cytosol ou liquides extracellulaires), la membrane sert également de support à de nombreuses protéines (canaux ioniques, aquaporines, PGCR (Protéine G Couplé à un Récepteur ),...) pouvant porter des marqueurs spécifiques (antigènes,...), dont le rôle va être de réguler les échanges transmembranaires et/ou de filtrer l'information biologique grâce à la reconnaissance de signaux chimiques (neurotransmetteur, hormone, sucre, protéine ,...).

Cette reconnaissance enclenche un mécanisme de signalisation cellulaire aboutissant à une réaction de la cellule afin de répondre aux indications de l'environnement extérieur. La composition de la membrane, notamment la nature des lipides et celle des protéines membranaires, reste variable d'une cellule à une autre et se répartit de manière asymétrique au sein de la bicouche lipidique [12].

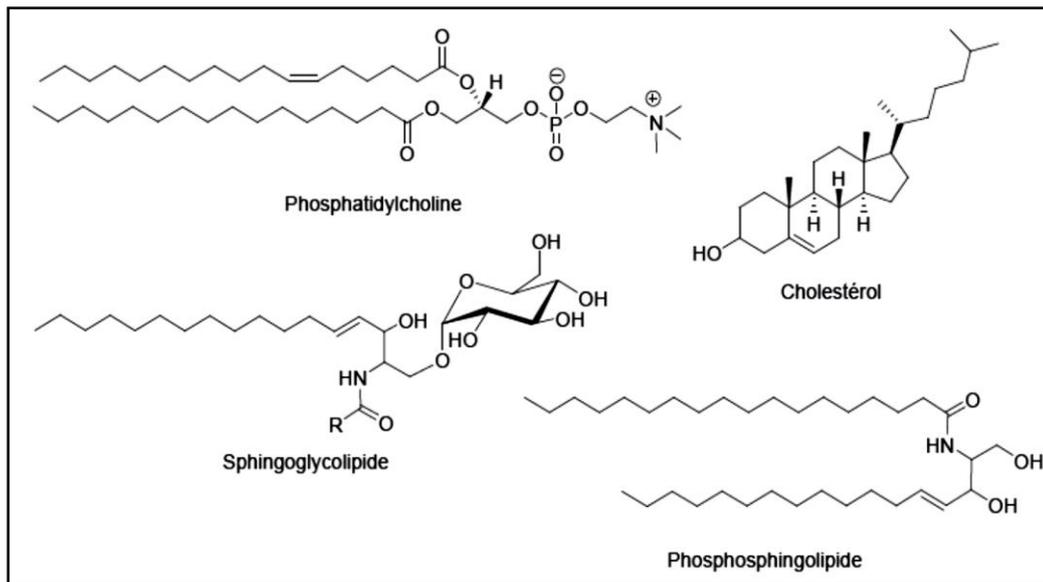


**Figure I.4-** Représentation schématique de la découpe d'une membrane cellulaire.

D'après: [http://sun.menloschool.org/acweaver/cells/c/cell\\_membrane/](http://sun.menloschool.org/acweaver/cells/c/cell_membrane/).

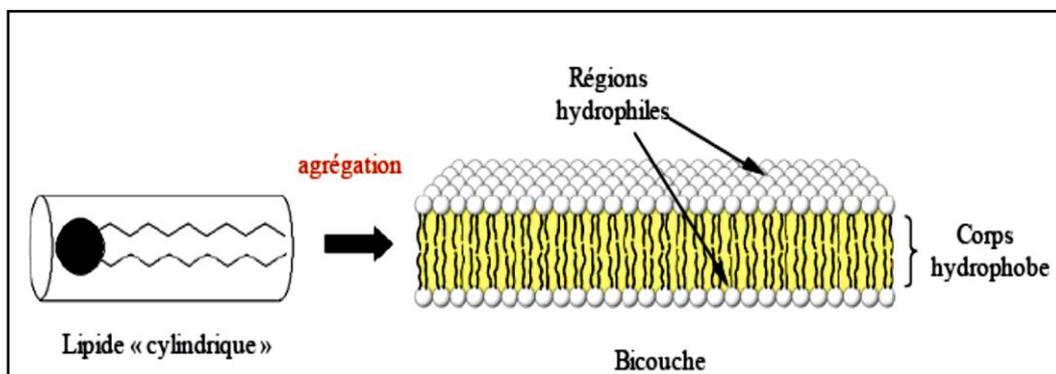
### I.2.1. Les lipides :

Les lipides représentent à peu près 50% de la masse totale des membranes [1]. Les trois principaux types de lipides rencontrés sont: les phospholipides, le cholestérol et les glycolipides (**Figure I.5**). Ce sont des molécules amphiphiles possédant à la fois une partie hydrophile polaire et une partie hydrophobe apolaire. Les phospholipides sont des esters d'acides gras du glycérol avec un groupement phosphoester reliant la partie polaire à la partie hydrophobe composée de deux chaînes aliphatiques. Selon la nature des deux parties polaires et apolaires, il existe une grande variété de phospholipides dont les plus courants sont les phosphatidylcholines, les sphingomyélines et les phosphatidylsérines.



**Figure I.5-** Exemples de différents lipides constituant la membrane cellulaire [1].

Ces lipides présentent généralement une très faible solubilité dans l'eau et leur caractère amphiphile les conduit à s'auto-associer spontanément dans les milieux aqueux pour former des bicouches, forme supramoléculaire la plus stable compte tenu des aires respectives (comparables) de la partie polaire et des deux queues hydrophobes. Pour cela, les chaînes hydrophobes sont dirigées vers l'intérieur de la bicouche tandis que les têtes hydrophiles sont orientées vers les milieux extra- et intracellulaires aqueux (**Figure I.6**).



**Figure I.6-** Agrégation des lipides en bicouche dans un milieu aqueux [1].

Cette bicouche est divisée en deux régions: le corps hydrophobe et la région comportant les têtes hydrophiles. Il est à noter que la membrane est dans un état dynamique, les constituants de la membrane sont en effet, en perpétuel mouvement. Pour cela, chaque compartiment hydrophile et hydrophobe a des propriétés uniques qui affectent différemment la cohésion des constituants dans la bicouche. La région hydrophile composée de têtes polaires chargées, induit des forces coulombiennes avec des molécules d'eau environnantes et les domaines hydrophiles extra membranaires des protéines afin de stabiliser la bicouche. De même afin de limiter l'organisation du milieu aqueux, donc des molécules d'eau, autour des chaînes hydrophobes solubilisées, phénomène qui contribuerait à diminuer l'entropie globale du système, les chaînes hydrophobes s'autoassocient par effet hydrophobe et donnent lieu à la formation de cette barrière hydrophobe, soluble en milieu aqueux grâce à l'hydratation des têtes polaires [13].

Toutes ces interactions non covalentes de faible énergie expliquent la fluidité acquise par la membrane, ce qui fait d'elle un corps parfaitement déformable dans les trois directions de l'espace dans lesquelles les lipides peuvent exécuter des mouvements de diffusion latérale, de rotation et de << flip-flop >> (échanges de lipides entre les feuilletts inférieur et supérieur de la bicouche). La fluidité est également conditionnée par la température qui accélère les mouvements, la quantité de cholestérol et la nature des phospholipides. En effet, la rigidité du cholestérol dû à son noyau tétracyclique hydrophobe diminue la fluidité et augmente la stabilité mécanique de la membrane. Cette fluidité permet aux protéines constitutives de la membrane de se déplacer librement par rotation et diffusion latérale. En raison de sa nature hydrophobe, la bicouche lipidique constitue une barrière à la diffusion des ions ou des molécules polaires qui ne peuvent la traverser qu'au niveau de certaines protéines spécifiques (canaux, pompes, transporteurs,...).

#### ❖ **Propriétés physiques des membranes lipidiques :**

La plupart des lipides peuvent prendre des structures différentes selon leur état physicochimique et les conditions physiques extérieures. La structure en bicouche lipidique est fréquemment rencontrée. Deux paramètres d'ordre peuvent alors être étudiés: la surface moyenne occupée par molécule et la forme de la chaîne carbonée.

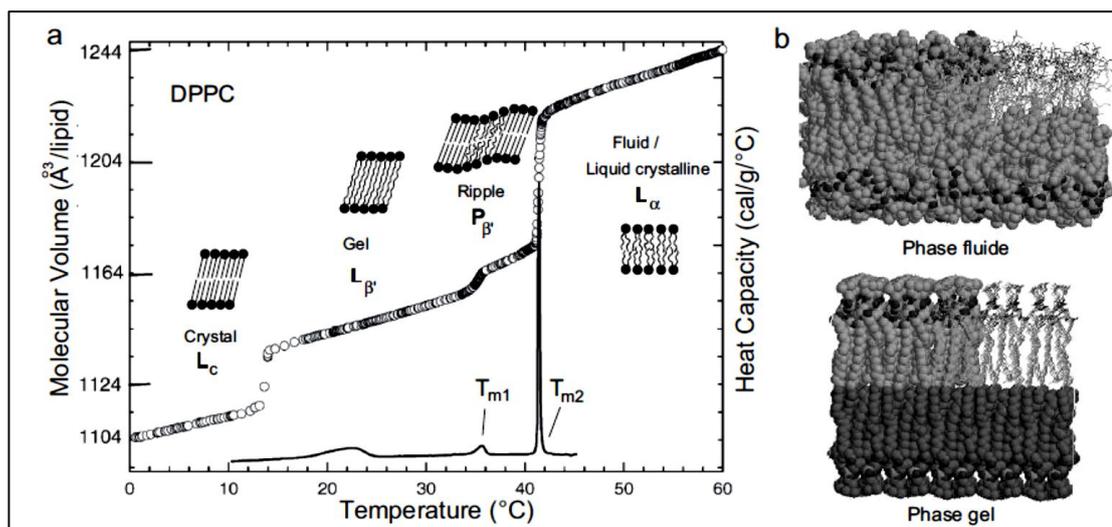
La surface moyenne par lipide est quasiment indépendante de la longueur de la chaîne carbonée. Dans les phases ordonnées, elle est également relativement indépendante de la température: elle est de l'ordre de 0.4 à 0.6 nm<sup>2</sup> [19]. L'épaisseur d'une bicouche dans les phases ordonnées est fonction du diamètre des têtes polaires de lipides, de l'inclinaison des chaînes carbonées et de l'épaisseur de l'interface entre les deux monocouches.

L'inclinaison des chaînes carbonées est due à des contraintes de compactage des têtes polaires; elle disparaît dans les phases désordonnées. La surface moyenne par lipide devient néanmoins plus grande ( $\geq 0.75$  nm<sup>2</sup>) [19], les chaînes carbonées se plaçant les unes par rapport aux autres de façon plus désordonnée. Les chaînes étant agencées de façon moins compacte, l'épaisseur de la bicouche est réduite de 30 à 50% [19] par rapport aux bicouches en phase ordonnée. Cette réduction n'est qu'en partie compensée par l'hydratation supérieure des têtes polaires et par l'augmentation des fluctuations perpendiculairement au plan de la bicouche. Les bicouches fluides sont donc moins épaisses que les mêmes bicouches en phase ordonnée (**figure I.5b**).

Le deuxième paramètre d'ordre possible pour distinguer les différentes phases des bicouches lipidiques est l'ordre de la chaîne carbonée. On distingue généralement les phases suivantes: la phase cristalline, la phase ordonnée (ou phase gel), la phase désordonnée (ou phase fluide ou cristal liquide). Il est néanmoins possible d'affiner une telle distinction en ajoutant d'autres paramètres d'ordre tels que les ordres d'orientation et de rotation des chaînes carbonées et/ou des têtes polaires.

### Ⓢ La phase cristalline et la sous-transition :

A basse température, les lipides hydratés forment des structures cristallines denses. Dans la phase cristal, les chaînes carbonées peuvent être inclinées (phase L<sub>c</sub>) lorsque la température croît, cet état devient instable, l'agitation thermique provoquant en premier lieu des mouvements de rotation des chaînes carbonées. A la température de sous-transition T<sub>s</sub>, il y a transition de phase d'un cristal à deux dimensions en une phase gel moins compacte. L'obtention d'une structure cristalline lamellaire est favorisée par une température basse, de longues chaînes carbonées sans insaturation (i.e. sans double liaison), mais aussi un fort compactage des lipides et une faible hydratation des têtes polaires.



**Figure I.7** – Transitions de phase de la phosphatidylcholine [19].

a) Surface par tête lipidique (cercles) et capacité calorifique (ligne continue) en fonction de la température pour des bicouches de DPPC dans l'eau en excès [14,15].

b) Simulation de dynamique moléculaire pour une bicouche de phosphatidylcholine [16]. Visualisation en mode compact: pour un même nombre de lipides, la bicouche en phase fluide est plus fine et plus étendue latéralement que la bicouche en phase ordonnée.

### ⊙ La phase gel et la prétransition :

Dans la phase gel, les chaînes carbonées des lipides ont toutes la même orientation. Si elles sont inclinées, comme c'est le cas le plus souvent, la phase gel est notée  $L_{\beta'}$  si elles ne le sont pas. Presque toutes les doubles liaisons sont en configuration *trans*, donnant aux chaînes carbonées leur extension maximale. Lorsque la température augmente encore, les chaînes carbonées de lipides dans les phases  $L_{\beta'}$  oscillent de plus en plus rapidement. La mobilité rotationnelle de la tête polaire des phospholipides et la surface moyenne par lipide augmentent notablement à la température de prétransition  $T_p$ . L'augmentation de la surface moyenne occupée dans le plan de la membrane par les chaînes carbonées est néanmoins beaucoup plus faible. Il est probable que, lors de la prétransition, les chaînes carbonées glissent les unes le long des autres, tout en restant en contact étroit (**figure I.7a**). Ceci pourrait expliquer les images obtenues en microscopie électronique qui montrent des ondulations régulières de la surface de la bicouche. On n'observe la prétransition lipidique que

lorsque les têtes polaires des lipides sont suffisamment hydratées et que leurs chaînes carbonées sont complètement saturées. On peut imaginer en effet que les insaturations, créant des coudes dans les chaînes, ne leur permettent pas de glisser les unes par rapport aux autres [19].

### ⊗ La phase fluide et la transition de phase principale :

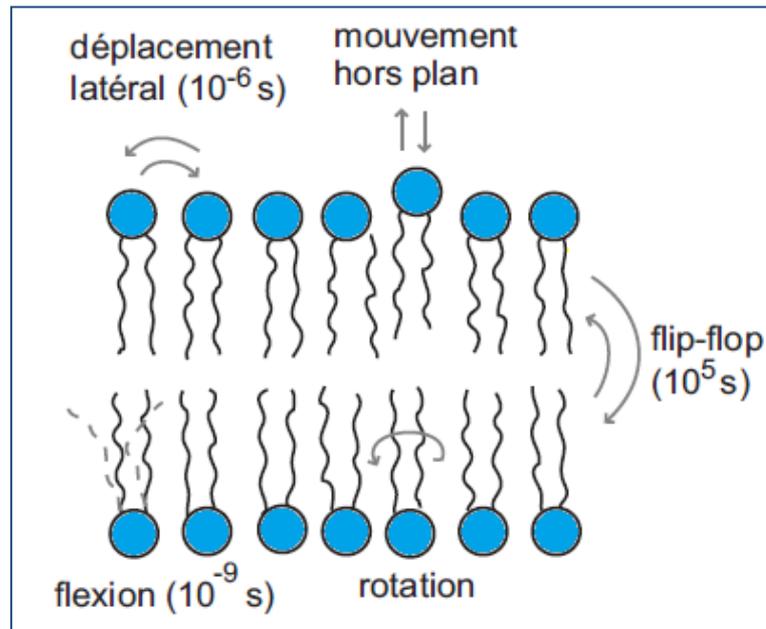
Contrairement aux phases cristal et gel, les chaînes carbonées des lipides en phase fluide sont désordonnées, une plus haute température permettant le passage aisé d'une conformation à une autre. Les mouvements des lipides au sein de la bicouche en phase fluide sont représentés dans la **figure I.8**. Cette phase fluide est également appelée phase liquide-cristallin ( $L_\alpha$ ) ou phase liquide désordonné ( $l_d$ ). Alors que, dans la phase gel, les doubles liaisons des chaînes carbonées sont toutes dans la configuration *trans*, certaines doubles liaisons sont dans la configuration *cis* dans la phase liquide ordonnée. On peut remarquer que l'ordre des chaînes carbonées décroît le long de la normale à la bicouche en direction de l'interface entre les deux feuillet.

Le passage de la phase gel à la phase fluide est une transition du premier ordre (transition qui implique un changement de capacité calorifique et une chaleur latente, alors qu'à une transition du second ordre ne correspond pas de chaleur latente). Cette transition s'effectue à la température de fusion  $T_m$  des lipides. Cette température dépend de la longueur des chaînes carbonées ainsi que de leur degré d'insaturation. L'état  $s_o$  est favorisé par des chaînes d'acides gras saturées (la température  $T_m$  étant alors plus élevée), alors que l'état  $l_d$  est favorisé par l'existence d'une ou plusieurs doubles liaisons dans la chaîne carbonée ( $T_m$  est alors plus basse).

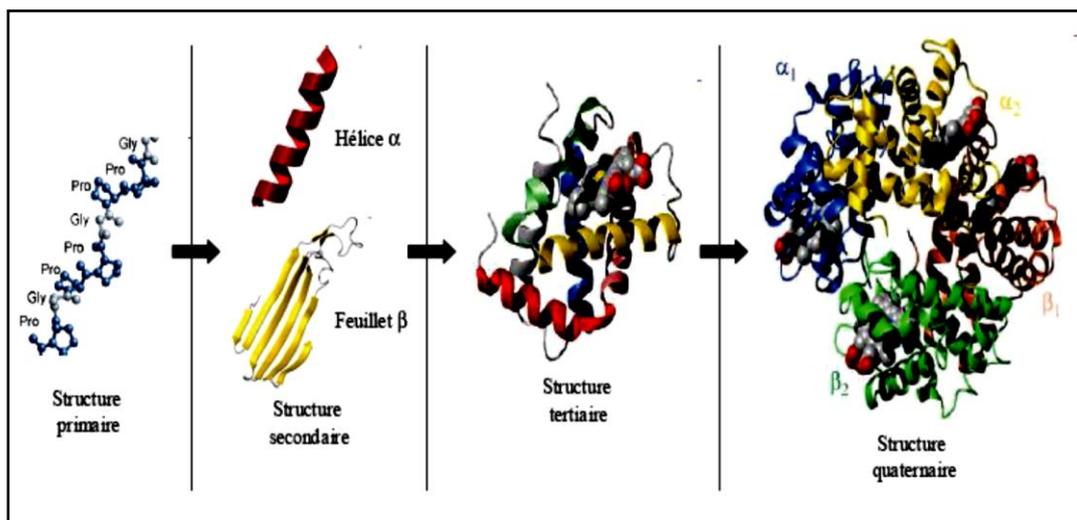
### I.2.2. Les protéines membranaires :

Les protéines sont des macromolécules représentant 50 à 70% de la masse de la membrane cellulaire [1]. Par définition, une protéine est un polymère constitué d'acides aminés naturels reliés entre eux par des liaisons peptidiques (liaison amide). L'enchaînement de ces résidus forme une séquence bien définie de la protéine qui correspond à sa structure primaire. Certains tronçons de cette séquence peuvent s'agencer et se replier en établissant des liaisons hydrogène intramoléculaires entre les parties CO et NH des fonctions amide afin de former la structure secondaire de la

protéine (hélice  $\alpha$ , feuillet  $\beta$ ). La structure tertiaire de la protéine est établie par l'agencement des structures secondaires et des zones amorphes dans l'espace pour lui donner une forme géométrique particulière. Les interactions entre deux ou plusieurs chaînes de structures tertiaires de protéines sont responsables de la formation de la structure quaternaire (**Figure I.9**)

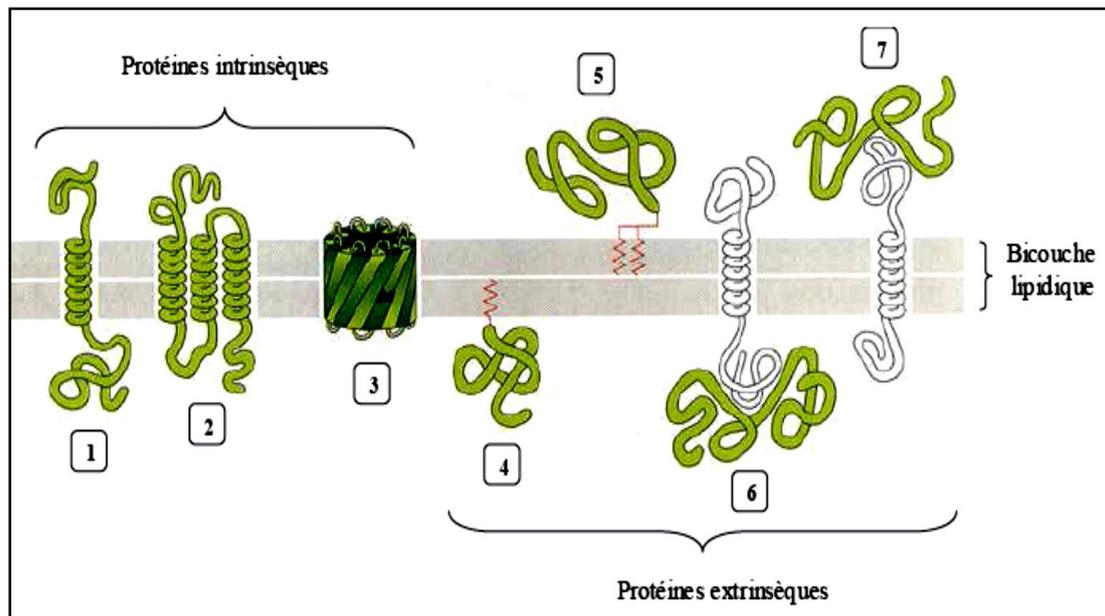


*Figure I.8 – Mouvements autorisés des lipides au sein d'une bicouche [19].*



*Figure I.9- Classification des différentes structures constitutives d'une protéine [1].*

Selon la nature de leur structure et leur mode d'interaction avec la membrane, les protéines membranaires sont appelées extrinsèques (ou périphériques) ou intrinsèques (transmembranaires ou intégrales) en fonction des différents modes d'association avec la bicouche lipidique (**Figure I.10**).



**Figure I.10-** Différents types de protéines membranaires selon sa structure et son association avec la membrane [1].

Les protéines extrinsèques correspondent aux protéines associées en surface à la bicouche lipidique sans la traverser, soit par liaison covalente avec des lipides membranaires situés dans la monocouche externe de la membrane (exemples 4 et 5), soit par des liaisons faibles (interactions électrostatiques ou liaisons hydrogène) avec les extrémités hydrophiles des phospholipides ou de protéines intégrées à la membrane (exemple 6 et 7). Ces protéines peuvent facilement être détachées de la membrane par extraction en utilisant des conditions opératoires modérées avec des solutions à force ionique et pH modulables [1].

Les protéines intrinsèques sont des molécules amphiphiles comportant des régions hydrophiles et hydrophobes qui traversent une ou plusieurs fois la membrane (exemples 1 à 3). Les régions hydrophobes sont majoritairement constituées d'acides aminés portant des chaînes latérales de nature hydrophobe (leucine, valine,...) qui sont repliées sous la forme d'hélices  $\alpha$  et de tonneaux  $\beta$ . Ces structures secondaires ont les parties hydrophobes de leurs acides aminés orientées vers l'extérieur de l'hélice, et se

contractent par des interactions hydrophobes avec les chaînes aliphatiques des acides gras de phospholipides [1].

Le séquençage complet des génomes de différents organismes indique qu'environ 25 à 30% des gènes codent pour l'expression de protéines membranaires [17]. Ce nombre très important reflète l'importance de cette classe de protéine, ainsi que la diversité des fonctions assurées. Les protéines membranaires participent à un grand nombre de processus essentiels de la vie cellulaire tels que les échanges transmembranaires d'ions, de solutés et de signaux métaboliques, la transduction de signaux extracellulaires, l'association des cellules en tissus, la multi-résistance aux drogues.

Cependant, contrairement à leurs homologues solubles, leurs fonctions sont encore mal connues en raison du manque d'information structurale qui est un obstacle certain à l'établissement d'un lien structure-fonction à l'échelle moléculaire. On voit bien que la membrane cellulaire est un système trop complexe, hétérogène et dynamique et qu'il constitue donc une gène indéniable à l'étude des protéines *in vivo* dans leur environnement natif par le biais des techniques de biophysique actuelles utilisées dans la caractérisation structurale (spectroscopie RMN, diffraction des rayons X,...)[18].

**Références:**

- [1] J. Dauvergne, *thèse de Doctorats, Université d'Avignon et des pays du Vaucluse*, 2010.
- [2] E. Overton. *The probable origin and physiological significance of cellular osmotic properties. Vierteljahrschrift der Naturforschende Gesellschaft*, vol. 44, pages 88; –135, 1899.
- [3] E. Gorter & F. Grendel. *On bimolecular layers of lipoids on the of the blood. Journal of Experimental Medicine, chromocytes* vol. 41, no. 4, pages 439 – 443, 1925.
- [4] J. H. Danielli & H. Davson. *A contribution to the theory of permeability of thinfilms. Journal of cell and Comparative physiology*, vol. 5, pages 495 – 508, 1935.
- [5] J. D. Robertson. *The ultrastructure of cell membranes and their derivatives. Biochemical Society Symposium*, vol. 16, pages 3 – 43, 1959.
- [6] J. D. Robertson. *Cellular membranes in development, chapitre Unit membranes: a review with recent new studies of experimental alterations and a new subunit structure in synaptic membranes*, pages 1 – 81. New York/London Academic, 1964.
- [7] P. da Silva & Branton D. *Membrane splitting in freeze et ching. Journal of cellBiology*, vol. 45, pages 598 – 605, 1970.
- [8] L. D. Frye & M. Edidin. *The rapid intermixing of cell surface antigens after formation of mouse. human heterokaryons. Journal of Cell Science*, vol. 7, pages 319, 335, 1970.
- [9] S. J. Singer & G. L. Nicolson. *The fluid mosaic model of the structure of cell membranes. Science*, vol. 175, pages 720 – 731, 1972.
- [10] N. Unwin & R. Henderson. *The structure of proteins in biological membranes. Scientific American*, vol. 250, no. 2, pages 78 – 94, 1984.
- [11] M. S. Bretscher. *The molecules of the cell membrane. Scientific American*, vol. 253, 86 – 90, 1985.
- [12] White S. H., Ladokhin A. S., Jayasinghe S. and Hristova K., *J. Biol. Chem.*, 2001, 276, 32395 – 32398; White S. H., Wimley W. C., *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 1999, 28, 319 – 365.

- [13] *D. Frishman and H. W. Mewes, Nature Struct. Biol.*, 1997, 4, 626, –628; *D. T. Jones, FEBS Lett*, 1998, 43, 281, 285; *T. J. Stevens and I. T. Arkin, proteins*, 2000, 39, 417, –420.
- [14] *J. F. Nagle & D. A. Wilkinson. Dilatometric studies of the subtransition in DPPC. Biochemistry*, vol. 21, pages 3817 – 3821, 1982.
- [15] *S. Tristram–, aple, M. C. Wiener, C. – P, Yang & J. F. Nagle. Kinetics of the sub transition in dipalmitoylphosphatidylcholine dispersions. Biochemistry*, vol. 26, 4288 – 4294, 1987.
- [16] *H. Heller, M. Schaefer & k. Schulten. Molecular dynamics simulation of a bilayer of 200 lipids in the gel and in the liquid crystal phases. Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, 8343 – 8360, 1993.
- [17] *A. Seddon, P. Curnow, P. J. Booth, Biochim, Bio. Phys. Acta*, 2004, 1666, 105. –117.
- [18] *M. Rosen, «Surfactants and Interfacial Phenomena », 3rd Ed., Hoboken: John wiley & Sons, Inc., 2004.*
- [19] *WAWRIZINIECK Laure, thèse de doctorats, Université Aix. MarseilleII, 2006.*
- [20] *Langmuir, I., 1938, J. chim. Phys. 6, 873.*



*CHAPITRE II*

*Résumé du chapitre :*

*Ce chapitre introduit la théorie de la double couche électrique au voisinage d'une surface chargée (membrane) plongée dans un réservoir d'électrolyte [14]. Cette théorie s'impose dans l'étude des interactions électrostatiques des surfaces chargées. Sa popularité de par ses résultats satisfaisants lui a permis de subsister jusqu'alors. Son exposition dans ce mémoire est nécessaire pour une compréhension plus poussée concernant les interactions de type coulombiennes.*

**II.1. Introduction:**

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, ces deux milieux interagissent. On peut apercevoir simplement à l'œil nu la manifestation de phénomènes physiques, comme par exemple, une goutte d'eau sur une surface donnée dont la forme et le comportement dépendent des tensions de surface de chaque phase. Cette vision vulgarisée de la surface de contact entre les deux milieux que l'on nomme interface laisse entrevoir l'étendue des réactions et interactions qui sont présentes à une échelle microscopique entre la surface d'un solide et une solution.

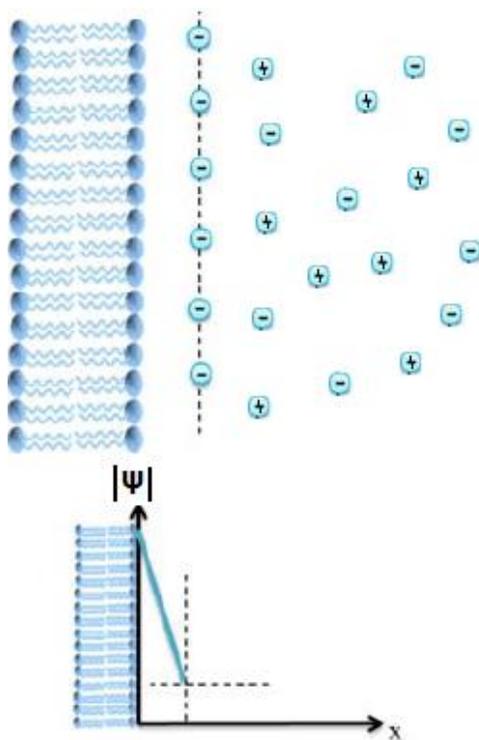
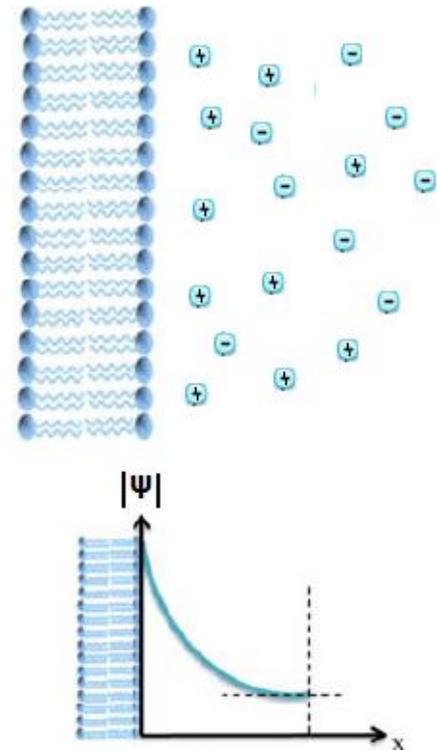
Le cas d'un solide, possédant une charge de surface en présence d'une solution ionique, est d'autant plus sujet à des phénomènes interfaciaux. La charge du solide perturbe l'état du liquide au niveau de l'interface. Cette perturbation va créer une région interfaciale, la double couche électrique, qui correspond à une transition continue entre le solide et les caractéristiques initiales du liquide. La théorie de la double couche électrique fait appel à diverses notions physico-chimiques et les concepts de sa formulation reposent sur les travaux éminents de certains auteurs.

**II.2. Modèles physiques de la double couche:**

Le terme de double couche électrique ou plus simplement de double couche, est utilisé pour décrire l'arrangement des charges et des dipôles orientés à l'interface avec le solide.

La structure de double couche est parfois représentée simplement par deux plans chargés contraires. Ce modèle initiatique de double couche a été proposé par Helmholtz [14]. L'interface entre le solide et l'électrolyte est symbolisée par deux plans chargés à l'image d'un condensateur, l'un illustrant la charge à la surface du solide, l'autre constitué d'ions contrebalançant cette charge de surface (figure II.1(a)). Mais ce modèle de Helmholtz ne prend pas en compte les interactions entre la surface chargée et les espèces ioniques au sein de la solution (i.e. au-delà des ions adsorbés). La concentration des ions en solution n'a

également aucune influence dans la description proposée par Helmholtz. Gouy et Chapman ont développé un modèle prenant en compte l'influence de la surface chargée du solide sur les ions en solution à son voisinage [14]. Ils ont considéré que la double couche était caractérisée par une variation du potentiel électrique et des concentrations ioniques (figure II.1(b)).

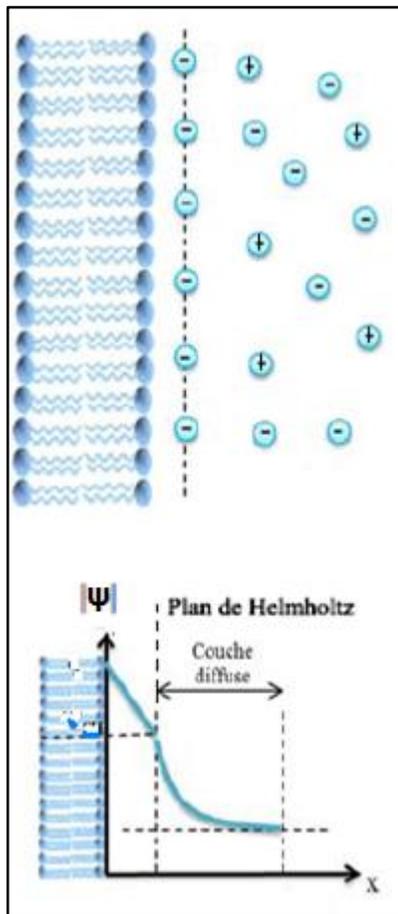
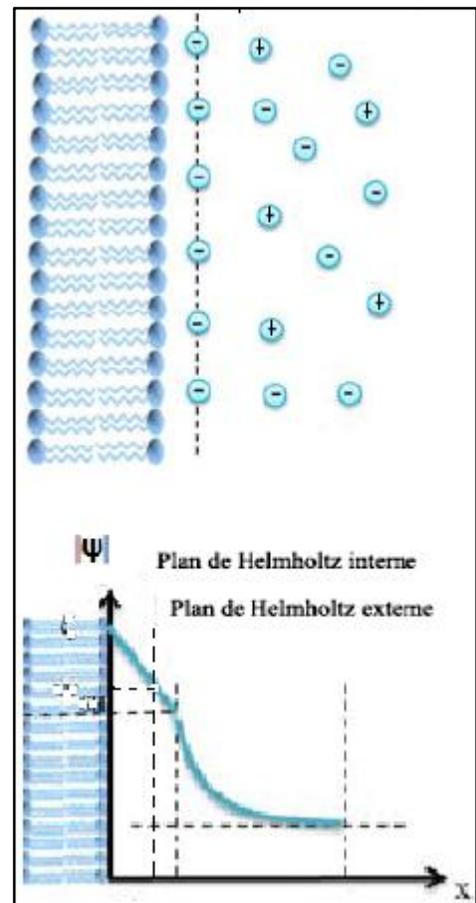
(a) *Modèle de Helmholtz*(b) *Modèle de Gouy-Chapman*

**Figure II.1-** Représentation physique de la double couche électrique et de la variation du potentiel électrique qui lui est associé [1]. Modèles de Helmholtz (a) et de Gouy-Chapman (b).

Les différentes populations ioniques obéissent à une loi de distribution définie par Boltzmann et qui porte son nom. La double couche n'est alors plus une couche compacte limitée à la surface, mais une région interfaciale dans laquelle les ions ont un certain degré de liberté pour se déplacer. Cette région est appelée couche diffuse; elle possède une certaine épaisseur qui est fonction de la concentration des ions en solution. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte la taille des ions, les ions sont considérés comme des charges électriques ponctuelles. Cette approximation pose un problème physique quant à la notion de concentration à la

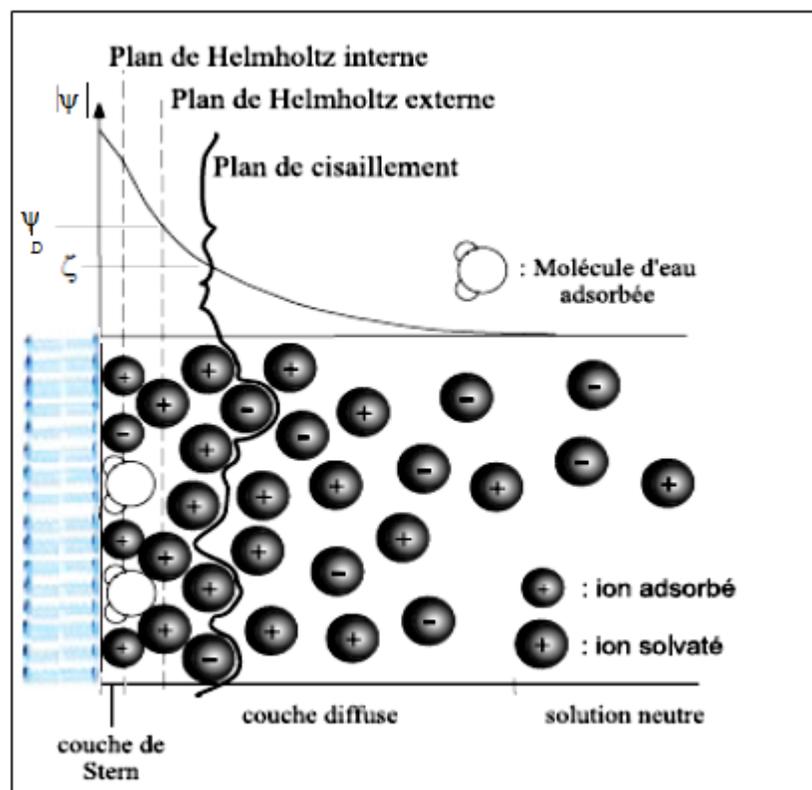
surface même du solide. Des ions se trouveraient ainsi à l'abscisse  $x = 0$ , ce qui est impossible étant donné leur taille physique; il existe une distance limite d'accessibilité à la surface qui correspond au rayon ionique.

Stern a en fait utilisé les notions des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman pour élaborer une double couche constituée d'une couche compacte qui est proche de la surface et d'une couche diffuse qui s'étend jusqu'au sein de la solution (figure II.2(a)). Cette combinaison a permis à Stern d'éliminer les principales lacunes des deux précédents modèles. Les ions de la couche diffuse ressentent l'influence électrostatique de la surface chargée tandis que la couche compacte est le siège de l'adsorption spécifique. Ce phénomène correspond à une affinité entre une surface et une espèce ionique donnée.

(a) *Modèle de Stern*(b) *Modèles de Grahame*

**Figure II.2-** Représentation physique de la double couche électrique et de la variation du potentiel électrique qui lui est associé [1]. Modèles de Stern (a) et de Grahame (b).

A la suite des travaux de Stern, Grahame (figure II.2(b)) puis Bockris et al [1, 2, 3] (figure II.3) ont développé et apporté des précisions sur le modèle physique de la double couche. La principale caractéristique du modèle de Stern est la notion de deux couches bien distinctes. L'interprétation de la couche compacte comme étant constituée d'ions adsorbés spécifiquement (non solvatés) est à l'initiative de Grahame. Celui-ci propose plus précisément un modèle de couche compacte selon lequel deux plans caractéristiques apparaissent; l'un correspondant aux ions adsorbés spécifiquement et un autre plus éloigné de la surface correspondant à des ions adsorbés à la surface étant encore solvatés (figure II.2(b)). Bockris, Devanathan et Muller conservent le principe de Grahame en prenant en compte le solvant. Ils considèrent l'influence de la surface chargée électriquement sur les molécules du solvant par l'adsorption de celles-ci à la surface au niveau de la couche compacte (figure II.3). Dans des solvants dipolaires telle que l'eau, il existe une réelle interaction entre la surface du solide et les molécules du solvant qui sont associées à des dipôles électriques.



**Figure II.3-** Modèle de la double couche électrique proposé par Bockris et al. Représentation physique et évolution du potentiel électrique [1, 2, 3]. Les grandeurs  $\psi_D$  et  $\zeta$  sont respectivement les potentiels de Helmholtz et zêta.

Les différents modèles de double couche reposent principalement sur deux hypothèses majeures :

- Ⓢ La surface du solide est supposée plane et possédant une densité de charge homogène. L'étude de la double couche est ainsi unidimensionnelle.
- Ⓢ Le solvant est considéré comme un continuum; les molécules du solvant ne sont pas prises en compte en tant qu'entités propres. Le solvant est ainsi caractérisé par ce que l'on nomme la fonction diélectrique qui est une propriété fondamentale pour un matériau donné. La constante diélectrique peut avoir une valeur différente dans la couche diffuse ( $\sim 80$ ) et dans la couche compacte ( $\sim 6$ ) [14].

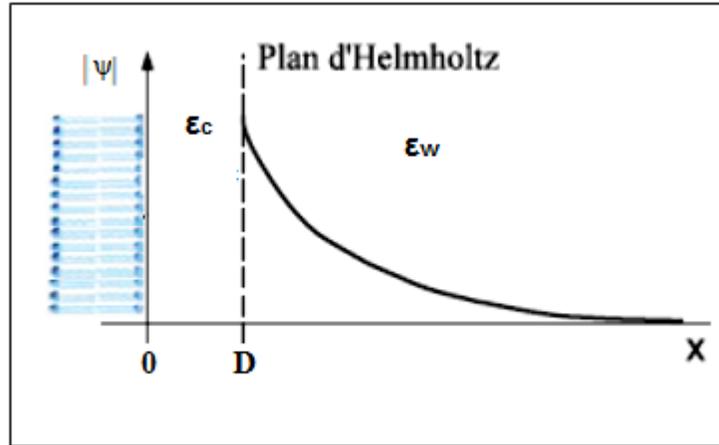
Les figures II.1, II.2 et II.3 présentent divers modèles physiques de double couche accompagnés du profil de potentiel électrique correspondant. Le potentiel électrique évolue bien différemment selon le modèle choisi démontrant ainsi l'importance de l'élaboration et de la fiabilité d'un modèle physique de double couche.

Le potentiel électrique est la grandeur physique essentielle de l'étude de la double couche. La détermination du potentiel électrique au sein de la double couche permet la caractérisation de celle-ci via le paramètre fondamental qu'est le potentiel zêta, noté  $\zeta$  (figure II.3) [14]. Celui-ci correspond au potentiel électrique pris au plan de cisaillement. Pour pouvoir définir qualitativement et quantitativement le potentiel zêta, il est nécessaire au préalable d'introduire et de développer les lois régissant une distribution de potentiel au voisinage d'une charge électrique dans un milieu donné.

### II.3. La couche diffuse:

#### II.3.1. L'équation de Poisson-Boltzmann:

La double couche est composée de la couche compacte et de la couche diffuse au sein desquelles le potentiel électrique évolue en fonction de la charge de surface du solide mais aussi en fonction des propriétés de chacune des couches (figure II.3). La figure II.4 présente un exemple de profil de potentiel dans la double couche. La distribution de potentiel au niveau de la couche diffuse ( $x \geq D$ ) obéit aux lois classiques de l'électrostatique [14].



**Figure II.4-** Un exemple de distribution de potentiel au niveau de l'interface solide-liquide. Dans le cas présenté, la couche compacte ( $0 \leq x \leq D$ ) est vide de charges; elle possède une permittivité  $\epsilon_c$ . La couche diffuse ( $x \geq D$ ) est caractérisée par une permittivité  $\epsilon_w$ , constante et égale à celle de la solution [4].

Une charge électrique telle une surface chargée, crée à son voisinage un champ électrique. La présence de charges électriques dans ce voisinage perturbe le champ électrique qui est alors défini par l'équation de Poisson :

$$\text{div } \vec{D} = \text{div } \epsilon \epsilon_0 \vec{E} = \rho \quad (\text{II.1})$$

avec  $\vec{E}$ , le champ électrique;  $\vec{D}$ , le vecteur déplacement;  $\rho$ , la densité de charge locale correspondant au nombre de charges par unité de volume (au niveau de la couche diffuse) et  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  sont respectivement les permittivités du milieu et de l'air. Le potentiel électrique est défini par l'équation II.2 :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\psi \quad (\text{II.2})$$

Les équations II.1 et II.2 permettent d'écrire :

$$\text{div}(\epsilon \epsilon_0 \overrightarrow{\text{grad}}\psi) = -\rho \quad (\text{II.3})$$

Dans la région  $x \geq D$ , la constante diélectrique est constante ( $\epsilon\epsilon_0 = \epsilon_W$ ), (où  $\epsilon_W$  est la constante diélectrique de l'eau); l'équation II.3 permet d'exprimer la forme usuelle de l'équation de Poisson :

$$\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}\psi) = \nabla^2\psi = -\rho/\epsilon\epsilon_0 \quad (\text{II.4})$$

Dans la région de la couche diffuse, les charges électriques présentes c'est-à-dire les espèces ioniques sont sensibles au champ électrique créée par la charge de surface du solide. Influencées par le potentiel électrique, les populations ioniques dans la couche diffuse se distribuent selon l'équation de Boltzmann:

$$n_i = n_0^{(i)} \exp\left(\frac{-ez_i\psi}{KT}\right) \quad (\text{II.5})$$

$n_i$  représente la population par unité de volume des ions  $i$ , de valence  $z_i$ , à un point de la couche diffuse (abscisse  $x$ ) ayant pour potentiel  $\psi(x)$ , noté  $\psi$ .  $n_0^{(i)}$  est la population des ions  $i$  au sein de la solution possédant un potentiel  $\psi_0$  qui est considéré nul étant donné l'électro-neutralité de la solution.

Les ions en solution sont considérés comme des charges ponctuelles interagissant entre elles et avec la surface chargée au moyen des forces coulombiens [5]. Ces charges ponctuelles sont totalement dissociées de la surface ( $x = 0$ ); seuls les ions compris dans la couche diffuse ( $x \geq D$ ) sont considérés. La densité volumique de charge  $\rho$  est définie par :

$$\rho = \sum_i e n_i z_i \quad (\text{II.6})$$

L'équation II.6 permet de redéfinir l'équation de Poisson (équation II.4) :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i e z_i n_0^{(i)} \exp\left(\frac{-ez_i\psi}{KT}\right) \quad (\text{II.7})$$

L'équation II.7, appelée équation de Poisson-Boltzmann, définit fondamentalement les phénomènes physiques dans un milieu diélectrique contenant des particules chargées. Le champ d'application est assez vaste telle l'étude des solutions électrolytiques et colloïdales, du transport ionique, ou encore des électrodes [4].

En marge de l'équation de Poisson-Boltzmann, le paramètre  $\kappa$ , apparaît lorsque l'on considère un très faible potentiel  $\psi$  c'est-à-dire que l'on suppose  $e z_i \psi / K T \ll 1$ . Dans ce cas, en supposant l'approximation de Taylor de la fonction  $e^x$  pour  $x$  très petit, l'équation de Poisson-Boltzmann (équation II.7) peut s'écrire:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (\text{II.8})$$

avec le paramètre  $\kappa$  étant défini par:

$$\kappa = \left( \sum_i \rho_{i\infty} \frac{e^2 z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 K T} \right)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

La valeur  $\kappa^{-1}$  est appelée longueur de Debye ;  $\kappa^{-1}$  est exprimée en  $m$ . La longueur de Debye définit l'épaisseur de la double couche.

### I.3.2. Définition de la distribution de potentiel:

L'équation de Poisson-Boltzmann est la base théorique à l'étude de systèmes électromagnétiques et électrostatiques (équation II.7). Elle définit l'évolution du potentiel créé par une charge dans un milieu possédant une densité de charges donnée. L'équation II.7 est une équation différentielle non linéaire du second ordre dont la résolution n'est pas triviale. Cependant, l'équation de Poisson-Boltzmann peut être transformée analytiquement en utilisant l'identité mathématique suivante :

$$\frac{1}{2} \frac{d}{d\psi} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (\text{II.10})$$

L'équation II.7 s'écrit alors :

$$\frac{1}{2} \frac{d}{d\psi} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i e z_i n_0^{(i)} \exp\left(\frac{-e z_i \psi}{KT}\right) \quad (\text{II.11})$$

Elle peut être notée sous la forme différentielle

$$d \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i e z_i n_0^{(i)} \exp\left(\frac{-e z_i \psi}{KT}\right) d\psi \quad (\text{II.12})$$

Après intégration par rapport à la variable  $\psi$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 &= -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0} \int \sum_i e z_i n_0^{(i)} \exp\left(\frac{-e z_i \psi}{KT}\right) d\psi \quad (\text{II.13}) \\ &= \frac{2KT}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i n_0^{(i)} \exp\left(-\frac{e z_i \psi}{KT}\right) + A \end{aligned}$$

avec  $A$ , une constante d'intégration. Sachant qu'au sein de la solution, l'électro-neutralité de celle-ci implique un potentiel électrique nul et constant, la fonction  $\psi(x)$  doit vérifier les conditions aux limites suivantes:  $\psi_{x \rightarrow \infty} = 0$  et  $d\psi/dx|_{x \rightarrow \infty} = 0$ . La constante  $A$  donc pour valeur :

$$A = \frac{2KT}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i n_0^{(i)} \quad (\text{II.14})$$

L'équation II.13 devient alors:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2KT}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i n_0^{(i)} \left[ \exp\left(-\frac{eZ_i\psi}{KT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.15})$$

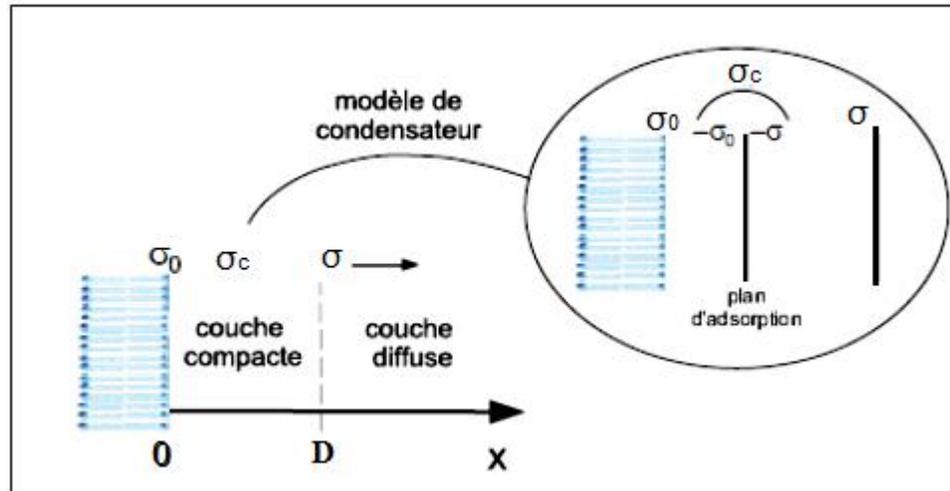
L'équation différentielle suivante détermine ainsi l'évolution du potentiel électrique dans la couche diffuse :

$$\frac{d\psi}{dx} = \pm \left( \frac{2KT}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i n_0^{(i)} \left[ \exp\left(\frac{-eZ_i\psi}{KT}\right) - 1 \right] \right)^{1/2} \quad (\text{II.16})$$

Le signe du deuxième terme de l'équation II.16 dépend du signe de  $\psi(x)$ . A l'infini, le potentiel tend vers  $\mathbf{0}$  ( $\lim_{x \rightarrow \infty} \psi(x) = 0$ ); ainsi si  $\psi(x) \geq \mathbf{0}$  alors l'évolution du potentiel sera décroissante ce qui implique que la dérivée de  $\psi(x)$  est négative ( $d\psi(x)/dx \leq \mathbf{0}$ ). Respectivement, si  $\psi(x) \leq \mathbf{0}$  alors ( $d\psi(x)/dx \geq \mathbf{0}$ ).

### II.3.3. La densité de charge de la couche diffuse:

Différentes hypothèses interviennent dans la détermination de l'équation de Poisson-Boltzmann, notamment au sujet de l'interprétation de la surface du solide. La surface est assimilée à un plan infini uniformément chargé, caractérisé par une densité surfacique de charge (exprimée en  $C/m^2$ ) [5]. La surface chargée est donc interprétée par une densité de charge  $\sigma_0$ ; il est possible également de caractériser par une densité de charge les couches compactes et diffuses (figure II.5). Soient respectivement  $\sigma_c$  et  $\sigma$  les densités de charge de la couche compacte et de la couche diffuse. Tandis que le potentiel électrique permet de donner une information locale, en une certaine abscisse  $\mathbf{x}$ , les densités de charge permettent de caractériser à elles seules chacune des régions de la double couche



**Figure II.5-** Caractérisation de la double couche par les densités de charge  $\sigma_0$ ,  $\sigma_c$  et  $\sigma$ . Analogie avec un condensateur avec  $\sigma_0 + \sigma_c + \sigma = 0$  (condition d'électro-neutralité).

La couche diffuse possède une densité volumique de charge  $\rho$ . La densité  $\sigma$ , caractérisant le nombre total de charges par unité de surface de la couche diffuse est exprimée par:

$$\sigma = \int_D^{\infty} \rho(x) dx \quad (\text{II.17})$$

En utilisant l'équation de Poisson (équation II.4),  $\sigma$  s'écrit en fonction du potentiel  $\psi(x)$  :

$$\sigma = - \int_D^{\infty} \epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx = \epsilon \epsilon_0 \left[ \frac{d\psi}{dx} \right]_{\infty}^D \quad (\text{II.18})$$

Sachant que  $d\psi/dx|_{x \rightarrow \infty} = 0$

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=D} \quad (\text{II.19})$$

et en reprenant l'expression de  $d\psi/dx$  définie par l'équation II.16, la densité  $\sigma$  est finalement déterminée par l'équation suivante :

$$\sigma = \pm \sqrt{2KT\epsilon\epsilon_0} \left( \sum_i n_0^{(i)} \left[ \exp\left(\frac{-ez_i\psi_D}{KT}\right) - 1 \right] \right)^{1/2} \quad (\text{II.20})$$

Cette équation fait apparaître le potentiel de Helmholtz ( $\psi_D = \psi(D)$ ) qui correspond au potentiel pris au plan de Helmholtz (figure II.3).

#### II.4. La couche compacte:

##### II.4.1. L'adsorption spécifique:

Des ions en solution peuvent avoir une affinité spécifique avec la surface du solide. Le terme d'affinité sous-entend une origine non coulombien de l'adsorption [6].

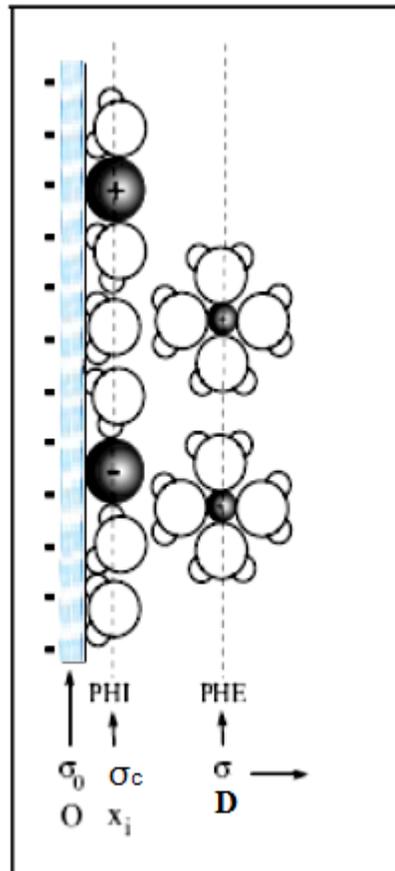
La définition de l'adsorption n'est pas aisée. Qualitativement, l'adsorption spécifique à l'interface entre une surface chargée et un électrolyte correspond à l'adsorption qui est mise en évidence par un excès (ou un déficit) de charges par rapport au bilan établi par de simples considérations coulombiennes [2]. Plus généralement, l'adsorption spécifique est définie par cette spécificité, cette affinité entre un ion et la surface chargée qui est due à une caractéristique spéciale de l'ion et pas seulement à une propriété particulière de la surface. L'adsorption est ainsi interprétée comme composée d'un terme d'énergie coulombienne et d'un terme d'énergie chimique possédant le caractère spécifique de l'adsorption [4, 6] :

$$\Delta G_{ads}^0 = z_i e \psi_s + \theta_i \quad (\text{II.21})$$

où  $z_i$  est la valence d'un ion  $i$  adsorbé,  $\psi_s$  est le potentiel au plan d'adsorption et  $\theta_i$  traduit l'interaction chimique, c'est-à-dire d'origine non coulombienne, entre un ion  $i$  et un site de surface.

L'ion adsorbé spécifiquement est communément supposé être situé dans la couche compacte; le centre de cet ion adsorbé est placé au plan de Helmholtz interne (PHI) (figure II.6). La pénétration privilégiée d'un ion donné dans la couche compacte serait possiblement

due à une énergie d'hydratation plus basse que d'autres ions qui resteraient solvatés et ne pourraient pénétrer dans la couche compacte [4]. Ces ions possédant une forte sphère d'hydratation s'adsorbent au niveau du plan de Helmholtz externe (PHE) (figure II.6).



**Figure II.6-** Représentation schématique de la couche compacte [3, 7]

Cependant, le caractère de l'adsorption n'est pas pleinement défini et ce concept de spécificité demeure encore relativement vague. Il est donc difficile de résumer l'adsorption spécifique à une différence d'hydratation des ions. D'ailleurs, de nombreux modèles de double couche ne font pas de distinction entre le PHI et le PHE, c'est-à-dire qu'ils sont similaires au modèle de Stern, et donc ne considèrent pas de différences entre l'adsorption d'ions solvatés ou non [6]. Habib et Bockris énumèrent différents critères influençant l'adsorption spécifique [2] :

- Ⓢ **La densité de charge de la surface :** Dans le cas d'ions de charge opposée à la charge de surface, la quantité d'ions adsorbés spécifiquement augmente à mesure que la charge de surface croît. Il est possible également que des ions de même signe que la charge de surface, s'adsorbent.
- Ⓢ **La taille de l'ion :** En général, plus la taille de l'ion est importante, plus l'ion sera sujet à une adsorption spécifique.
- Ⓢ **Le type d'ion :** Il semblerait que les anions sont plus susceptibles d'être adsorbés spécifiquement par rapport aux cations.
- Ⓢ **L'hydratation ou solvation des ions.** Les ions fortement hydratés présentent une faible adsorption spécifique qui dépend également de la nature du solvant.
- Ⓢ **La concentration ionique:** L'adsorption devient plus importante à mesure que la concentration de l'électrolyte augmente pour une charge de surface constante.
- Ⓢ **La température.** Certains résultats expérimentaux suggèrent que l'adsorption spécifique diminue avec une augmentation de la température.

L'ion adsorbé spécifiquement peut être également distingué de l'ion déterminant la charge de surface du solide. Cette catégorie d'ions adsorbés concerne principalement les ions  $H^+$  et  $OH^-$  dans le cas de l'étude des oxydes; on peut associer cette adsorption à une ionisation de surface. A la différence de l'ion adsorbé spécifiquement, l'ion déterminant la charge de surface serait situé dans la couche compacte de manière à ce que son centre coïncide avec la surface. L'adsorption spécifique conduit à la formation d'un complexe avec un groupe de surface qui peut être également le siège de l'ionisation de surface. L'ion adsorbé spécifiquement est localisé sur un site de surface : un complexe est formé entre le site chargé et l'ion adsorbé. L'adsorption spécifique est alors appelée complexation de surface [6, 8]. Toutefois, il apparaît difficile de différencier réellement les ions adsorbés spécifiquement et les ions déterminant la charge de surface.

#### II.4.2. La densité de charge de la couche compacte :

Le taux de recouvrement est une donnée statistique sur l'adsorption d'une espèce ionique donnée parmi un nombre fini d'ions et de sites de surface accessibles. Il est cependant plus intéressant de pouvoir transcrire cette information statistique en une valeur physique que l'on

peut intégrer à l'étude de la double couche. La densité de charge par unité de surface, notion que l'on a déjà citée (figures II.5 et II.7), permet de caractériser l'adsorption spécifique associée à un ion donne et d'identifier la couche compacte par rapport à la surface du solide et à la couche diffuse.

#### II.4.3. Distribution de potentiel dans la couche compact :

La couche compacte a une épaisseur, caractérisée par l'abscisse  $x = D$ , de l'ordre de quelques angströms. Un nombre limité de couches de solvant compose ainsi la couche compacte. Pourtant, cette région est toujours considérée comme un continuum caractérisé par une constante diélectrique et l'équation de Poisson y est supposée être encore valide.

La charge des ions adsorbés est caractérisée par une densité de charge surfacique au plan d'adsorption à l'abscisse  $x = x_i$  (figure II.7). Les régions  $0 < x < x_i$  et  $x_i < x < D$  sont libres de charges; d'après l'équation II.3, l'équation de Poisson s'écrit alors [4] :

$$\text{div}(-\varepsilon_i(x)\overrightarrow{\text{grad}}\psi) = 0 \quad (\text{II.22})$$

avec  $\varepsilon_i(x)$  la constante diélectrique de la couche compacte qui est fonction de l'abscisse  $x$ .

Les constantes diélectriques moyennes  $\bar{\varepsilon}_i^1$  et  $\bar{\varepsilon}_i^2$  sont respectivement associées aux régions  $0 < x < x_i$  et  $x_i < x < D$ . L'équation de Poisson (équation II.22) devient :

$$\frac{d}{dx}\left(\bar{\varepsilon}_i(x)\frac{d\psi}{dx}\right) = 0 \Rightarrow \bar{\varepsilon}_i(x)\frac{d\psi}{dx} = A' \quad (\text{II.23})$$

avec la constante d'intégration  $A'$ . L'équation II.23 définit ainsi une évolution linéaire du potentiel électrique dans la couche compacte comme dans le cas d'un condensateur et tel que cela a été représenté sur les figures II.2 et II.3.

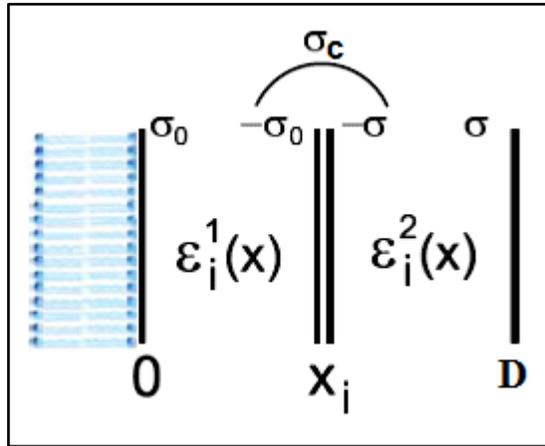


Figure II.7- Représentation de la couche compacte.

Le modèle de couche compacte (décrit sur la figure II.5), est repris par la figure II.7. La constante  $A'$  est différente dépendamment de la région  $0 < x < x_i$  ou  $x_i < x < D$  :

$$0 < x < x_i, \quad A' = \bar{\varepsilon}_i^1 \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=\bar{x}_i} = -\sigma_0 \quad (\text{II.24})$$

$$x_i < x < D, \quad A' = \bar{\varepsilon}_i^2 \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=\bar{D}} = \sigma \quad (\text{II.25})$$

La constante  $A'$  étant déterminée, l'équation II.23 est intégrée sur les intervalles donnés :

$$0 < x < x_i, \quad \int_{\psi_0}^{\psi(x)} d\psi = \frac{1}{\bar{\varepsilon}_i^1 \int_x^0 \sigma_0 dx}$$

$$x_i < x < D, \quad \int_{\psi(x)}^{\psi_D} d\psi = 1 / \bar{\varepsilon}_i^2 \int_x^D \sigma dx$$

Ce qui détermine l'évolution linéaire du potentiel en fonction de la région considérée [12, 4] :

$$0 < x < x_i, \psi(x) = \psi_0 - \sigma_0 x / \bar{\epsilon}_i^1 \quad (\text{II.26})$$

$$x_i < x < D, \psi(x) = \psi_D + \sigma(x - D) / \bar{\epsilon}_i^2 \quad (\text{II.27})$$

Si le modèle de Stern est considéré, c'est à dire que les ions sont adsorbés au plan de Helmholtz et qu'il n'y a alors pas de charges libres dans la région  $0 < x < D$ , l'évolution du potentiel est :

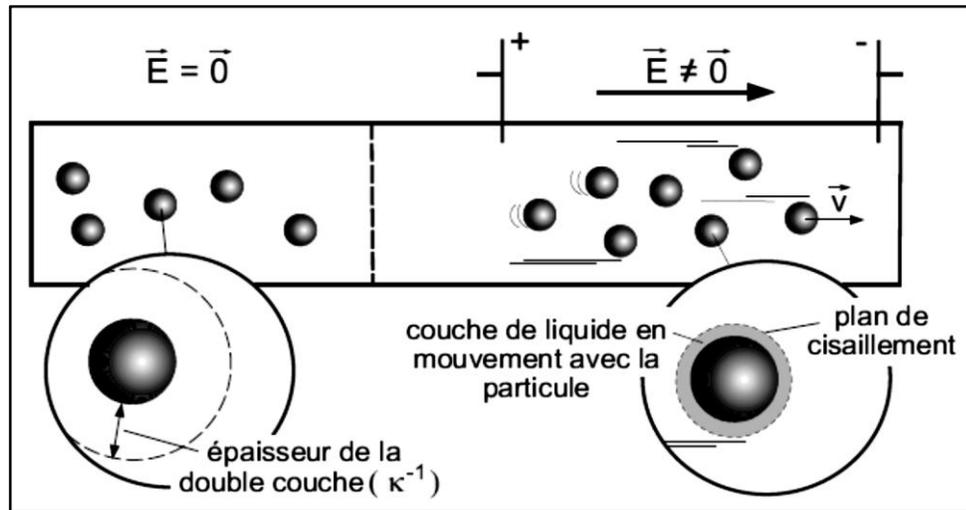
$$\psi(x) = \psi_D + \sigma(x - D) / \bar{\epsilon}_i \quad (\text{II.28})$$

Le terme  $\bar{\epsilon}_i / D$  est assimilé à une capacité notée  $C_i$ .

## II.5. Le potentiel zêta:

### Définition:

Les conditions d'équilibre statique d'une surface chargée avec une solution peuvent être modifiées par l'application d'une force électrique; on qualifie les perturbations observées d'effets électrocinétiques [13]. L'application d'un champ électrique aux extrémités d'un capillaire dont les surfaces sont chargées provoque l'écoulement du liquide, c'est l'électro-osmose. Si le champ électrique est appliqué à un liquide contenant des particules chargées, celles-ci se déplacent parallèlement à la direction du champ en fonction de leur signe; on parle alors d'électrophorèse.



**Figure II.8-** Principe de l'électrophorèse: l'application d'un champ électrique provoque le déplacement des particules chargées. Mise en évidence du plan de cisaillement.

La théorie des phénomènes électrocinétiques repose principalement sur le concept de potentiel électrocinétique ou potentiel zêta, noté  $\zeta$ . La notion de potentiel zêta a déjà été introduite, notamment sur la figure II.3. Celui-ci définit la valeur du potentiel électrique au plan de cisaillement, c'est-à-dire au plan qui délimite une phase mouvante et une phase stationnaire [12, 13]. Dans le cas d'une particule chargée, par exemple, une couche de liquide se déplace ainsi avec elle (figure II.8). La couche de liquide qui accompagne la particule chargée dans son déplacement a une épaisseur qui n'est pas réellement déterminée; soit  $\delta$  la distance du plan de cisaillement par rapport à la surface. Le plan de cisaillement se trouve dans la couche diffuse et est supposé proche du plan de Helmholtz ( $\delta \geq D$ ). La valeur du potentiel  $\zeta$  est donc considérée voisine de celle du potentiel de Helmholtz avec  $|\psi_D| \geq |\zeta|$  [12].

**Références:**

- [1] E. Gileadi, E. Kirowa, –Eisner, and J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry: An Experimental Approach*. Addison; –Wesley, 1975.
- [2] J. O. Bockris, B. E. Conway, and E. Yeager, eds., *The Double Layer*, vol. 1 of *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York : Plenum Press, 1980.
- [3] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 2. New York Plenum , Press, 6 ed. , 1977.
- [4] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, second ed. , 2001.
- [5] G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, 1984.
- [6] B. Dobias, ed., *Coagulation and Flocculation*, vol. 47 of *Surfactant Sciences Series*. New York, Marcel Dekker, inc. , 1993.
- [7] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science . Principles and Applications*. Academic press, 1981.
- [8] G. H. Bolt, M. F. De Boodt, M. H. B. Hayes, and M. B. McBride, *Interactions at the Soil Colloid Soil Solution Interface*, vol. 190 of *E: App. Sc.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991
- [9] M. P. Papini and M. Majone, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, ch. *Modeling of Heavy Metal Adsorption at Clay Surfaces*, pp. 3483, –3498. Marcel Dekker, Inc. , 2002.
- [10] T. C. Voice and W. J. Weber Jr, "Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids i. theory and background," *Water Research*, vol. 17, no. 10, pp. 1433-1441, 1983.

[11] *W. J. Weber Jr, P. M. McGinley, and L. E. Katz*, Sorption phenomena in subsurface systems : Concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, vol. 25, no. 5, pp. 499 – 528, 1991.

[12] *J. O. Bockris*, *Electrochemistry*, vol. 6 of *Physical Chemistry. Series Two*. Butterworths, 1976.

[13] *J. F4 ipiat, J. Chaussidon, and A. Jelli*, *ChimiPhysique des Phenomenes de Sface*. Paris: Masson, 1971.

[14] *HENOCQ Pierre*, *thèse de Doctorats, Université Laval, Québec*, 2005.



*CHAPITRE III*

*Résumé du chapitre :*

*Ce chapitre présente un état d'art concernant les propriétés électrostatiques des membranes biologiques proposées par D. Andelmann dans un congrès [68]. Cette étude permet de comprendre les différents cas qui peuvent se présenter dans l'étude des interactions d'un plan chargé en présence d'un électrolyte. L'approche est purement électrostatique et omet les interactions à courte portée telles que celles de Van der Waals. Différents régimes d'interactions entre les deux surfaces chargées sont considérés et les conditions de validité (régime gaz idéal, régime de Gouy Chapman, régime intermédiaire, régime de Debye Hückel) sont mises en évidence.*

**III.1. Introduction :**

Les membranes biologiques sont des objets complexes et hétérogènes séparant les cellules vivantes de leurs environnements extracellulaires. Plusieurs propriétés structurales des membranes dépendent sensiblement des interactions électrostatiques [1, 2], par exemple, la rigidité, la stabilité structurale, les transitions de phase latérales (principale transition), et la dynamique.

Les charges électriques jouent un rôle très important dans les processus impliquant plus qu'une membrane telle que l'adhérence de membrane et l'interaction de cellule-cellule, aussi bien que l'interaction globale de la membrane avec d'autres molécules intracellulaires et extracellulaires. Étant chargée et immergée dans une solution ionique, la membrane attire des ions de charge opposée pour former une double couche électrique diffuse formée par un nuage d'ions [1, 5].

La distribution exacte des charges est donnée par la concurrence entre les interactions électrostatiques et l'entropie des ions dans la solution qui tend à les disperser. Cette double couche électrique diffusive influence alternativement les interactions électrostatiques globales de la membrane avec son environnement ainsi que les propriétés internes de la membrane.

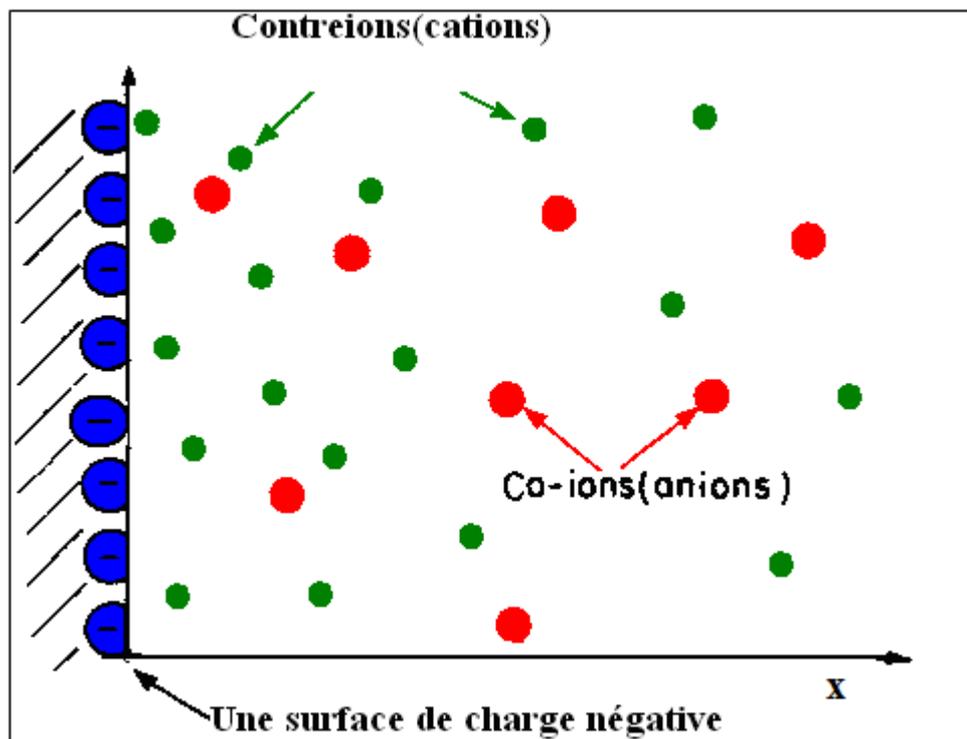
Les interactions électrostatiques, constituent donc la clef pour la compréhension des interactions entre entités chargées en solutions. Par exemple, la stabilité des particules colloïdales dispersées dans un solvant [1, 2] peut être expliquée en considérant la concurrence entre les interactions électrostatiques répulsives et les interactions attractives de Van der Waals. Les forces électrostatiques sont également importantes dans l'étude des interactions et de l'adhérence entre membranes.

En outre, les interactions électrostatiques fortes (non écrantée) tendent à déployer les macromolécules flexibles telles que des membranes et des polymères chargés. Une autre caractéristique des ions dans les solutions est celle due aux effets entropiques, la température étant la propriété importante contrôlant les propriétés d'équilibres.

En raison de l'énorme complexité des membranes biologiques, comme le montre le chapitre I, on se limite généralement à un modèle très simple de la membrane chargée en admettant les simplifications suivantes :

- La membrane est traitée dans un continuum limite comme interface avec une distribution de charge extérieure donnée en ignorant complètement sa flexibilité.

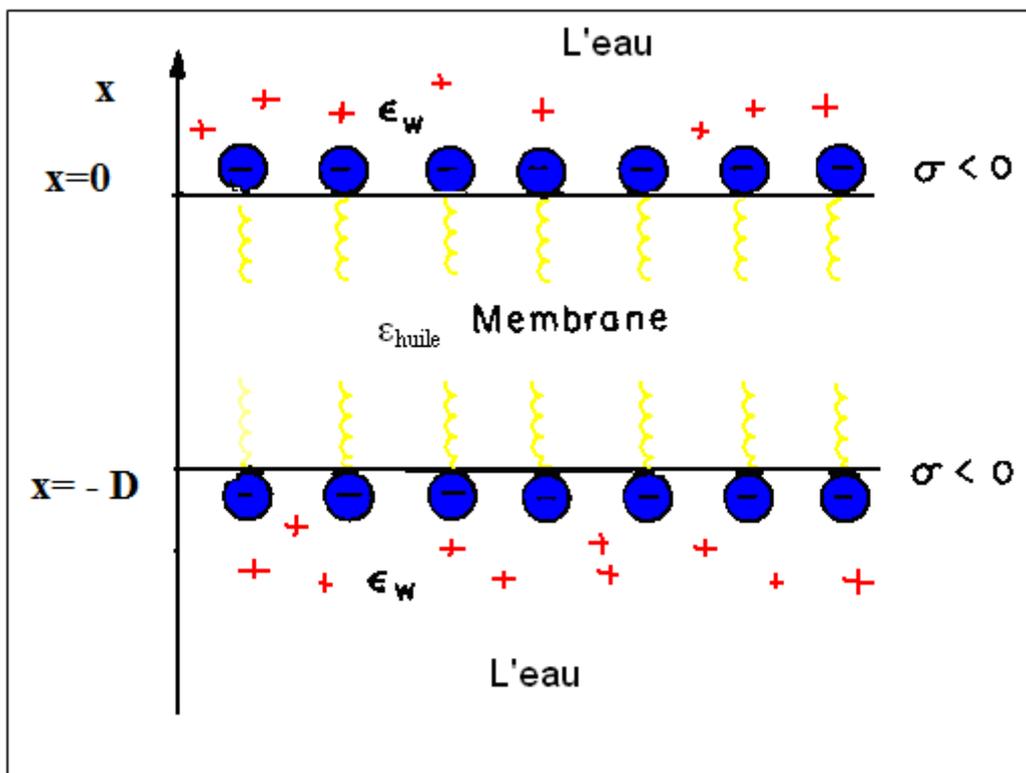
- Les calculs sont limités à la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann (théorie des champs moyens). La taille finie des ions dans la solution et dans la membrane est ainsi ignorée. Le potentiel électrique et les densités de charges des divers ions sont décrits comme variables continues (utilisant l'hypothèse de continuum).
- L'effet de l'électrostatique sur les propriétés dynamiques de la membrane est ignoré en se limitant seulement à la statique (dans l'équilibre thermodynamique) aussi bien que ses fluctuations. Ce sont les propriétés qui sont actuellement bien comprises. En outre, nous ne considérerons pas l'effet important entre l'électrostatique et les autres interactions (types Van der Waals, hydratation, etc..).



**Figure III.1-** Illustration schématique du problème électrique de double couche. Une surface qui est négativement chargée et immergée dans un soluté, attire des contreions (positifs) et crée une zone d'appauvrissement des Co-ions (négatifs). L'axe des  $x$  dénote la distance à la surface. Adapté de la Réf. [2].

### III.2. Les surfaces chargées dans un liquide : Considération général :

Considérons une surface chargée (*Figure III.1*) localisée en ( $x = 0$ ), et considérons la région des  $x$  positifs ( $x > 0$ ). La solution ionique contient généralement des anions et des cations et elle est caractérisée par une constante diélectrique ( $\epsilon_w \simeq 80$ ) assumée souvent à celle de l'eau (solvant). La membrane biologique est constituée globalement par les deux surfaces formées par les «têtes» chargées et séparée par une épaisseur  $t$ , renfermant une «huile» de constant diélectrique  $\epsilon_{huile}$ , comme le montre la **figure III.2**. En vue de simplifier notre étude, nous assumons l'épaisseur  $t = 0$  pour rejoindre le cas de la **figure III.1**. Nous aurons donc à étudier tout simplement une surface chargée plongée dans un réservoir d'électrolyte.



**Figure III.2-** Représentation simplifiée d'une membrane de double couche composée de deux surfaces chargées négativement, chacune de densité de charge extérieure  $\sigma$ . L'épaisseur de la membrane est  $D$  à l'intérieure de laquelle se trouve un hydrocarbure de constante diélectrique  $\epsilon_{huile}$ . L'axe des  $x$  dénote la distance de la membrane et son origine ( $x = 0$ ) est choisie sur la couche supérieure de la membrane.

Sans perte de généralités, nous supposons que la membrane est chargée négativement avec une densité de charge extérieure constante ( $\sigma < 0$ ).

Deux cas se présentent, celui d'une solution ne contenant que des conterions (absence de sel) et celui faisant intervenir un sel ajouté. Les conterions de charges positives présents dans la solution sont décrits par leur densité.

La densité des conterions positifs en un point ( $\mathbf{x}$ ) est donnée par la distribution de Boltzmann :  $\rho_+(\mathbf{x}) = e z_+ n_+(\mathbf{x})$ , où  $e$  est la charge de l'électron, et  $z_+$  la valence des conterions, [ $n_+$  est la densité de nombre des conterions].

Un sel ajouté à la solution apporte un deuxième type d'ion portant une charge de même signe que celle de la surface chargée et appelé coion. La densité de charge de ces coions est donnée par :  $\rho_-(\mathbf{x}) = e z_- n_-(\mathbf{x})$ ,

La densité totale de charge sera alors :

$$\rho(\mathbf{x}) = e z_+ n_+(\mathbf{x}) + e z_- n_-(\mathbf{x}).$$

### III.2.1. L'équation de Poisson-Boltzmann :

La relation entre le potentiel électrique  $\psi(\mathbf{x})$  et la distribution de charge  $\rho(\mathbf{x})$  à un point quelconque ( $\mathbf{x}$ ) de la membrane est donnée par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{\epsilon_W} \rho(\mathbf{x}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon_W} (z_- n_- + z_+ n_+) \quad (\text{III-2.1})$$

Où  $\epsilon_W \simeq \mathbf{80}$  est la constante diélectrique de la solution aqueuse, approximée à celle de l'eau. En principe le potentiel  $\psi$ , ainsi que toutes les autres propriétés électrostatiques peuvent être évalués pour une distribution de charge extérieure donnée (en précisant les conditions aux limites qui peuvent être soit de type Dirichlet soit de type Neumann).

L'équation de Poisson (III-2.1) détermine le potentiel électrique pour une distribution de charge spatiale donnée  $\rho(\mathbf{x})$ . Cependant, même pour une distribution de charge extérieure  $\sigma$  fixe, les ions dans la solution sont mobiles et peuvent ajuster leurs positions. A l'équilibre thermique, et en utilisant l'hypothèse du continuum, la distribution de la densité locale de chaque type d'ions  $n_{\pm}(\mathbf{x})$  (nombre d'ion /unités de volume) est dictée par le potentiel électrique  $\psi$ . Le potentiel électrochimique  $\mu_i$  d'ion "i" est défini comme :

$$\mu_i = eZ_i\psi + T \ln n_i$$

Où le premier terme représente la contribution électrostatique et le second provient de l'entropie des ions dans la limite d'une solution diluée. A l'équilibre thermique,  $\mu_i$  reste constant à travers tout le système. Par conséquent, chaque densité d'ion dans la solution obéit à une distribution de Boltzmann selon le potentiel électrique:

$$n_i = n_0^{(i)} e^{-eZ_i\psi/T}. \quad (\text{III-2.2})$$

$T$  est exprimée en unité d'énergie (en considérant la constante Boltzmann égale à l'unité). Combinant les équations (III-2.1) et (III-2.2), nous obtenons l'équation de Poisson Boltzmann qui détermine le potentiel  $\psi$ :

$$\nabla^2 \psi(x) = -\frac{4\pi e}{\epsilon_w} \left( Z_+ n_0^{(+)} e^{-eZ_+\psi(x)/T} + Z_- n_0^{(-)} e^{-eZ_-\psi(x)/T} \right) \quad (\text{III-2.3})$$

D'une façon générale, la théorie de Poisson-Boltzmann est une bonne approximation dans la plupart des conditions physiologiques, particulièrement pour les ions monovalents et pour des potentiels de surface qui ne sont pas trop grands. Près de la surface chargée, la taille finie des groupes ioniques extérieurs et celui des contreions fait apparaître des déviations notables compte tenu des résultats obtenus par l'équation de Poisson-Boltzmann. Nous discutons maintenant séparément les deux cas électrostatiques qui ont été présentés dans section III-1. Dans le premier cas, aucun électrolyte n'est ajouté, et les seuls ions dans la solution sont les contreions. Par conséquent  $n_0^{(-)} = 0$  et l'on définit  $n_0 \equiv n_0^{(+)}$  comme référence de densité pour laquelle  $\psi = 0$ . L'équation de Poisson-Boltzmann (III-2.3) est alors réduite à :

$$\nabla^2 \psi(x) = -\frac{4\pi e n_0}{\epsilon_w} e^{-e\psi(x)/T} \quad (\text{III-2.4})$$

Dans le deuxième cas le système en contact avec un réservoir 1:1 d'électrolyte (par exemple,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ )  $n_0^{(\pm)} = n_0$  est la concentration en électrolyte dans le réservoir alors :

$$\nabla^2 \psi(x) = \frac{8\pi en_0}{\epsilon_w} \sinh(e\psi(x) / T) \quad (\text{III-2.5})$$

Les équations différentielles non linéaires (III-2.4) et (III-2.5) permettent d'atteindre le potentiel électrique  $\psi$ . Pour certaines conditions aux limites les équations peuvent être résolues analytiquement. En générale on doit faire recours aux solutions numériques ou perturbatrices. Notant cependant que les travaux classiques dans ce domaine datent du début de ce siècle avec les travaux de Gouy [3] et de Chapman [4]. Ces théories ont été récemment appliquées aux membranes chargées et flexibles. Une approximation utile et tout à fait simple de l'équation de Poisson-Boltzmann (III-2.5) est sa version linéaire. Ceci peut être justifié pour des potentiels de surface qui sont plus petits que  $25\text{mv}$  à la température ambiante. En linéarisant l'équation (III-2.5) et en se limitant au premier ordre nous obtenons :

$$\nabla^2 \psi(x) = \lambda_D^{-2} \psi \quad (\text{III-2.6})$$

Où  $\lambda_D = (8\pi n_0 e^2 / \epsilon_w T)^{-1/2} \sim n_0^{-1/2}$  s'appelle la longueur d'écran de Debye-Hückel. Elle varie environ de  $3\text{\AA}$  pour  $\text{NaCl}$  (1 : 1)  $1M$  à environ  $1\mu\text{m}$  pour l'eau pure (due à la présence des d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  même dans l'eau pure avec concentration ionique d'environ  $10^{-7}M$ ). En présence d'un électrolyte relativement fort, les interactions électrostatiques sont exponentiellement affaiblies et peuvent être effectivement négligées pour des longueurs plus grandes que la longueur d'écran de Debye-Hückel  $\lambda_D$ .

### III.2.2. Energie libre électrostatique et pression électrostatique :

Il est souvent utile d'évaluer l'énergie libre électrostatique de notre système qui nous permettra d'évaluer d'une part la pression électrostatique entre deux surfaces chargées plongées dans un liquide et d'autre part la contribution de la constante de recourbement de membrane. Deux méthodes équivalentes pour calculer cette énergie libre électrostatique ont

été mises au point par Verwey et Overbeek [1] menant à l'expression suivante pour l'énergie libre par unité de surface.

$$f_{el}[\sigma] = \int_0^\sigma \psi_s(\sigma') d\sigma' \quad (\text{III-2.7})$$

Où  $\psi(\sigma')$  est le potentiel extérieur calculé pour une distribution de charge extérieure fixe  $\sigma'$ . Toute l'énergie libre est obtenue par l'intégration de l'équation (III-2.7) à travers toute la surface chargée. Pour un régime linéaire (équation (III-2.6)), l'énergie libre (III-2.7) se réduit simplement à l'équation  $\frac{1}{2} \psi_s \sigma$  puisque le potentiel extérieur  $\psi_s$  est linéaire pour une densité de charge extérieure  $\sigma$ . L'équation (III-2.7) peut être également dérivée en considérant l'énergie libre dans le *bulk*, où le potentiel créé par la surface chargée est négligeable ( $\psi = 0$ ). Dans ce cas la concentration du réservoir d'électrolyte est homogène et égale à  $n_0$ . L'énergie libre dans ce cas est donnée par :

$$F_{el} = \frac{\epsilon_w}{8\pi} \int (\nabla\psi)^2 dV \quad (\text{III-2.8})$$

$$+ T \int (n_+ \ln(n_+ / n_0) + n_- \ln(n_- / n_0) - (n_+ + n_- - 2n_0)) dV.$$

Où le premier terme représente l'énergie interne électrostatique et le deuxième l'entropie des ions (monovalents) dans la solution.

Utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann ainsi que le théorème de Green, l'équation (III-2.8) peut être transformée en une intégrale de surface, l'équation (III-2.7). Les conditions aux limites pour un potentiel de surface constant, une expression semblable à (III-2.7) peut être dérivée [8]. La pression électrostatique peut être calculée de plusieurs manières [1, 2]. Elle est définie comme étant une force par unité de surface par les deux membranes chargées séparées d'une distance  $D$  dans la solution. Pour calculer la pression ( $D$ ), il est plus simple de considérer la variation de l'énergie libre en fonction de la distance  $D$  entre membranes :

$$P(D) = -\partial f_{el} / \partial D.$$

### III.2.3. L'équation de Poisson-Boltzmann : théories récentes et expériences

Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été confrontés en utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann. Notons que cette dernière (III-2-3) [3-5] peut être dérivée en suivant les approximations :

- ↯ Les distributions de charges ioniques dans la solution sont présentées par des fonctions variables.
- ↯ La nature discrète des ions n'est pas prise en considération et aucune autre interaction moléculaire entre les ions et les molécules de solvant (l'eau) n'est considérée [1, 2, 9-11].

Notons que la théorie de Poisson-Boltzmann ne prend en considération aucune corrélation entre charges. Des entités observables physiques comme les distributions de charge sont remplacées par leurs moyennes thermiques et dans ce sens, ressemblent à des résultats de champ moyen. On peut étendre la validité de la théorie de Poisson-Boltzmann en incluant les effets des images de charges et des corrélations d'ions pour les contreions (Sans ajout d'électrolyte) [12] et pour les électrolytes symétriques [13]. À des distances de séparations assez grandes les corrections s'avèrent efficaces pour la théorie de Poisson-Boltzmann.

Cette méthode se fonde sur les solutions numériques des équations intégrales pour les profils de charges entre deux frontières utilisant la relation de l'«hypernetted chaînes». Dans une étude plus récente [16] l'approche chaînes hypernetted a été comparée aux simulations de Monte Carlo pour le 1:1, le 1:2, et les solutions d'électrolyte de 2:2. Les résultats concordent, excepté pour les séparations très courtes. On a observé le comportement intéressant pour les électrolytes de 2:1 (par exemple,  $Ca^{++}$ ) [7] utilisant l'appareillage permettant la détermination expérimentale des forces entre les surfaces chargées immergées dans les solutions aqueuses de calcium. On a constaté qu'à petite séparation, les forces entre les deux surfaces peuvent être dues à la présence des ions de calcium. Ceci est en accord avec les calculs mêmes à l'aide de l'hypernetted chaînes anisotropes [7].

En conclusion, nous mentionnons que plusieurs tentatives ont été faites en vue d'améliorer la théorie de Poisson-Boltzmann près de la surface de charge [1, 2, 20]. Le potentiel de Poisson-Boltzmann est utilisé à partir d'une distance  $\delta$  de la surface. A cette distance  $\delta$ , le potentiel considéré à proximité prend en considération la taille finie des divers groupes ioniques. C'est justement l'effet de l'épaisseur  $\delta$  de la couche de Stern et Helmholtz qui est de l'ordre de un à deux angströms [21].

### III.3. Une seule membrane plane et chargée :

Cas d'un problème le plus simple à résoudre utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann est celui d'une membrane plane à une seule face. La surface de la membrane est plane et occupe la position  $x = 0$ . Sa densité de charge extérieure  $\sigma$  est considérée comme constante (voir *figures. III-1* et *III-2*). La solution occupe le demi-espace positif  $x > 0$ . Le champ électrique s'annule pour des  $x$  grands, ainsi que pour des  $x < 0$ , et est lié à la densité de charge extérieure  $\sigma$  par les conditions aux limites à  $x = 0$ .

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{4\pi}{\epsilon_W} \sigma > 0. \quad (\text{III-3.1})$$

En effet cette dernière approximation concerne l'intérieur de la membrane, à savoir, le lieu des « queues ». Elle peut être justifiée [22, 23] pour des valeurs typiques d'épaisseur de membrane :  $\epsilon_{\text{huile}}/\epsilon_W$ . Elle est valide tant que le rapport des deux constantes diélectriques  $\epsilon_{\text{huile}}/\epsilon_W$ , est beaucoup plus petit que le rapport  $D/\lambda_D$ , où  $D$  représente l'épaisseur de membrane et  $\lambda_D$  est la longueur d'écran de Debye-Hückel (voir la *figure III-2*).

#### III.3.1. Absence d'électrolyte :

En absence d'électrolyte, il y a seulement un type d'ions présent dans la solution  $n_+(x) = n(x)$  et l'équation de Poisson-Boltzmann (III-2.4) peut être intégrée exactement en utilisant les conditions aux limites (III-3.1). Le potentiel et la distribution de densité des conterions dans la solution ( $x > 0$ ) sont donnés par :

$$\psi(x) = \frac{2T}{e} \ln(x + b) + \psi_0, \quad (\text{III-3.2})$$

$$n(x) = \frac{1}{2\pi l} \frac{1}{(x + b)^2}$$

Où  $\psi_0$  est le potentiel de référence. Deux longueurs caractéristiques sont présentées dans l'équation (III-3.2): la longueur de Bjerrum,  $l = e^2/(\epsilon_W T)$  et la longueur de Gouy-Chapman  $b = \frac{e}{(2\pi|\sigma|l)} = \epsilon_W T/(2\pi e|\sigma|)$ . La longueur de Bjerrum est une longueur constante

d'environ  $7\text{\AA}$ , pour l'eau à la température ambiante, tandis que la longueur de Gouy-Chapman caractérise l'épaisseur de la couche diffuse de contreions près de la membrane (seulement quand aucun électrolyte n'est ajouté à la solution comme dans l'équation (III-3.2)). Le profil de contreions décroît plus lentement que l'exponentiel. Le nombre de contreions (par unité de surface) attirés par la surface  $x = 0$  à  $x = b$  est exactement  $-\sigma/2$ ; il équilibre la moitié de la charge extérieure. Notons que le potentiel dans l'équation (III-3.2) diverge d'une façon logarithmique aux grands  $x$ . Cette faible divergence est une conséquence des répartitions de charge sur tout le plan (infini), elle permet d'obtenir l'équation (III-3.2). La divergence disparaît pour n'importe quelle membrane avec des dimensions finies.

### III.3.2. Avec l'électrolyte :

Dans beaucoup de situations biologiques, la membrane chargée est en contact avec un réservoir d'électrolyte. La concentration en électrolyte étant  $n_0$ , l'équation (III-2.5) peut être résolue avec les conditions aux limites (III-3.1) en tenant compte de l'annulation du potentiel et du champ électrique correspondant à l'infini avec  $n_{\pm}(\infty) = n_0$ . Le potentiel résultant est donné par :

$$\psi(x) = -\frac{2T}{e} \ln \frac{1+\gamma e^{-x/\lambda_D}}{1-\gamma e^{-x/\lambda_D}} \quad (\text{III-3.3})$$

Où le paramètre  $\gamma$  est la racine positive de l'équation quadratique suivante :

$$\gamma^2 + \frac{2b}{\lambda_D} \cdot \gamma - 1 = 0 \quad (\text{III-3.4})$$

Le potentiels de surface  $\psi_s = \psi(0)$  est relié à  $\gamma$  et par conséquent à  $b / \lambda_D$  par :

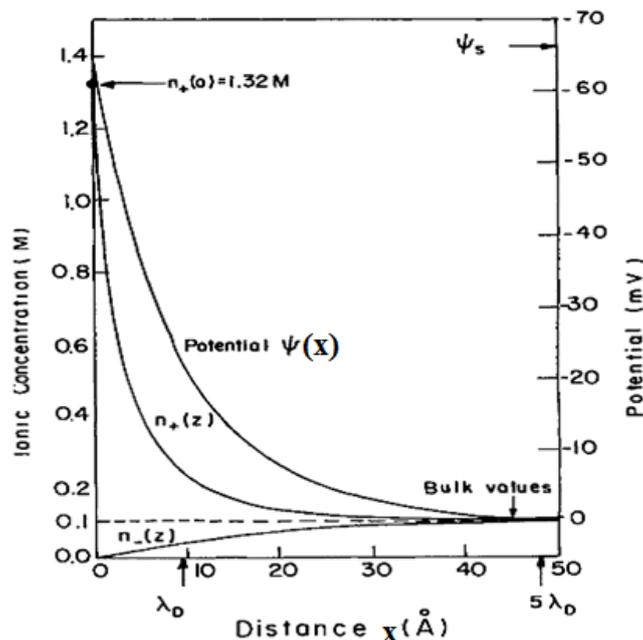
$$\psi_s = -\frac{4T}{e} \operatorname{arctanh}(\gamma) \quad (\text{III-3.5})$$

Le profil typique du potentiel  $\psi(x)$  et les densités d'ion dans la solution  $n_{\pm}(x)$  sont représentés dans la *figure III-3*. Puisque la charge surfacique est considérée comme étant négative, l'équation (III-3.1) montre que le potentiel tend vers zéro. Par conséquent, il est négatif pour toutes les valeurs de  $x$ . Pour un plus grand  $x$ , les deux densités  $n_{\pm}$  tendent vers la valeur du *bulk*  $n_0$  du réservoir, où le potentiel est nul. Cependant, leurs distributions sont très

différentes près de  $x = 0$  puisque les conterions sont attirés à la surface chargée tandis que les Co-ions sont repoussés. Dans la limite d'un électrolyte fort, le potentiel de surface  $\psi_s$  est assez petit, et ainsi la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann peut être justifiée. On obtient la solution  $\psi(x)$  en résolvant soit directement l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisé (III-2.6), soit en substitution la valeur de  $\psi_s$  dans les équations (III-3.3) et (III-3.5) on obtient.

$$\psi(x) = \psi_s e^{-x/\lambda_D} = -\frac{4\gamma T}{e} e^{-x/\lambda_D} \quad (\text{III-3.6})$$

On voit aisément à partir de l'équation (III-3.6) et la *figure III-3* que les propriétés électrostatiques (par exemple, potentiel électrique, profils ioniques de concentration) sont fortement écrantées exponentiellement dans la limite de Debye-Hückel des électrolytes forts. La « couche diffuse » des ions dans la solution est caractérisée par une épaisseur  $\lambda_D$ . Cette épaisseur est très différente que celle du cas de l'absence d'électrolyte, (équation (III-3.2)). La diminution algébrique du profil des conterions est ainsi caractérisée par l'épaisseur  $b$ .



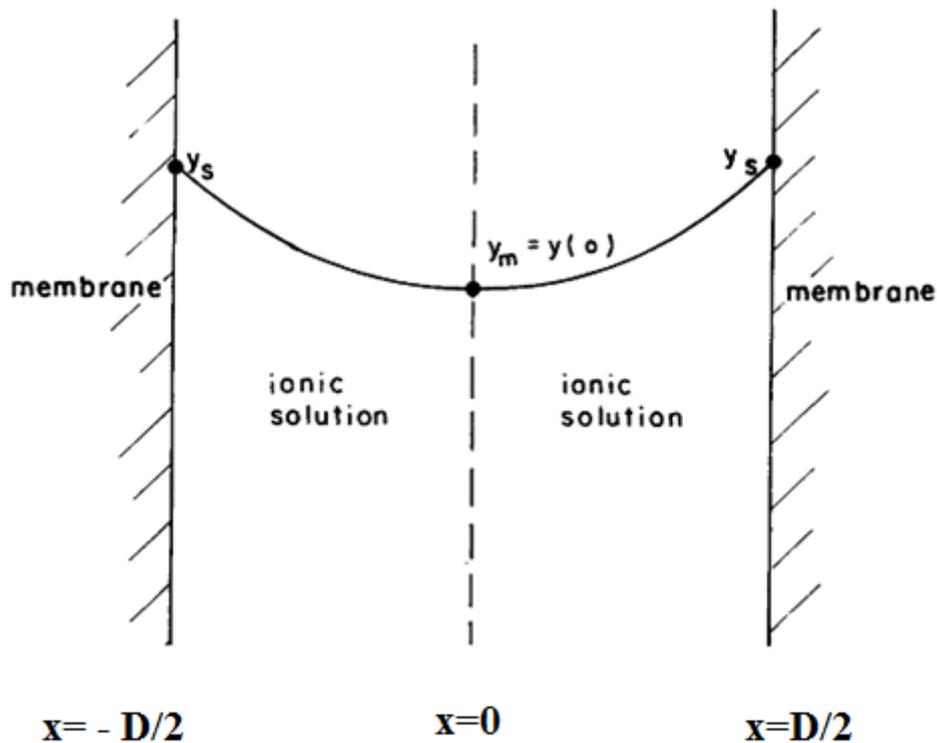
*Figure III.3- Concentration de conterions  $n_+(x)$  et celle des coions  $n_-(x)$  ainsi que le profil des potentiels électriques typiques  $\psi(x)$  en fonction de la distance  $x$  d'une surface chargée. L'électrolyte est monovalent avec une concentration du bulk de  $n_0 = 0.1M$ . La charge surfacique est  $\sigma = -0.0385$  charges électroniques,  $\text{\AA}^2$ , correspondant à environ une charge par  $26\text{\AA}$  et le potentiel de surface (extérieur) sont :  $\psi_s = -62.2mV$ . Les distances correspondant au  $\lambda_D \approx 9.5\text{\AA}$  et  $5\lambda_D \approx 47.5\text{\AA}$  sont dénotées par des flèches sur l'axe des  $x$ . Réf. [2].*

### III.4. Deux membranes planes et chargées :

Les résultats obtenus pour une seule membrane chargée de géométrie plane peuvent -être étendus en vue de les généraliser à deux membranes identiques chargées [24] séparées par une distance  $D$  et immergées dans une solution aqueuse comme illustrée à la *figure III.4*. Une membrane est localisée à  $x = -D/2$  tandis que l'autre est à  $x = D/2$ . Le potentiel de surface des deux membranes est noté  $\psi_s = \psi(x = \pm D/2)$  et celui du point milieu par  $\psi_m = \psi(x = 0)$ . Cependant deux cas seront considérés :

(i) Aucun électrolyte n'est ajouté et le nombre total de conterions dans la solution équilibre exactement la charge surfacique.

(ii) La solution aqueuse est en contact avec un réservoir d'électrolyte de concentration  $n_0$ .



*Figure III.4-* Schéma d'un profil du potentiel  $y(x)$  entre deux membranes portant une même charge négative et séparées par une distance  $D$ . Le potentiel de surface normalisé est  $y_s = -e\psi_s/T$  et le potentiel du point milieu (où le champ électrique s'annule) est  $y_m = -e\psi_m/T$ .

Une des quantités physiques intéressantes et mesurables est la pression électrostatique  $P$  induite par les membranes. Elle est égale (au signe près) à la variation de la densité d'énergie libre inter-membranaire à la distance  $D$  (équation (III-2.7)) :

$$P(D) = -\partial f_{el}/\partial D.$$

En considérant les deux conditions aux limites, on peut montrer [1, 2] que  $P$  est directement proportionnel à l'augmentation de la concentration des ions au point milieu. Cependant,  $P(D)$  représente l'excès de la pression osmotique des ions au point milieu par rapport à la pression du *bulk* :

$$P(D) = T \sum_{i=\pm 1} (n_i(x=0) - n_0^{(i)}) \quad (\text{III-4.1})$$

Où  $\sum_i n_i(x=0)$  représente la concentration ionique au point milieu et  $\sum_i n_0^{(i)}$  est la concentration du réservoir d'électrolyte.

#### III.4.1. Absence d'électrolyte :

Dans ce cas l'équation de Poisson-Boltzmann (III-2.4) peut être résolue analytiquement [2, 25, 26]. Puisque l'axe des  $(x=0)$  sépare la région entre les distances inter membranaires en deux régions symétriques  $(x = \pm D/2)$ , l'équation de Poisson-Boltzmann est résoluble analytiquement dans cet intervalle  $[0, D/2]$  seulement. Les conditions aux limites appropriées sont  $\partial\psi/\partial x|_{x=D/2} = (4\pi/\epsilon_W)\sigma < 0$  sur la membrane, et en raison de symétrie, le champ électrique s'annule au point milieu  $\partial\psi/\partial x|_{x=0} = 0$ . En combinant ces conditions aux limites avec l'équation, (III-2.4), on obtient par conséquent les expressions analytiques suivantes pour  $\psi(x)$  et  $n(x)$  :

$$\psi(x) = \frac{T}{e} \ln(\cos^2 \kappa x) < 0, \quad (\text{III-4.2})$$

$$n(x) = n_m e^{-e\psi(x)/T} = \frac{n_m}{\cos^2 \kappa x}.$$

Notons que le potentiel du point milieu  $\psi_m$  est pris comme potentiel de référence, et  $n_m = n(x=0)$  est la concentration ionique du point milieu. La longueur  $\kappa^{-1}$  (qui doit être distinguée de la longueur d'écran de Debye-Hückel  $\lambda_D$ ) est liée à  $n_m$  par :

$$\kappa^2 = \frac{2\pi e^2}{\varepsilon_w T} n_m \quad (\text{III-4.3})$$

Et par conséquent peut être liée à la densité de charge surfacique  $\sigma$  en utilisant les conditions aux limites de la membrane par:

$$\kappa D \tan(\kappa D/2) = -\frac{2\pi e \sigma}{\varepsilon_w T} D = \frac{D}{b} \quad (\text{III-4.4})$$

Où  $b$  est la longueur de Gouy-Chapman  $b = -\varepsilon_w T / (2\pi e \sigma) \sim \sigma^{-1}$

La pression  $P(D)$  (III-4.1) dans le cas de l'absence l'électrolyte [25, 26] se réduit simplement à  $P(D) = T n_m$  ou en termes de  $\kappa$  et en utilisant l'équation (III-4.3) est donnée par :

$$P(D) = \frac{\varepsilon_w T^2}{2\pi e^2} \kappa^2 = \frac{T}{2\pi l} \kappa^2. \quad (\text{III-4.5})$$

Deux limites peuvent maintenant être discutées selon le rapport  $D/b$  dans l'équation (III-4.4) :

- (i) faible densité de charge de surface,  $D/b \ll 1$  appelé régime de gaz idéal,
- (ii) forte densité de charge du surface,  $D/b \gg 1$  appelé régime de Gouy-Chapman.

Ces deux limites seront discutées en détail dans la prochaine section quand nous considérons le cas de présence d'électrolyte. En considérant le cas de gaz idéal où ( $D/b \ll 1$ ), et en considérant  $\kappa D \ll 1$  (III-4.4), on obtient  $\kappa^2 = 2/(bD)$ . C'est le cas où la variation du potentiel et de la concentration d'ion entre les surfaces planes est minimale. La pression varie comme  $1/D$ , et provient essentiellement de l'entropie du gaz idéal homogène des ions en solution, puisque  $-2\sigma/eD$  est la densité moyenne des conterions requise pour neutraliser les deux surfaces de la charge surfacique .

$$P(D) = -\frac{T}{D} \frac{2\sigma}{e} = \frac{T}{\pi l b} \frac{1}{D}. \quad (\text{III-4.6})$$

D'autre part, en utilisant l'équation (III-4.4) pour une forte densité de charge surfacique ( $D/b \gg 1$ ), la valeur  $\kappa D/2$  tend dans ce cas vers  $\pi/2$ . Dans ce cas la pression varie comme  $1/D^2$ , est indépendante de la densité de charge de surface  $\sigma$  :

$$P(D) = \frac{\pi T}{2l} \frac{1}{D^2} = \frac{\pi \epsilon_W T^2}{2e^2} \frac{1}{D^2}. \quad (\text{III-4.7})$$

Cette dernière équation (III-4.7) est étroitement liée à l'équation de Langmuir [27] décrivant ainsi la contribution électrostatique à la pression de séparation du film de mouillage. C'est la région où les interactions électrostatiques sont de longue portée et non écrantées. Naturellement, même dans l'eau pure, la longueur d'écran de Debye-Hückel est environ  $1\mu\text{m}$  et les interactions électrostatiques seront toujours écrantées pour de plus grandes distances. L'énergie libre électrostatique peut être évaluée directement à partir (III-2.7) ou en tant qu'intégrale de la pression :

$$f(D) - f_\infty = \int P(D) \delta D.$$

Dans la limite du gaz idéal ( $b \gg D$ ), elle varie comme le logarithme de  $D$  ( $\ln D$ ), tandis que dans la limite forte de charge surfacique ( $b \ll D$ ), elle varie comme  $1/D$ .

### III.4.2. Présence d'électrolyte :

En présence d'un soluté l'équation décrivant le potentiel électrostatique de Poisson-Boltzmann dans la solution sera donnée par l'équation (III-2.5). Pour une membrane simple, le potentiel peut être évalué analytiquement comme dans l'équation (III-3.3). Cependant, pour deux membranes chargées le potentiel,  $\psi$  peut être exprimé comme intégrale elliptique [1].

En termes de potentiel normalisé  $y(x) \equiv -e\psi(x)/T$  l'équation (III-2.5), et les conditions aux limites s'écrivent :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \lambda_D^{-2} \sinh y \quad (\text{III-4.8})$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x=D/2} = \frac{2}{b}, \quad \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x=0} = 0.$$

Utilisant les notations  $y_s \equiv y(D/2)$  à la surface de la membrane et  $y_m \equiv y(0)$  sur le point milieu (voir la *figure III-4*) la première intégration de l'équation (III-4.8) donne :

$$\lambda_D \frac{\partial y}{\partial x} = \sqrt{2 \cosh y(x) - 2 \cosh y_m}. \quad (\text{III-4.9})$$

Notons que  $y(x) > 0$  (puisqu'il est proportionnel à  $-\psi(x)$ ) pour la totalité de l'intervalle  $[0, D/2]$  et  $y_s > y_m > 0$ . Une deuxième intégration de l'équation (III-4.9) résulte d'une intégrale elliptique qui détermine le potentiel  $y$  en n'importe quel point de l'espace,

$$x = \lambda_D \int_{y_m}^y (2 \cosh y - 2 \cosh y_m)^{-1/2} dy. \quad (\text{III-4.10})$$

Les conditions aux limites (III-4.8) combinées avec l'équation (III-4.9) donnent une relation entre  $y_m$  et  $y_s$  :

$$\frac{2}{b^2} \lambda_D^2 = \cosh y_s - \cosh y_m. \quad (\text{III-4.11})$$

Alors qu'une deuxième relation est obtenue en substituant  $x = D/2$  dans l'équation (III-4.10). Ainsi, en intégrant l'équation (III-4.10), le profil  $y(x)$  est déterminé d'une façon unique et dépend seulement de trois paramètres dans notre problème : l'intervalle  $D$ , la charge surfacique  $\sigma$  et la concentration du réservoir d'électrolyte  $n_0$ .

L'expression générale pour la pression  $P(D)$  est obtenue à partir de (III-4.1) où la concentration ionique de point milieu pour chaque charge est :

$$n_m^{(\pm)} = n^{(\pm)}|_{x=0} = n_0 \exp(\pm y_m).$$

Alors :

$$P(D) = T(n_m^{(-)} + n_m^{(+)} - 2n_0) = 2Tn_0(\cosh y_m - 1). \quad (\text{III-4.12})$$

Puisque l'intégrale elliptique dans (III-4.10) peut être résolue seulement numériquement, il est utile de séparer la solution générale de l'équation (III-4.10) en plusieurs intervalles où les potentiels approximatifs et les énergies libres peuvent être calculés analytiquement.

Nous définirons ces limites en termes de trois longueurs : la distance entre les deux membranes  $D$ , la longueur d'écran de Debye-Hückel  $\lambda_D \sim n_0^{-\frac{1}{2}}$ , et la longueur de Gouy-Chapman  $b \sim \sigma^{-1}$ .

Comme le montre la *figure III-5*, l'espace de paramètre  $(b/D, \lambda_D/D)$  est divisé en quatre régions : la région de gaz idéal, la région de Gouy-Chapman, la région intermédiaire et la région de Debye-Hückel. Les régions du gaz idéal et de Gouy-Chapman limitent les cas d'absence d'électrolyte (discutés dans section III-4.1) comme seront démontrés au-dessous.

#### III.4.2.1. Région du gaz idéal :

L'intégrale elliptique (III-4.10) peut être évaluée dans la limite d'un fort potentiel  $y(x) \gg 1$ , ( $|e\psi(x)| \gg T$ ) et une petite distance inter membranaire  $D \ll \lambda_D$ . En substituant  $x = D/2$  dans l'équation (III-4.10) nous trouvons une relation entre  $y_s$  et  $y_m$ .

$$e^{-(y_s - y_m)/2} = \cos\left(\frac{D}{4\lambda_D} e^{y_m/2}\right). \quad (\text{III-4.13})$$

Une autre relation entre  $y_s$  et  $y_m$  est obtenue à partir des conditions aux limites (III-4.11) dans la même limite des grands  $y(x)$ .

$$\frac{4\lambda_D^2}{b^2} = e^{y_s} - e^{y_m}. \quad (\text{III-4.14})$$



$$P(D) = -\frac{2T\sigma}{e} \frac{1}{D} = \frac{T}{\pi l b} \frac{1}{D} \quad (\text{III-4.15})$$

$$f_{el} = \frac{2T\sigma}{e} \ln D = -\frac{T}{\pi l b} \ln D.$$

L'expression ci-dessus coïncide exactement avec la limite en absence électrolyte, donnée précédemment par l'équation (III-4.6), avec les mêmes conditions de charges surfaciques faibles. Notons que cette même expression est indépendante de la longueur d'écran du Debye-Hückel  $\lambda_D$ . Les limites de la validité de la région de gaz idéal sont, par conséquent  $\lambda_D \gg D$ ;  $y_m, y_s \gg 1$ ; et  $D \exp(y_m/2) \ll \lambda_D$ . Sur la *figure III-5* elles correspondent à la région :

$$b/D \gg 1 \text{ et } \left(\frac{\lambda_D}{D}\right)^2 \gg b/D \quad (\text{III-4.16})$$

Puisque la densité de charge extérieure et la force ionique sont faibles dans la région du gaz idéal, la contribution principale à la pression électrostatique vient juste de l'entropie du mélange des ions et pas de leurs charges. Le potentiel aussi bien que la densité ionique sont presque constants dans la totalité de la région entre les membranes.

#### III.4.2.2. Région de Gouy-Chapman:

En répétant les calculs ci-dessus pour la limite  $\lambda_D^{-1} D \exp(y_m/2) \approx \pi$ ,  $\lambda_D \gg D$  et  $y_s \gg y_m \gg 1$ , on obtient une valeur limite différente de la pression. C'est la limite d'une densité de charge extérieure forte et d'un électrolyte faible. Elle coïncide exactement avec les résultats obtenus précédents pour le régime de Gouy-Chapman (fortes charges) pour le cas d'absence d'électrolyte, équation ((III-4.7))

$$P(D) = \frac{\pi T}{2l} \frac{1}{D^2}, \quad (\text{III-4.17})$$

$$f_{el} = \frac{\pi T}{2l} \frac{1}{D} = \frac{\pi \epsilon_w T^2}{2e^2} \frac{1}{D}.$$

Dans la région de Gouy-Chapman les interactions électrostatiques sont les plus fortes tandis que l'écrantage est minimum. Dans la *figure III-5*, les limites de la validité pour cette région sont données par :

$$b/D \ll 1 \text{ et } \lambda_D/D \gg 1. \quad (\text{III-4.18})$$

### III.4.2.3. Région intermédiaire :

Quand la séparation entre les membranes est grande comparée à ( $D \gg \lambda_D$ ), le potentiel du point milieu est minimum,  $y_m < e < 1$  et l'interaction entre les deux membranes est faible même pour de fortes valeurs des potentiels extérieurs  $y_s$  sur chaque surface. Ainsi,  $y_m$  est obtenu par une superposition linéaire des potentiels du point milieu de deux membranes en absence d'interaction. Utilisant le potentiel précédemment obtenu pour une membrane simple l'équation (III-3.3), donne :

$$y_m = 8\gamma e^{-D/2\lambda_D} \text{ et } \gamma = \tanh(y_s/4) \approx 1 \quad (\text{III-4.19})$$

L'expression de la pression (III-4.12) peut être linéarisée puisque  $y_m$  est petit, menant à l'expression suivante :

$$P(D) = Tn_0 y_m^2 = 64\gamma^2 Tn_0 e^{-D/\lambda_D}. \quad (\text{III-4.20})$$

Puisque  $\gamma \approx 1$  et  $\lambda_D^2 = 1/(8\pi n_0 l)$ , la pression pour la région intermédiaire peut être exprimée comme suit:

$$P(D) = \frac{8T}{\pi l \lambda_D^2} e^{-D/\lambda_D}, \quad (\text{III-4.21})$$

$$f_{el} = \frac{8T}{\pi l \lambda_D} e^{-D/\lambda_D} = \frac{8\epsilon_W T^2}{\pi e^2 \lambda_D} e^{-D/\lambda_D}.$$

Puisque la distance entre les deux membranes est grande  $D \gg \lambda_D$ , l'interaction et la pression exercée sur les membranes décroissent exponentiellement avec la distance intermembranaire  $D$ . Notons qu'à la différence de l'expression pour la pression, l'équation de Poisson-Boltzmann ne peut être linéarisée puisque les potentiels de surface  $y_s$  sont grands. Les limites de validité de cette région sont (voir la *figure III-5*).

$$\lambda_D \gg b \text{ et } \frac{\lambda_D}{D} \ll 1. \quad (\text{III-4.22})$$

#### III.4.2.4. Région de Debye-Hückel:

Quand la valeur du potentiel de surface de membrane est petite (moins de **25 mV** à la température ambiante), l'équation de Poisson-Boltzmann peut être linéarisée. C'est la région de Debye-Hückel. En résolvant l'équation linéaire pour le problème de deux membranes, nous obtenons :

$$\begin{cases} y_s = \frac{2\lambda_D}{b} \coth\left(\frac{D}{2\lambda_D}\right) \\ y_m = \frac{y_s}{\cosh\left(\frac{D}{2\lambda_D}\right)} \end{cases} \quad (\text{III-4.23})$$

Dans la région intermédiaire, la pression et l'excès d'énergie libre dépendent linéairement de  $y_m$  :

$$P(D) = \frac{T}{2\pi l b^2} \frac{1}{\sinh^2(D/2\lambda_D)} \quad (\text{III-4.24})$$

$$f_{el} = \frac{T\lambda_D}{\pi l b^2} (\coth(D/2\lambda_D) - 1) = \frac{4\pi\sigma^2\lambda_D}{\epsilon_W} (\coth(D/2\lambda_D) - 1).$$

Notons que les limites de la validité de la région de Debye-Hückel s'étendent sur un large domaine inter membranaire et sur la petite partie commune ( $\lambda_D/D \ll 1$ ) (dénotée comme

région I sur *figure III-5*) et du petit espacement et fort chevauchement ( $\lambda_D/D \gg 1$  dénoté comme région II sur *figure III-5*). Pour des petites distances inter-membranaires  $D$  (région II), la région de Debye-Hückel remplit les conditions :

$$(\lambda_D/D)^2 \ll \frac{b}{D} \text{ et } \frac{\lambda_D}{D} \gg 1. \quad (\text{III-4.25})$$

et la ligne  $b/D \simeq (\lambda_D/D)^2$  indique la limite avec la région de gaz idéal. D'autre part, pour les larges valeurs de  $D$  (régions I), les régions de Debye-Hückel et intermédiaire ont pour frontière la droite limite d'équation  $\lambda_D \simeq b$ . La région de Debye-Hückel est valide pour :

$$\lambda_D \ll b \text{ et } \lambda_D/D \ll 1 \quad (\text{III-4.26})$$

Nous remarquons que les droites de limite séparant les régions de croisement ne sont pas des droites de singularités. Elles sont plutôt des droites où les expressions pour la pression  $P(D)$  et du profil de potentiel  $\psi(x)$  se croisent d'un régime à l'autre. L'accord entre ces approximations et l'intégration numérique exacte de l'équation complète de Poisson-Boltzmann est plutôt satisfaisant [28].

Comme a été mentionné dans la section III-1, le profil  $\psi(x)$  et du  $n(x)$  ainsi que l'énergie libre et la pression électrostatique sont utilisés intensivement en analysant des données expérimentales des membranes chargées. Pour les ions monovalents, la théorie de Poisson-Boltzmann est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Même pour les approximations simplificatrices utilisées, nous avons présenté quelques régimes électrostatiques avec le comportement différent pour les membranes plates et rigides.

**III.5. Conclusions et perspectives d'avenir :**

La recherche sur le problème de la double couche électrique a commencé au début du siècle avec les travaux novateurs de Gouy, Chapman, Debye et Hückel. Dans l'approche du continuum (théorie de Poisson-Boltzmann), l'électrostatique des corps rigides immergés dans les solutions ioniques est bien comprise. Cette approche est utilisée avec succès pour étudier la stabilité des dispersions colloïdales, des micelles et des membranes chargées et même les polyélectrolytes. Ces dernières années, d'autres théories prenant en considération la discrétisations des charges et des corrélations ont été développées mais principalement pour la géométrie planaire qui est plus simple. Certains des résultats ne peuvent pas être expliqués par la théorie de Poisson-Boltzmann comme par exemple le comportement des ions bivalents comme  $Ca^{++}$  qui dans certains cas peut induire une interaction attractive entre les membranes, ainsi qu'à proximité de la surface chargée. A part ces deux situations, il a été montré dans de nombreuses études que la théorie de Poisson-Boltzmann s'avère tout à fait fiable. Pour des structures flexibles et hétérogènes comme les membranes, l'effet entre l'électrostatique et la structure est moins comprise en raison de la complexité du problème impliqué. Les degrés de liberté électrostatiques sont couplés à la forme de membrane. Par conséquent, on doit résoudre le problème électrostatique avec des conditions aux limites d'une manière cohérente. C'est une tâche énorme et seulement les premières tentatives dans cette direction ont été entreprises.

**Références :**

- [1] Verwey, E. J. W. et J. Th. G. Overbeek, 1948, *théorie de la stabilité des colloïdes lyophobiques* (Elsevier, New York).
- [2] Israelachvili, J. N., 1990, *intermoléculaires et les forces de surface* (édition académique, London).
- [3] Gouy, G., 1910, *J. Phys. (France)* 9, 457. Gouy, G., 1917, *Ann. Phys. (Leipzig)* 7, 129.
- [4] Chapman, D. L., 1913, *Philos. Mag.* 25, 475. Debye, P. et E. Hückel, 1923, *Physik Z.* 24, 185.
- [5] Debye, P. et E. Hückel, 1923, *Physik Z.* 25, 97.
- [6] Ninham, B. W. et V. A. Parsegian, 1971, *J. Theoret. Biol.* 31, 405.
- [7] Kékicheff, P., S. Marcelja, T. J. Senden et V. E. Shubin, 1993, *J. chim. Phys.* 99, 6098.
- [8] Goldstein, R. E., A. I. Pesci et V. Romero Rochin, 1990, *Phys. Rev. A* 41, 5504.
- [9] Mahatny, J. et B. W. Ninham, 1976, *forces de dispersion* (Académie, New York).
- [10] Tanford, C., 1980, *l'effet hydrophobe* (Wiley, New York).
- [11] Parsegian, V. A., N. Fuller et R. P. Rand, 1979, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 76, 2750. Rand, R. P., 1981, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 10, 277.
- [12] Attard, P., D. J. Mitchell et B. W. Ninham, 1988, *J. chim. Phys.* 88, 4987.
- [13] Attard, P., D. J. Mitchell et B. W. Ninham, 1988, *J. chim. Phys.* 89, 4358.
- [14] Pour une revue voyez: Marcelja, S., 1990, dans: *Liquides aux interfaces*, eds J. Charvolin,

*J. F. Joanny et J. Zinn – Justin (Nord – Hollande, Amsterdam).*

[15] *Kjellander, R. et S. Marcelja, 1985, J. chim. Phys. 82, 2122.*

[16] *Kjellander, R., T. Akersson, B. Jönsson et S. Marcelja, 1992, J. chim. Phys. 97, 1424.*

[17] *Marcelja, S., 1992, Biophys. J. 61, 1117.*

[18] *Shubin, V. E. et P. Kékicheff, 1993, J. Interface colloïdale Sci. 155, 108.*

[19] *McLaughlin, S. G. L., 1989, Ann. Rev. Biophys. Biophys. Chim. 18, 113.*

[20] *Hiemenz, P. C., 1977, principes de colloïde et chimie de surface (Dekker, New York).*

[21] *Stern, O., 1924, Z. Elektrochem. 30, 508.*

[22] *Kiometzis, M. et H. Kleinert, 1989, Phys. Lett. A 140, 520.*

[23] *Winterhalter, M. et W. Helfrich, 1992, J. Phys. Chim. 96, 327.*

[24] *Pour des membranes avec les charges non; –égales, voir, par exemple, Parsegian, V. A. et le D. Gingell, 1972, Biophys. J. 12, 1192.*

[25] *Parsegian, V. A., 1966, J. chim. Soc. Faraday trans. 62, 848.*

[26] *Cowley, C. A., N. L. Fuller, R. P. Rand et V. A. Parsegian, 1978, biochimie 17, 3163.*

[27] *Langmuir, I., 1938, J. chim. Phys. 6, 873.*

[28] *Guttman, G., 1992, M. Sci. Thèse, université de Tel Aviv (non publiée).*

[29] *Helfrich, W., 1973, Z. Naturforsch. 28c, 693.*

[30] *David, F., 1989, dans: Mécanismes statistiques des membranes et des surfaces, vol. 5, eds D. Nelson, T. Piran, S. Weinberg (monde scientifique, Singapore).*

- [31] Goldstein, R. E. et S. Leibler, 1989, *Phys. Rev. A* 40, 1025.
- [32] Leibler, S. et D. Andelman, 1987, *J. Phys. (Paris)* 48, 2013.
- [33] Janiak, M. J., D. M. petit et G. G. Shipley, 1979, *J. Biol. chim.* 254, 6068.
- [34] Findlay, E. J. et P. G. Barton, 1978, *biochimie* 17, 2400.
- [35] Gebhardt, C., H. Gruler et E. Sackmann, 1977, *Z. Naturforsch.* 32c, 581.
- [36] Wack, D. C et W. W. Webb, 1988, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1210.
- [37] De Gennes, P. G., 1979, *concepts de dimensionnement dans la physique de polymère (Université de Cornell, Ithaca).*
- [38] Odijk, T., 1977, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* 15, 477.
- [39] Hofmann, S., A. Rauscher et H. Hoffmann, 1991, *Ber. Bunsenges. Phys. Chim.* 95, 153.
- [40] Helfrich, W. et R. M. Servuss, 1984, *II Nuovo Cimento* 3D, 137. Voir également le W. Helfrich, 1978, *Z. Naturforsch.* 33a, 305.
- [41] Schulman, J. H. et J. B. Montagne, 1961, *Ann. NY Acad. Sci.* 92, 366.
- [42] De Gennes, P. G. et C. Taupin, 1982, *J. Phys. Chim.* 86, 2294.
- [43] Duplantier, B., R. E. Goldstein, A. I. Pesci et V. Romero, –Rochin, 1990, *Phys. Rev. Lett.* 65, 508. Duplantier B., 1990, *Physica A* 168, 179.
- [44] Bensimon, D., F. David, S. Leibler et A. Pumir, 1990, *J. Phys. (France)* 51, 689.
- [45] Fogden, A. et B. W. Ninham, 1991, *Langmuir* 7, 590.
- [46] Winterhalter, M. et W. Helfrich, 1988, *J. Phys. Chim.* 92, 6865.

- [47] Lekkerkerker, H. N. W., 1989, *Physica A* 159, 319.
- [48] Mitchell, D. J. et B. W. Ninham, 1989, *Langmuir* 5, 1121
- [49] Roux, D. et C. R. Safinya, 1988, *J. Phys. (France)* 49, 307.
- [50] Meunier, J., D. Langevin et N. Boccarra (eds), 1987, *physique des couches Amphiphiles (Springer – Verlag, Berlin)*.
- [51] Fogden, A., D. J. Mitchell et B. W. Ninham, 1990, *Langmuir* 6, 159.
- [52] Swanson, J. E. et G. W. Feigenson, 1990, *biochimie* 29, 82.
- [53] Feigenson, G. W., 1989, *biochimie* 28, 1270.
- [54] Guttman, G. et D. Andelman, 1993, *J. Phys. II (France)* 3, 1411.
- [55] Safinya, C. R., S. A. Safran et P. A. Pincus (eds), 1990, *liquides macromoléculaires, Mat. Res. Soc. Pub.* 177.
- [56] Sirota, E. B., D. Weitz, T. Witten et J. N. Israelachvili (eds), 1992, *fluides complexes, natte. Recherche. Soc. Pub.* 248.
- [57] Safinya, C. R., 1990, dans: *Transitions de phase dans la matière mous condensés*, eds. T. Riste et D. Sherrington (plenum, New York).
- [58] Larché, F., J. Appell, G. Porte, P. Bassereau et J. Marignan, 1986, *Phys. Rev. Lett.* 56, 1700.
- [59] Nallet, F., D. Roux et J. Prost, 1989, *Phys. Rev. Lett.* 62, 276. Nallet, F., D. Roux et J. Prost, 1989, *J. Phys. (France)* 50, 3147.
- [60] Pincus, P., J. –F. Joanny et D. Andelman, 1990, *Europhys. Lett.* 11, 763.
- [61] Leibler, S. et R. Lipowsky, 1987, *Phys. Rev. B* 35, 7004. Voir également Lipowsky, R. et S. Leibler, 1987, dans: *Physique des couches Amphiphiles*, eds J. Meunier, D. Langevin et N. Bocarra (Springer, Berlin).

- [62] Evans, E. A. et V. A. Parsegian, 1986, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* 83, 7132.
- [63] Podgornik, R. et V. A. Parsegian, 1992, *Langmuir* 8, 557.
- [64] Evans, E. A. et I. Ipsen, 1991, *Électrochimie. Acta* 36, 1735.
- [65] Higgs, P. G. et J. – F. Joanny, 1990, *J. Phys. (France)* 51, 2307.
- [66] Fuoss, R. M., A. Katchalsky et S. Lifson, 1951, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 37, 579.
- [67] Harden, J. L., C. Marques, J. – F. Joanny et D. Andelman, 1992, *Langmuir* 8, 1170.
- [68] D. Andelman, in *Handbook of Biological Physics : Structure and Dynamics of Membranes*, edited by R. Lipowsky and E. Sackmann (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1995), Vol. 1B, Chap. 12, P. 603.



*CHAPITRE IV*

*Résumé du chapitre :*

*Dans ce chapitre nous abordons l'étude des propriétés de deux membranes planes chargées en utilisant une méthode numérique simple et directe de résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann, proposée par Junfeng Zhang et ses collaborateurs [1, 2]. Cette méthode peut être appliquée à n'importe quelle solution d'électrolyte ou un mélange d'électrolytes en interaction avec des surfaces de géométries différentes. Elle permet d'éviter des calculs mathématiques complexes. L'algorithme de calcul simple et facile à programmer.*

*Les résultats obtenus par cette méthode montrent une dépendance du type de coion présent dans la solution sur le comportement des deux membranes en interaction.*

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

---

### IV.1. Introduction :

Les interactions entre surfaces chargées en présence d'électrolytes sont importantes dans les systèmes colloïdaux et biologiques. L'interaction entre deux membranes en est un exemple très étudié dans la littérature de par son importance biologique. L'étude théorique de tels systèmes est à la base de l'équation de Poisson-Boltzmann (EPB) [3]. Cette équation différentielle non-linéaire de second ordre ne peut être résolue analytiquement que pour certain cas limites [4-9]. Cette limitation restreint quelque peu les conditions expérimentales et analytiques [11-14] qui peuvent être difficile à atteindre surtout dans les applications industrielles.

Cependant, sa résolution numérique adoptée dans la plus part des travaux reste la seule issue pour l'obtention de résultats fiables et corrects.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des interactions entre deux plans uniformément chargés modélisant ainsi deux membranes chargées. Cette étude a été entreprise par plusieurs auteurs surtout pour le cas d'une symétrie de charge. Pour le cas général où l'on est en présence d'une asymétrie de charges, les calculs analytiques dans ce cas s'avèrent complexes et l'on fait généralement recours à des simplifications qui souvent limitent l'étude de ces systèmes.

Nous empruntons pour cela une nouvelle méthode de résolution de l'équation PB concernant deux plans chargés sans les restrictions mentionnées ci-dessus: les solutions d'électrolytes peuvent être symétriques, asymétriques ou les deux à la fois; les deux plans peuvent avoir différents potentiels de surface et charges de surface sous des conditions aux limites variées (potentiel constant, charge constante). Contrairement à la méthode proposée en [6-10], l'on utilise le potentiel électrique ou son gradient pour un plan comme un paramètre ajustable au lieu d'une constante d'intégration ou potentiel minimum; cette approche évite les calculs mathématiques complexes et donne une meilleure explication physique.

Le calcul algorithmique simple et direct est également facile pour une programmation simple à implémenter [15,16].

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

---

### IV.2. La théorie générale de Poisson-Boltzmann et les interactions électrostatiques de doubles couches électriques (EDL) :

L'équation de Poisson-Boltzmann unidimensionnelle décrivant le potentiel électrique  $\psi$  pour deux plans immergés dans un réservoir d'électrolytes prend la forme suivante [3, 6 ,8]:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i z_i \rho_{i\infty} \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{KT}\right), \quad (\text{IV.1})$$

La pression entre ces deux plans peut être donnée par [3,8] :

$$P(D) = KT \sum_i \rho_{i\infty} \left[ \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{KT}\right) - 1 \right] - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2, \quad (\text{IV.2})$$

Une pression positive implique une répulsion tandis qu'une pression négative représente l'attraction. Notons que la pression est uniforme entre les deux plans (indépendamment de la position  $\mathbf{x}$ ) agissant sur les ions électriques et les surfaces des deux plans. Une fois la pression donnée par relation  $P(D)$  connue, l'énergie  $W(D)$  peut être obtenue par une simple intégration:

$$W(D) = -\int_{\infty}^D P(D') dD', \quad (\text{IV.3})$$

### IV.3. Algorithme de calcul :

La résolution de l'équation générale de Poisson-Boltzmann (IV.1) exige deux conditions aux limites ; de telles contraintes peuvent être les conditions de surface sur les deux plans. Pour une surface (Surface 1) ayant un potentiel ou une charge constante connue, le profil du potentiel peut être obtenu de la façon suivante :

- En fixant une valeur du potentiel du plan (2), une méthode numérique, telle que la méthode Runge-Kutta de 4<sup>ème</sup> ordre [17] peut être employée pour produire le profil du

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

---

potentiel à partir de cette surface (Surface 1) jusqu'à ce que le potentiel calculé atteigne un point où la condition de surface sur l'autre plan (Surface 2) soit satisfaite.

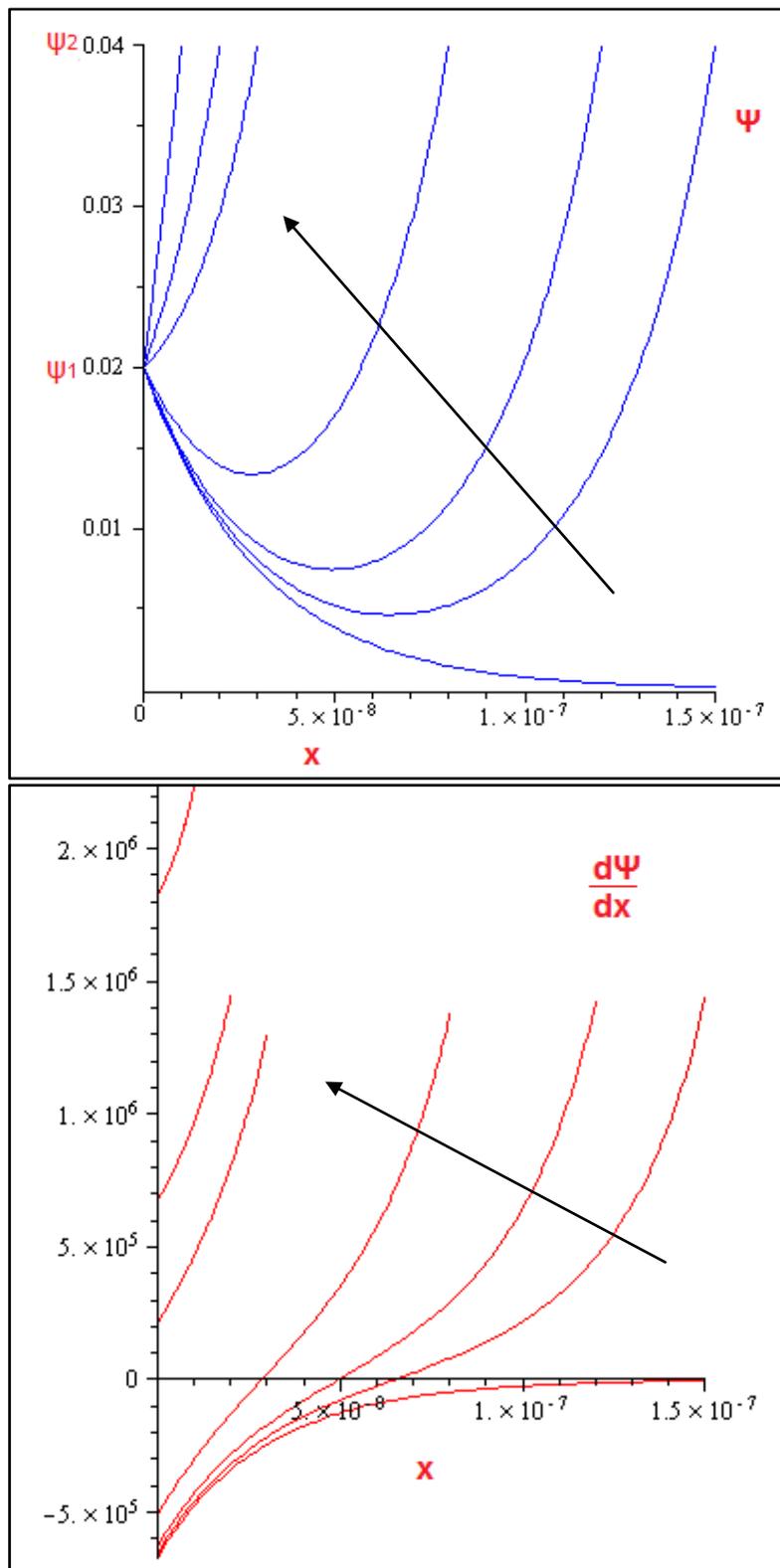
- La localisation de ce point fixera la distance de séparation  $\mathbf{D}$  entre les deux plans. La force d'interaction et l'énergie peuvent être calculées par les équations (IV.2) et (IV.3) ci-dessus à partir l'équation de Poisson-Boltzmann (IV.1).
- L'interaction reste inchangée si nous commutons les signes positifs des potentiels/charges sur les deux plans ainsi que toutes les valences d'ions dans l'électrolyte. Nous considérons toutes les combinaisons possibles des conditions de surface (soit le potentiel  $\psi(x=0)$  soit sa dérivée  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$  en surface). Quatre cas sont à envisager.

### IV.3.1. Cas de deux plans aux potentiels constants :

Dans le cas de potentiels constants, on s'arrange à ce que les potentiels sur les deux plans  $\psi_1$  et  $\psi_2$  soient de façon à ce que la relation suivante soit satisfaite:

$$|\psi_2| \geq \psi_1 > 0. \quad (\text{IV.4})$$

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann



*Figure IV.1- Comportement de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  pour différentes séparations  $D$  entre les deux plans pour des potentiels extérieurs constants ( $\psi_2 \geq \psi_1 > 0$ ). Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$ .*

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

---

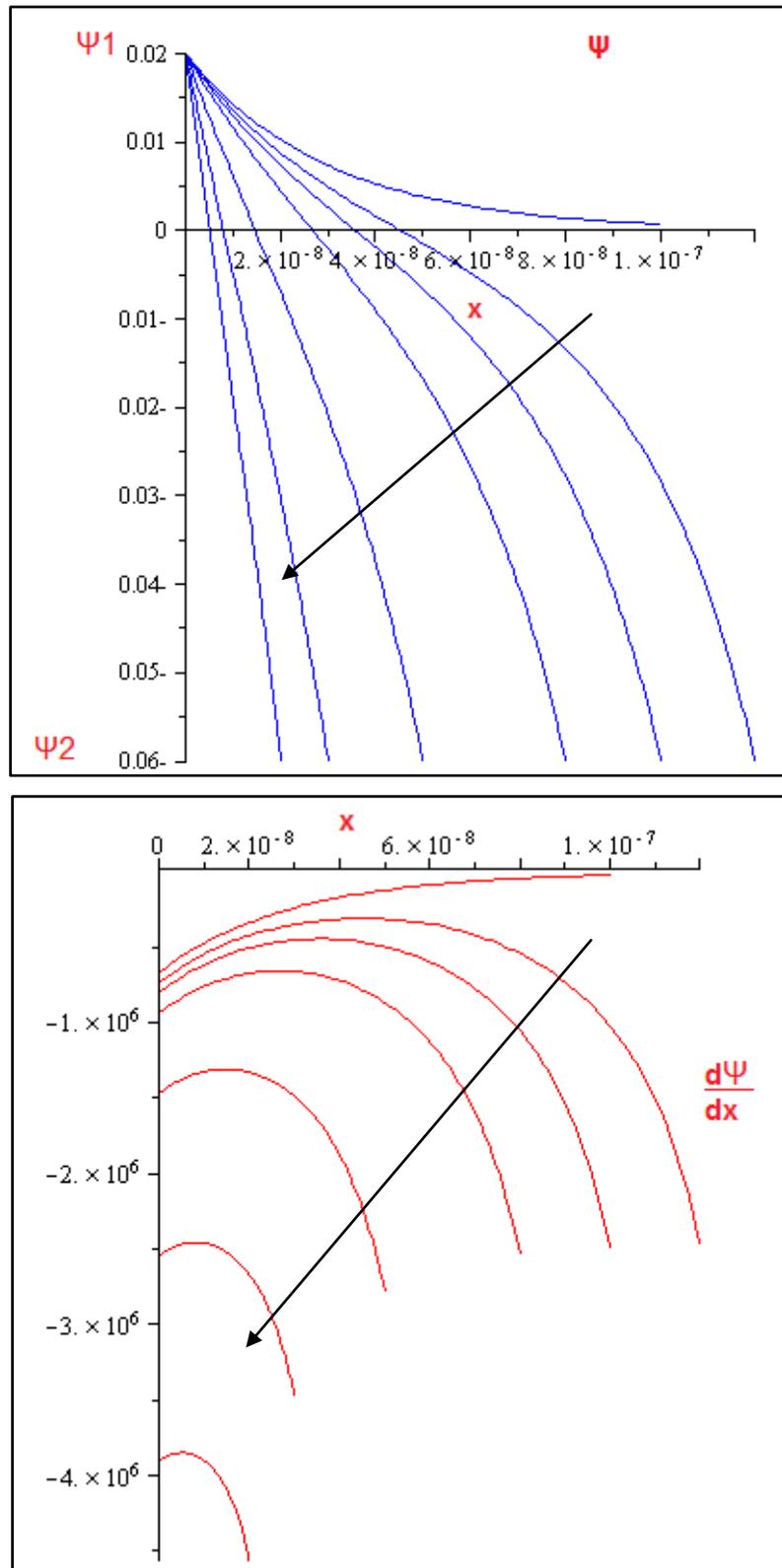
La figure **IV.1** et la figure **IV.2** illustrent les profils du potentiel  $\psi$  et son gradient  $\frac{d\psi}{dx}$  quand la distance de séparation  $\mathbf{D}$  varie à partir de  $+\infty$ .

On remarque que lorsque la distance  $\mathbf{D}$  de séparation [indiquée par des flèches dans les figures] diminue, le potentiel du surface 1 demeure constant  $\psi(\mathbf{x} = \mathbf{0}) = \psi_1$ , alors que le gradient de potentiel  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$  (ou la charge de surface) varie à partir d'une valeur initiale donnée par [3,8]:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0, \mathbf{D} \rightarrow +\infty} = -\left(2KT/\epsilon\epsilon_0 \sum_i \rho_{i\infty} \left[\exp\left(\frac{-z_i e \psi_1}{KT}\right) - 1\right]\right)^{1/2} \quad (\text{IV.5})$$

- Si les deux potentiels extérieurs ont le même signe (figure **IV.1**),  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$  augmente jusqu'à  $+\infty$  quand  $\mathbf{D}$  diminue.
- Pour le cas où les deux plans ont des signes opposés (figure **IV.2**),  $\psi_1$  aussi demeure toujours constant tandis que  $\mathbf{D}$  décroît; alors que  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$  diminue jusqu'à  $-\infty$ .  
Ainsi, selon le signe de  $\psi_2$ , on peut changer  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$  de  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0, \mathbf{D} \rightarrow +\infty}$ , à  $+\infty$  ou  $-\infty$ , et pour chaque  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$ , nous pouvons trouver la séparation correspondante  $\mathbf{D}$  qui satisfait la condition du potentiel constant sur la surface 2.
- Au moyen de l'équation (**IV.2**) la relation d'interaction force-séparation donnée par  $\mathbf{P}(\mathbf{D})$  peut être obtenue et l'équation (**IV.3**) peut être résolue par intégration numérique pour donner l'énergie à différentes séparations  $\mathbf{D}$ .

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann



*Figure IV.2- Comportement de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  pour différentes séparation  $D$  quand les deux plans possèdent des potentiels de surface constants ( $-\psi_2 \geq \psi_1 > 0$ ). Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$ .*

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

---

### IV.3.2. Cas de deux plans portants des charges constantes :

De même que pour le cas des potentiels constants, on situe les plans sous la condition:

$$|\sigma_1| \geq \sigma_2 > 0 \quad (\text{IV.6})$$

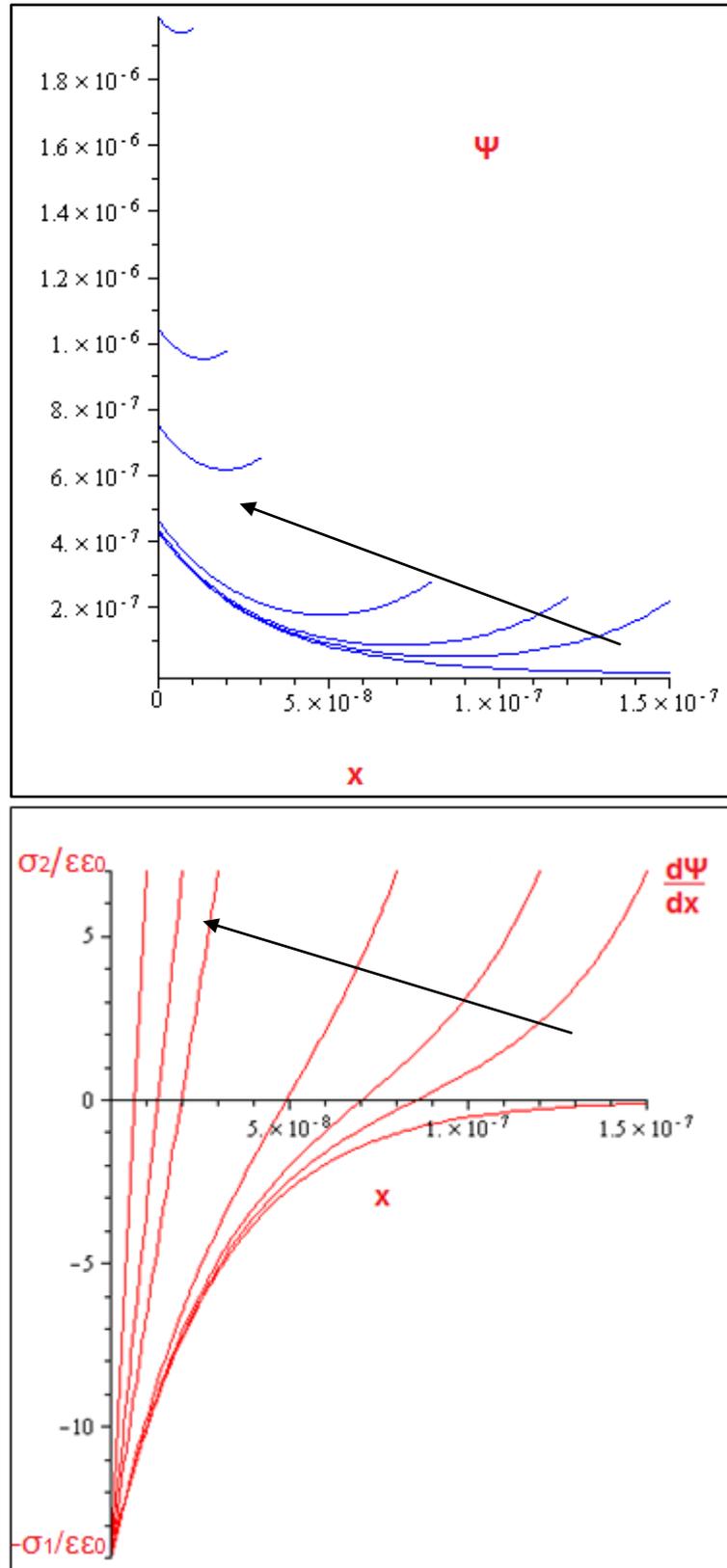
Où  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont les densités de charge sur la surface 1 ( $\mathbf{x}=\mathbf{0}$ ) et la surface 2 ( $\mathbf{x}=\mathbf{D}$ ), respectivement. Le comportement monotone du potentiel et de sa dérivée est représenté sur la figure **IV.3**, pour différentes séparation  $\mathbf{D}$ , avec le même signe pour  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  et la figure **IV.4** pour des signes opposés. Dans ces figures, on rapproche la surface 2 [indiquée par des flèches]. Le gradient de potentiel (charge de surface) sur la surface 1 demeure constant,

$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{\sigma_1}{\epsilon\epsilon_0}$ . Alors que le potentiel de surface  $\psi(\mathbf{x} = \mathbf{0})$  augmente (ou diminue) jusqu'à  $+\infty$  (ou  $-\infty$ ); à partir du potentiel isolé  $\psi_{1\infty} = \psi(\mathbf{x} = \mathbf{0}, \mathbf{D} \rightarrow +\infty)$  donné par l'expression suivante [3]:

$$\sum_i \rho_{oi} \left[ \exp\left(\frac{-z_i e \psi_{1\infty}}{KT}\right) - 1 \right] = \frac{\sigma_1^2}{2\epsilon\epsilon_0 KT} \quad (\text{IV.7})$$

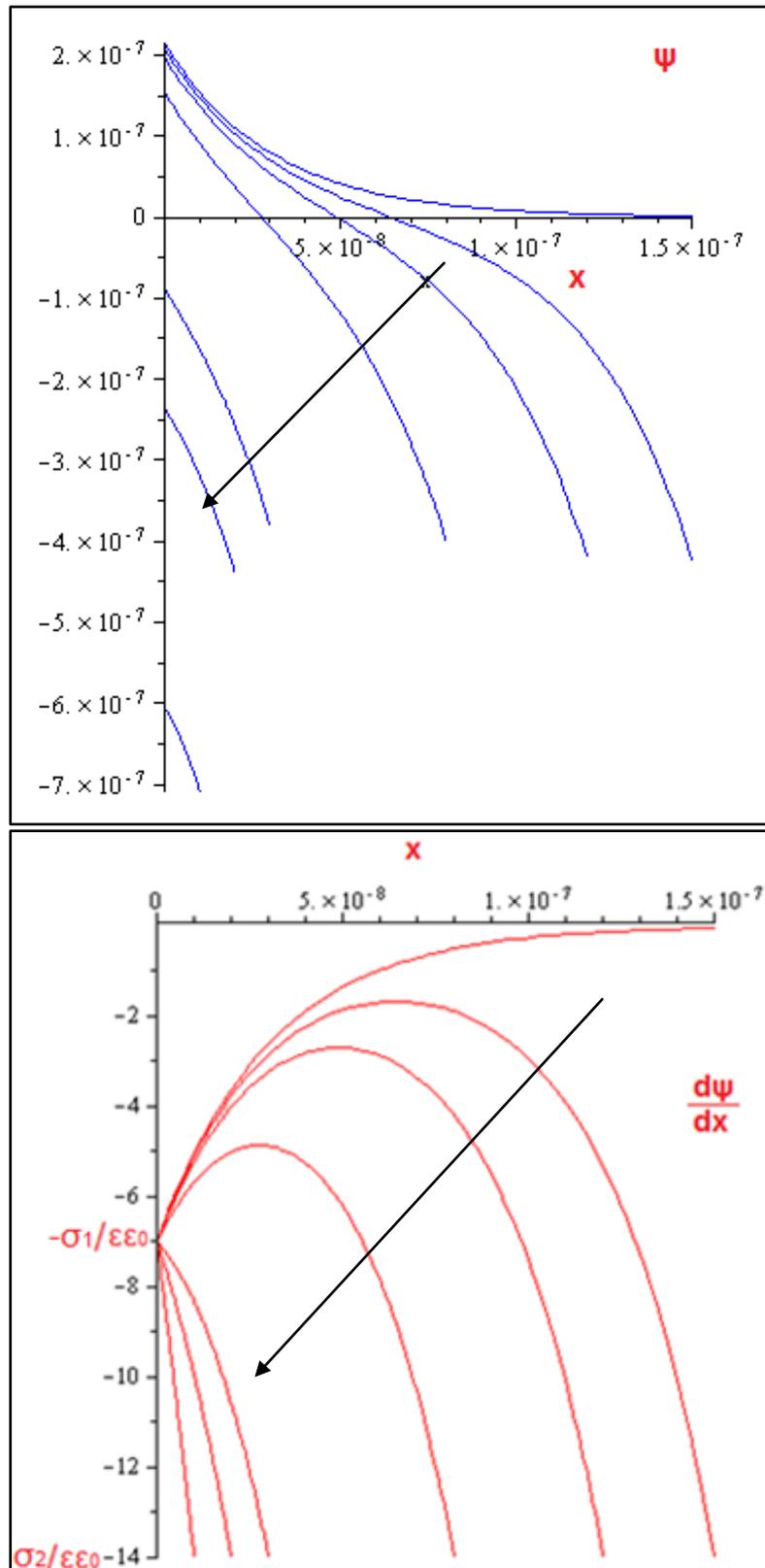
En fait, l'équation (IV.7) est identique à l'équation (IV.5). En changeant  $\psi_1 = \psi(\mathbf{x} = \mathbf{0})$  à partir de  $\psi_{1\infty}$  jusqu'à  $+\infty$  (figure **IV.3**) ou  $-\infty$  (figure **IV.4**). Selon le signe de  $\sigma_2$ , nous obtenons la distance de séparation  $\mathbf{D}$  qui satisfait aux conditions de charge constante sur la surface 2. Ceci permettra la détermination de la relation de séparation force/énergie.

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann



*Figure IV.3- Comportement de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  avec la séparation différente distance  $D$  quand les deux plans ont des charges constantes ( $\sigma_2 \geq \sigma_1 > 0$ ). Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$ .*

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann



**Figure IV.4-** Comportement de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  avec la séparation différente distances  $D$  quand les deux plans ont des charges constantes ( $-\sigma_2 \geq \sigma_1 > 0$ ). Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$ .

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

---

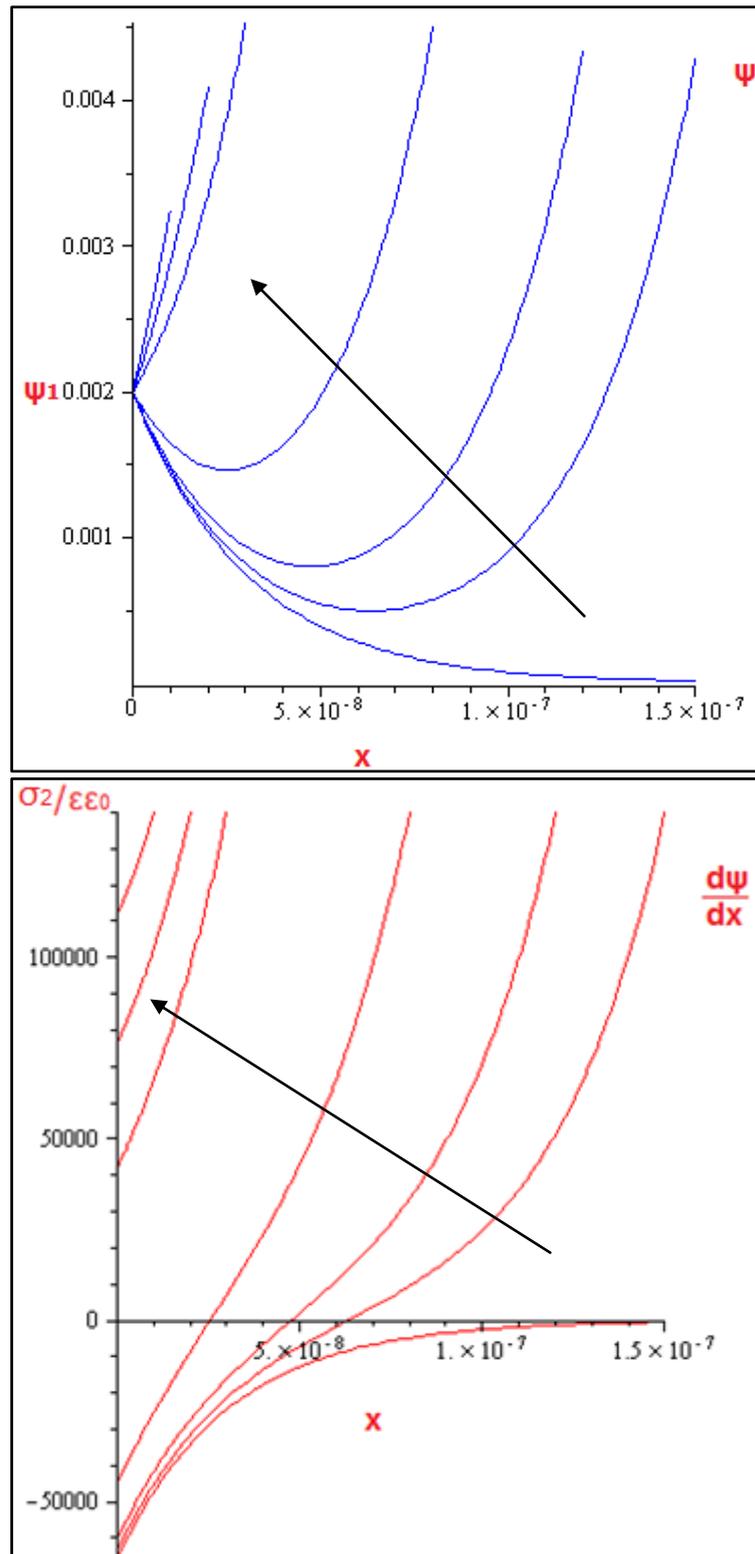
### IV.3.3. Cas d'un plan à potentiel constant et un l'autre à une charge constante de même signe :

Ici, nous considérons deux plans portant des charges de signe positifs : la surface 1 avec un potentiel constant  $\psi_1 > 0$  et la surface 2 avec une charge constante  $\sigma_2 > 0$ . Le potentiel et ses dérivées sont représentés dans la figure **IV.5**. Le potentiel de la surface 1 demeure constant  $\psi(x=0) = \psi_1$  ; alors que le gradient  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$  augmente de la valeur  $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0, D \rightarrow +\infty}$  donnée par l'équation (IV.5) à une valeur en fonction de la densité de charge  $\sigma_2$  sur la surface 2 par:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0, D \rightarrow +\infty} = \frac{\sigma_2}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{IV.8})$$

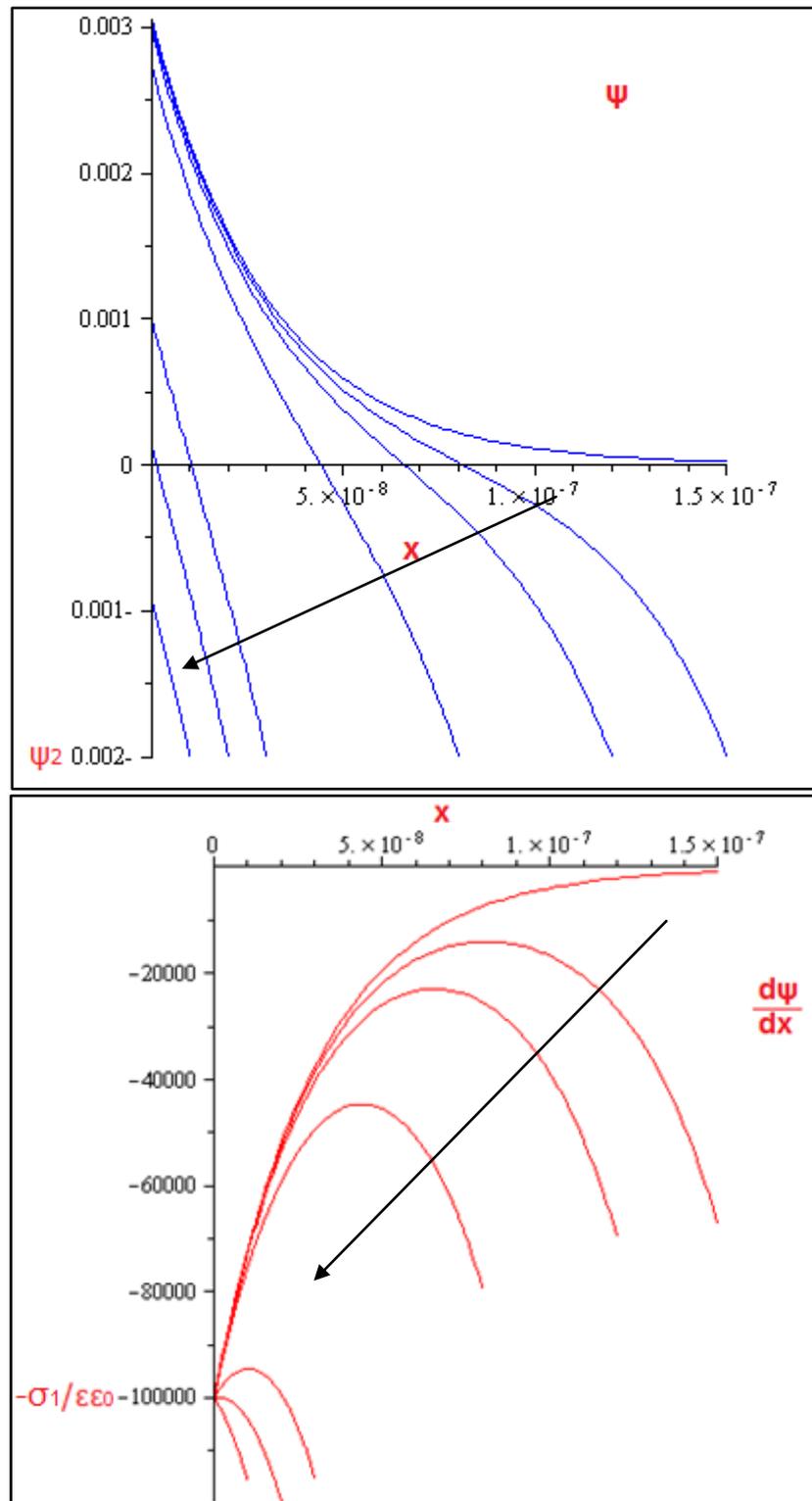
Ceci veut dire que quand  $D \rightarrow 0$ , la charge surfacique 1 devient la même que celle de la surface 2, mais avec un signe opposé. Connaissant leur comportement monotone ainsi que l'intervalle de variation  $\left(\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}\right)$ , nous pouvons obtenir aisément la relation force/énergie; les procédures de calculs pour les deux plans chargés négativement restent les mêmes.

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann



**Figure IV.5-** Comportement de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  pour différentes distance de séparation  $D$  quand un plan a un potentiel constant et l'autre une charge constante; les deux plans sont chargés de même signe, c.-à-d., tous les deux chargés positivement ou tous les deux chargés négativement. Les flèches indiquent la diminution de  $D$  à partir de  $+\infty$ .

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann



**Figure IV.6-** Comportement de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  pour les différentes distance de séparation  $D$  quand un plan a un potentiel constant et l'autre une charge constante ; les deux plans portent des charges de signes contraires, un chargé positivement et l'autre chargé négativement.

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

---

### IV.3.4. Cas d'un plan à potentiel constant et l'autre avec une charge constante : signes opposés

Dans ce cas, nous considérons une charge constante sur la surface 1 où  $\sigma_1 > 0$ . En toute évidence, la surface 2 devrait avoir un potentiel constant où  $\psi_2 < 0$ . Les comportements de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  en fonction de différentes séparations sont représentés dans la figure IV.6. A mesure que la distance de séparation  $D$  diminue de  $+\infty$  à  $0$ , la dérivée du potentiel

$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{\sigma_1}{\epsilon\epsilon_0}$  sur la surface 1 demeure inchangée et le potentiel  $\psi(x=0)$  diminue à partir de la valeur donnée par l'équation (IV.7), et finalement atteint le potentiel  $\psi_2$  constant sur la surface 2. A partir de ces résultats, les interactions peuvent être calculées par la même approche décrite en section IV.3.3.

### IV.4. Application de la méthode :

En considérant les quatre conditions de surface, nous avons élaboré un programme informatique en vue d'obtenir les variations de  $\psi$  et  $\frac{d\psi}{dx}$  en fonction des différentes séparations  $D$  pour différentes conditions aux limites de surface. Pour montrer la faisabilité de cette méthode, nous présentons quelques exemples de calculs de la pression osmotique ainsi que celle de l'énergie  $W(D)$  pour différents exemples d'électrolytes. Les équations (IV.2) et (IV.3) donnant la pression  $P(D)$  (ou force) ainsi que l'énergie  $W(D)$  permettent de tracer les différentes courbes de la figure IV.7 où l'on a considéré deux plans chargés positivement ayant des potentiels au surface constant égal à 20 et 40 mV plongés dans différents électrolytes de concentration  $10^{-4}M$  et de valence **2:2**, **2:1**, **1:2** et **1:1**.

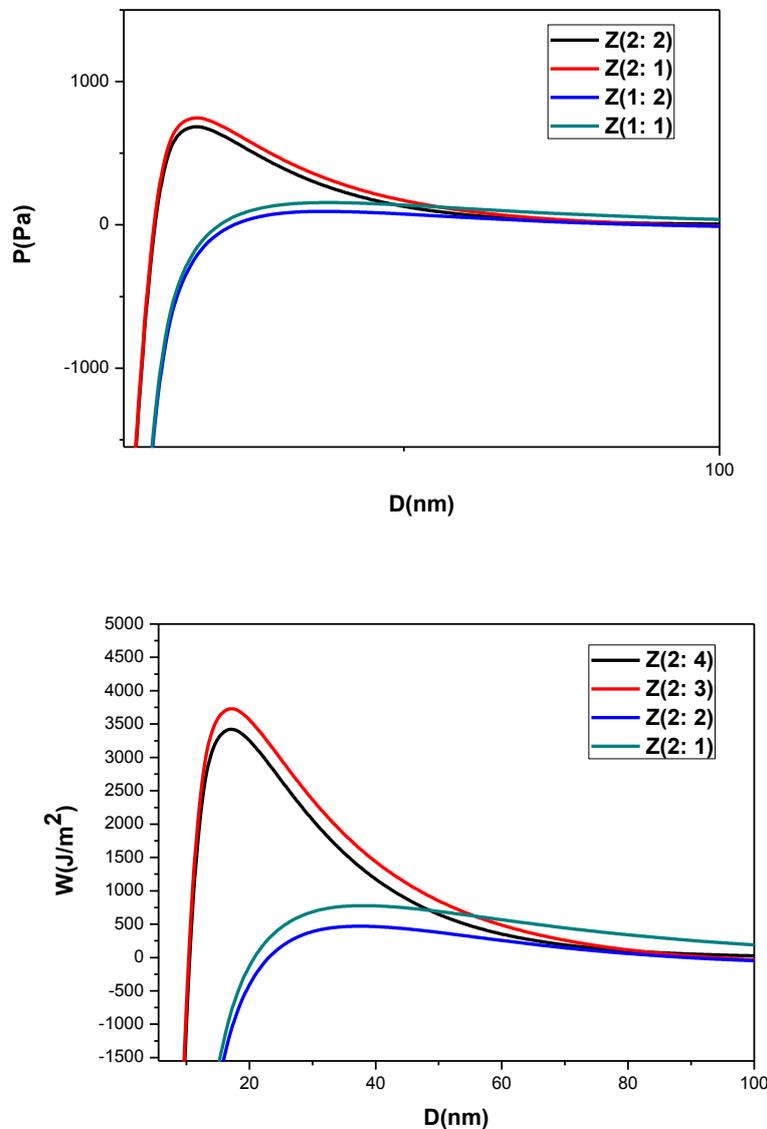
Le même travail est repris dans la figure IV.8 mais cette fois ci avec une longueur d'écran de Debye  $\kappa^{-1}$  constante égale à 20nm où :

$$\kappa = \left( \sum_i \rho_{i\infty} \frac{e^2 z_i^2}{\epsilon\epsilon_0 K T} \right)^{1/2} \quad (\text{VI.9})$$

Nous remarquons que toutes ces courbes présentent un comportement similaire à celui de la littérature [3]. En se rapprochant l'un de l'autre, les plans considérés sont soumis à une

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

répulsion qui augmente de zéro jusqu'à une distance plus petite que celle de Debye ( $\kappa^{-1}=20\text{nm}$ ) où elle présente une valeur maximale.



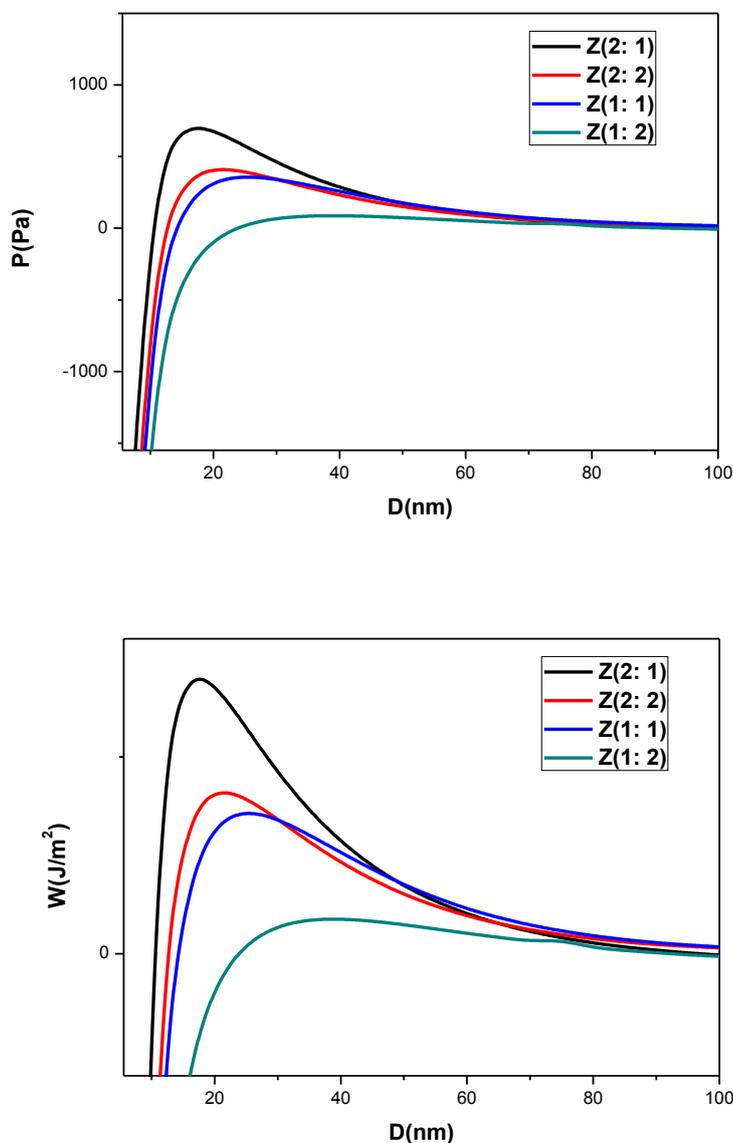
**Figure IV.7-** Distribution de force/énergie d'interaction de deux plans avec des potentiels constants en présence d'électrolytes différents pour la même concentration  $10^{-4} M$ , du 2:2, 2:1, 1:2, et 1:1 de haut en bas du maximum global de chaque courbe.

En continuant de s'approcher, la répulsion subsiste mais décroît rapidement pour enfin devenir attractive.

Il est intéressant de remarquer que ces courbes dévoilent, un effet frappant concernant l'asymétrie de l'électrolyte. En effet, pour une même concentration, les deux types

## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

d'électrolytes **2:1** et **1:2** par exemple présentant une différence notable comme le montre la figure **IV.7**. Quand  $\kappa$  est fixé, le même comportement se manifeste mais moins accentué cette fois pour la (figure **IV.8**).



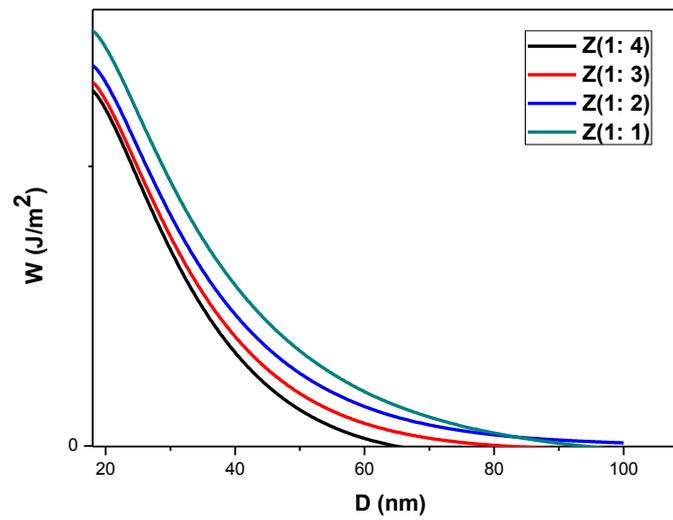
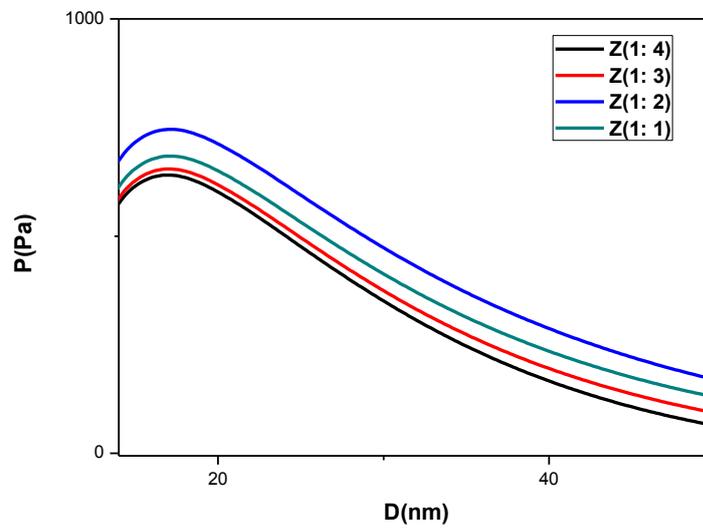
**Figure IV.8-** Distribution de force/énergie d'interaction de deux plans avec des potentiels constants en électrolytes différents pour la même longueur de Debye  $\kappa^{-1}=20 \text{ nm}$  du **2:1** , **2:2**, **1:1**, et **1:2** , du change d'électrolytes de haut en bas du maximum global de chaque courbe.

Ceci nous mène à conclure que les coions jouent un rôle beaucoup plus important que les contreions dans la détermination du potentiel de la double couche électrique dans les solutions d'électrolytes [2]. Cet effet « anormal » méritant ainsi notre attention nous a mené à reprendre le même travail pour différents coions.

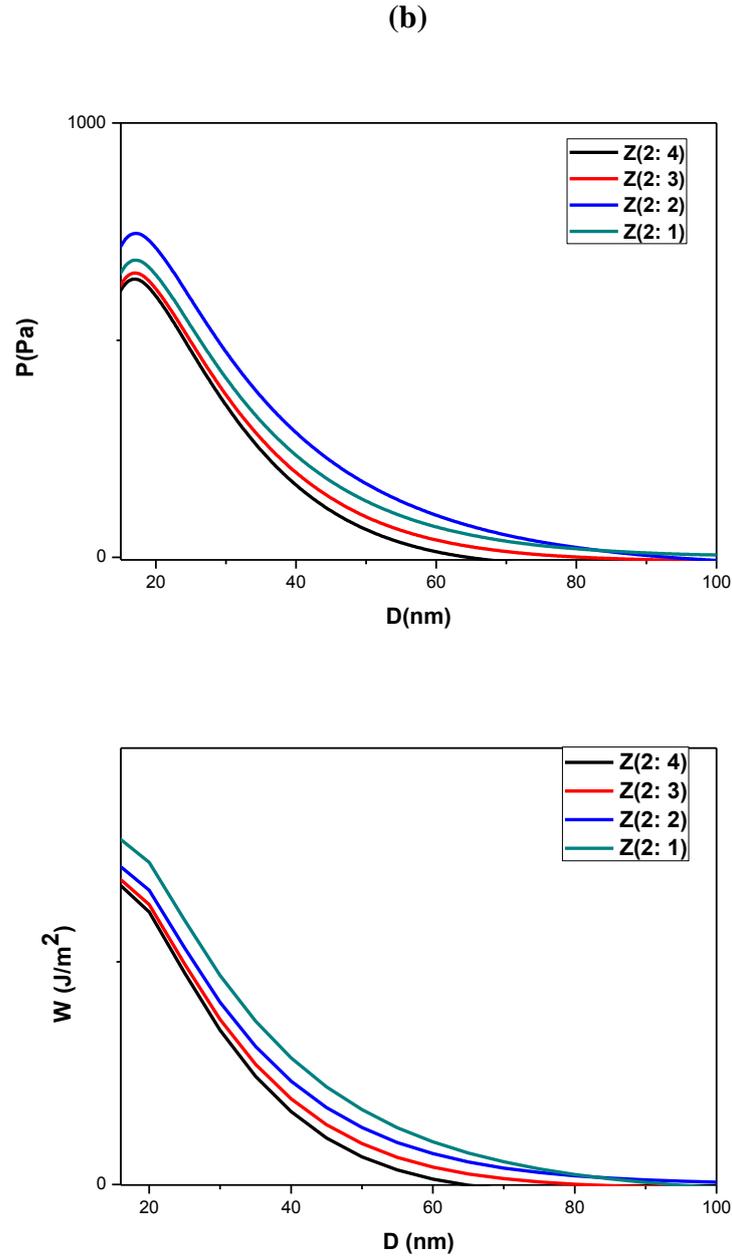
## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann

---

(a)



## Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann



**Figure IV.9-** La pression  $P$  (panneaux supérieurs) et l'énergie  $W$  (bas panneaux) de l'interaction des électrolytes avec la même concentration et les valences du Co-ion : (a) +1, (b) +2.

Afin de vérifier l'influence du type de coion, nous avons tracé quatre courbes pour un même coion (+1 et +2) avec une même concentration de  $10^{-4}$  M. La valence des contre ions varie de -1 à -4. On remarque pour cela que plus la distance  $D$  séparant les deux plans est petite, plus l'effet du type de coion est prononcé.

## **Chapitre IV: Méthode simple et pratique pour la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann**

---

En conclusion, nous pouvons dire que cette méthode quoique que numérique, est très intéressante et évite les calculs fastidieux analytiques dans la détermination des interactions électrostatiques qui se manifestent dans les solutions d'électrolytes.

### Références :

- [1] J. Zhang, A. Drechsler, K. Grundke, D.Y. Kwok, (2004), «A simple and practical approach to implement the general Poisson Boltzmann equation of symmetric and asymmetric electrolytes for electrical layer interactions», *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 242. 189 – 193.
- [2] J. Zhang, A. Drechsler, K. Grundke, D.Y. Kwok, (2006), «A simple and practical approach to implement the general Poisson Boltzmann equation of symmetric and asymmetric electrolytes for electrical layer interactions», *Journal of Colloid and Interface Science* .300.391 – 395.
- [3] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces, second edition, Academic Press, San Diego, USA, 1991.*
- [4] R. I. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, *Faraday Soc.* 62 (1966) 1638.
- [5] S. Usui, *J. Colloid Interface Sci.* 44 (1973) 107.
- [6] D. Chan, T. W. Healy, L. R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 72 (1976) 2844.
- [7] D. Y. C. Chan, R. M. Pashley, L. R. White, *J. Colloid Interface Sci.* 77(1980) 283.
- [8] D. McCormack, S. L. Carine, D. Y. C. Chan, *J. Colloid Interface Sci.* 169 (1995) 177.
- [9] S. Bhattacharjee, M. Elimelech, *J. Colloid Interface Sci.* 193 (1997) 273.
- [10] S. Bhattacharjee, M. Elimelech, *J. Colloid Interface Sci.* 193 (1997) 273.
- [11] L. Meagher, R. M. Pashley, *Langmuir* 11 (1995) 4019.
- [12] V. S. J. Braig, B. W. Ninham, R. M. Pashley, *Langmuir* 14 (1988) 3326.
- [13] D. E. Aston, J. C. Berg, *Colloids Surf. A* 163 (2000) 247.
- [14] E. Kokkoli, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* 230 (2000)176.
- [15] A. Grabbe, *Langmuir* 9 (1993) 797.
- [16] A. Grabbe, R. G. Horn, *J. Colloid Interface Sci.* 157 (1993) 375.
- [17] L. Rade, B. Westergren, *Mathematical Handbook for Science and Engineering, Springer, New York, 1999.*



*Conclusion générale*

### *CONCLUSION GENERALE*

L'étude des interactions se manifestant dans les organismes vivant est très complexe. Les modèles parfois simplistes adoptés par certains pionniers ont rendu ces études tout à fait accessibles. L'histoire récente de cette discipline en émergence qu'est l'étude des membranes biologiques prouve que la physique est appelée à y jouer un rôle central, et ceci à plusieurs niveaux. Des techniques sophistiquées faisant appel à des concepts physiques novateurs ont été développées pour sonder en temps réel cet état de la matière à l'échelle moléculaire (nanométrique). Les conseils des physiciens aux expérimentateurs biologistes ont également montré qu'ils pouvaient être d'une grande utilité, en termes de pertinence physique des hypothèses mises en avant pour expliquer telle ou telle observation.

D'autre part, ces percées expérimentales ont donné des perspectives passionnantes aux théoriciens, qui ont enfin accès à ces échelles de temps et d'espace, soit pour y tester des développements théoriques de la matière molle parfois anciens, soit pour proposer de nouveaux paradigmes susceptibles de rendre compte des expériences. Au-delà des interactions « standard », comme les interactions électrostatiques (écranées) entre protéines chargées, les inclusions membranaires connaissent des interactions spécifiques propagées par la membrane, non complètement comprises à ce jour. Ensuite, il s'agira de déterminer, par les outils de la physique statistique, dans quelle phase thermodynamique se trouvent les assemblées de protéines soumises à ces interactions : phases « gaz », « liquide », « solide » ou encore phases « cluster ». Ceci sans oublier qu'une membrane de cellule vivante n'est pas à l'équilibre thermodynamique puisqu'elle échange sans arrêt, de façon active, de l'énergie et de la matière avec le reste la cellule.

Nous avons abordé dans ce mémoire l'étude des interactions électrostatiques entre membranes chargées. En première approximation, et malgré sa complexité comme il a été montré au premier chapitre, nous avons modélisé cette membrane par un simple plan chargé. D'autre part, le choix de la méthode entreprise dans cette étude s'est basé essentiellement sur la résolution de l'équation de Poisson Boltzmann relevant de la théorie du champ moyen. Malgré les divers approximations qui s'imposent lors de l'utilisation de cette équation, les résultats obtenus corroborent dans la plus part des cas ceux de l'expérience [1]. Sa résolution surtout analytique n'est pas triviale et s'avère parfois impossible sans le recours à certaines

approximations. C'est pourquoi l'on a choisi une méthode de résolution numérique proposée par Junfeng Zhang et ses collaborateurs [1, 2] et qui nous parue intéressante de par sa simplicité ; elle utilise astucieusement la méthode de résolution de Runge Kutta du quatrième ordre. La facilité de sa mise en œuvre nous a permis de suivre et de reprendre leurs calculs avec aisance. Les résultats obtenus ont montré une dépendance surprenante de la force se manifestant entre deux plans chargés avec le type de coion présent dans la solution électrolytique. Cette étude pourrait facilement être étendue à d'autres géométrie autre que le plan, telle que la sphère ou cylindre et qui fera l'objet d'un travail dans un proche futur.

Notons enfin que l'étude entreprise dans notre présent mémoire est très simpliste et ne prend pas en compte certains faits tels que la fluidité de la membrane qui est une réalité irréfutable ainsi que certaines interactions présentes dans la solution comme celles de Van der Waals qui complète l'étude que seule, les interactions du type coulombien, n'arrivent pas à expliquer.

### **Références:**

[1] J. Zhang, A. Drechsler, K. Grundke, D. Y. Kwok, (2004),  
«A simple and practical approach to implement the general Poisson Boltzmann  
equation of symmetric and asymmetric electrolytes for electrical layer interactions»,  
*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 242. 189 – 193.

[2] J. Zhang, A. Drechsler, K. Grundke, D. Y. Kwok, (2006),  
«A simple and practical approach to implement the general Poisson Boltzmann  
equation of symmetric and asymmetric electrolytes for electrical layer interactions»,  
*Journal of Colloid and Interface Science* . 300. 391 – 395.

**Résumé** : Ce mémoire présente une étude des propriétés électrostatiques des membranes chargées. Le chapitre premier décrivant la membrane cellulaire, permet d'avoir une idée sur sa structure complexe ainsi que sur les divers modèles adoptés dans l'histoire de son étude. Le deuxième chapitre introduit la théorie de la double couche électrique au voisinage d'une surface chargée plongée dans un réservoir d'électrolyte. Le chapitre trois par ailleurs, présente un état d'art concernant les propriétés électrostatiques se manifestant entre membranes chargées modulées par la présence d'un électrolyte ajouté. Le quatrième chapitre est une application concernant l'étude des interactions se manifestant entre deux plans chargés sous diverses conditions aux limites (cas symétrique et asymétrique). Pour cela, nous avons choisi une méthode simple et directe pour la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann proposée par Junfeng Zhang et ses collaborateurs. Les résultats obtenus révèlent une dépendance accrue de la force s'exerçant entre les membranes avec le type de coions présent dans la solution.

**MOTS CLES** : polyélectrolytes – membranes biologiques - modèle physique – équation de Poisson-Boltzmann - interactions électrostatiques.

**Abstract** : This report presents a study of electrostatic properties of charged membranes. The first chapter describes the cellular membrane and gives an idea on its complex structure and various models chosen in the history of its study. The second chapter introduces the Double Electric Layer in the vicinity of a charged surface immersed in electrolyte reservoir. The third chapter presents a state of art concerning the electrostatic properties of membranes in absence and presence of added salt. The fourth chapter provides an application in the case of two charged plans under various limit conditions. To do this, we have chosen a simple and direct method for resolving the Poisson-Boltzmann equation suggested by Junfeng Zhang et al. The results obtained reveal a marked dependence with the force between membranes in presence of coions.

**KEY WORDS**: polyelectrolytes - biological membranes - physical model - equation of Poisson-Boltzmann - electrostatic interactions.

### **الملخص:**

في هذه المذكرة نعرض دراسة خصائص مبادلات الكهرباء الساكنة للأغشية الخلوية المشحونة. في الفصل الأول وصف للغشاء الخلوي ، تمكن من تكوين فكرة عن تركيبية معقدة وعلى مختلف النماذج المعتمدة في هذا التاريخ ومن الفصل الثاني الدراسة النظرية لتعريف الطبقة المزدوجة المشحونة والمغمورة في محلول مائي. أما الفصل الثالث، نعرض التطور الحاصل حول المبادلات بين أغشية مشحونة مندرجا من الأوساط التي اذا أضيفت لها. اما الفصل الرابع فهو يتعلق بدراسة الطلب في الحد ذاته مبادلات بين سطحين. وضعت تحت مختلف الظروف النظامية. ولهذا الغرض اخترنا طريقة بسيطة ومباشرة معادلة -بواسون بولتزمان- المقترحة.

**الكلمات المفتاحية** : البولوي الكتروليت – الغشاء الخلوي – النموذج الفيزيائي – معادلة بواسون – بولتزمان – الكهرباء الساكنة