

# Bioélectronique

## Quelques aspects physico-chimiques des coordonnées bio-électroniques



Article « *Quelques aspects physico-chimiques des coordonnées bio-électroniques* » paru dans la revue *Sciences du Vivant*, Éditions Arys, Paris, vol.4, p.45-62, 1992.

Par József ORSZÁGH

### RESUME

Les trois coordonnées bio-électroniques,  $pH$ ,  $rH_2$  et  $\rho$  (résistivité) sont analysées en relation avec la structure moléculaire des solutions aqueuses. Dans le but de clarifier les définitions inadéquates du  $rH_2$  (grandeur analogue au  $rH$  du Clark), ce concept est analysé en termes d'activités électroniques. On propose une formulation thermodynamique pour la quantification  $W$  de L-C. Vincent.

### SUMMARY

Three bioelectronic coordinates,  $pH$ ,  $rH_2$  and  $\rho$  (resistivity) are discussed in relation with the molecular structure of aqueous solutions. In order to clarify a number of inadequacies in the definition of  $rH_2$  (related to Clark's  $rH$ -term), this concept is analyzed in terms of electronic activity. A thermodynamical formulation of L-C. Vincent's quantifying number  $W$  is proposed.

## 1 La place de la bio-électronique

La bio-électronique constitue une des approches possibles pour caractériser d'une manière quantitative un milieu aqueux. La simplicité relative des mesures qu'elle offre contraste avec la richesse des informations que l'on peut en tirer. En ayant à l'esprit les limitations pratiques et théoriques de cette méthode, elle constitue un outil précieux d'analyse et de recherche dans un grand nombre de domaines comme la chimie, la biologie, la médecine, la métallurgie ou la corrosion.

En l'état actuel de nos connaissances théoriques seules les mesures bio-électroniques faites en milieux aqueux peuvent être interprétées rigoureusement, bien que la tentation soit grande de les étendre à de milieux non aqueux ou à des systèmes dispersés. Sans exclure à priori cette possibilité, nous nous limitons à l'étude des solutions aqueuses où le niveau de transferts intermoléculaires de charges électriques positives (protons) et négatives (électrons) sont bien mesurables. De plus, le pouvoir ionisant et la polarité électrique très élevés de ces milieux facilitent les interactions électrostatiques et les phénomènes de transport qui entrent aussi dans la théorie de la bio-électronique. Les aspects microscopiques de celle-ci sont évidemment en relation avec la structure des solutions aqueuses.

L'image que nous nous faisons actuellement de l'eau à l'échelle moléculaire est constituée d'un réseau plus ou moins mobile de charges électriques dont l'ordonnance peut contenir un grand nombre « d'informations » sous forme de configurations spécifiques de stabilité variable.



La bio-électronique, sans pouvoir donner une image spatiale microscopique de ces configurations, est susceptible de délimiter les conditions physico-chimiques macroscopiques pour l'existence de chaque type de configuration ou de polarisation moléculaires. Les phénomènes vitaux étant sensibles à ces conditions, les coordonnées bio-électroniques définissent un espace mathématique dans lequel on peut localiser toute l'activité biologique y compris les maladies. De ce fait, grâce à la bio-électronique la notion de *terrain biologique* acquiert une signification rigoureuse.

## 2 La nature de l'eau, milieu de vie

La vie, telle que nous la connaissons, a lieu en milieux aqueux à un point tel qu'il n'est pas exagéré de dire que tout être vivant est essentiellement constitué d'eau structurée par une série d'autres substances. Vu sa composition chimique, l'eau est apparentée au règne minéral, tandis que sa structure moléculaire et surtout supramoléculaire la rend apte à devenir un milieu « illuminé » par la vie. On peut donc dire que l'eau est « à la frontière du minéral et du vivant » <sup>1</sup>.

Parmi les milliers de substances liquides connues, l'eau possède des particularités qui la classent dans une catégorie à part. Même si nous faisons abstraction du fait que les phénomènes vitaux sont intimement liés à l'eau, celle-ci présente des anomalies physico-chimiques <sup>2</sup> par rapport aux autres liquides connus, comme la variation anormale de la densité en fonction de la température, celle de la viscosité en fonction de la pression, une température d'ébullition et de congélation trop élevée eu égard à la masse molaire, l'abaissement de la température de fusion sous pression, comportement en état de surfusion et de surchauffe, tension superficielle trop élevée, etc. Ajoutons à cela le fait que l'eau peut se comporter aussi bien comme un acide ou une base et comme réducteur ou oxydant, peut être isolant ou conducteur électrique suivant les conditions expérimentales.

Toutes ces propriétés sont la conséquence de sa structure à l'échelle moléculaire, tout particulièrement de sa haute densité d'énergie de cohésion due aux liaisons d'hydrogène <sup>3</sup>.

Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène est lié à deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes polarisées. Les huit électrons de valence de la molécule (deux venant des atomes d'hydrogène, et six de l'atome d'oxygène) sont répartis autour du noyau d'oxygène en quatre paires d'électrons dont deux paires sont engagés dans les liaisons oxygène – hydrogène, tandis que les deux autres paires se trouvent sur des orbitales moléculaires non liantes. Les quatre paires d'électrons se repoussent et conformément à la théorie de Gillespie <sup>4</sup>, elles forment un tétraèdre régulier centré sur l'atome d'oxygène. Sur deux des sommets du tétraèdre se trouvent les deux atomes d'hydrogène ; les deux autres sommets avec les deux paires d'électrons non liants constituent des places privilégiées pour des charges électriques positives venant de l'extérieur de la molécule. Isolée des autres, la molécule d'eau apparaît comme étant une formation atomique symétrique en forme de V dont le sommet est occupé par l'atome d'oxygène.

Les deux liaisons O – H forment un angle de 105° entre elles. La répartition inégale de la densité électronique due à l'électronégativité plus élevée de l'oxygène fait en sorte que celui-ci avec ses deux paires d'électrons non liantes porte une charge électrique partielle négative, tandis que les deux hydrogènes se chargent positivement. Ainsi chaque molécule d'eau est un minuscule dipôle

---

<sup>1</sup> André Faussurier, *Triades*, hiver 1976, p.187-195

<sup>2</sup> C. Auten Abgell, *Les anomalies de l'eau*. La Recherche, n°133, mai 1982  
lire aussi : D.V. Luu et C. Luu, *Sciences du Vivant*, vol.3, p. 90-139 (1991)

<sup>3</sup> Y. Maréchal, *La liaison d'hydrogène*. La Recherche, n°209, avril 1989

<sup>4</sup> J. Gillespie, *L'actualité chimique*. n°4, p.27 (1973)



électrique susceptible de s'orienter dans un champ électrique extérieur, ce qui explique son coefficient diélectrique très élevé (env. 80). Cependant, eu égard à la répartition spatiale des charges, dans le cas de la molécule d'eau, il est plus correct de parler de *quadripôle* tétraédrique.

Lorsque deux molécules d'eau sont voisines, elles se placent préférentiellement pour se présenter des charges électriques contraires. L'orbitale électronique non liante de l'oxygène de la première molécule va attirer la charge partielle positive d'un des hydrogènes de la seconde. Cet atome d'hydrogène se placera donc sur l'axe qui relie les atomes d'oxygène des deux molécules, un peu plus près de « son oxygène », tout en restant lié à l'autre. La *liaison d'hydrogène* ainsi formée mobilise une énergie de l'ordre de 20 kilojoules par mole. A la température ordinaire cette énergie est supérieure à l'énergie d'agitation thermique. De ce fait, les molécules d'eau ainsi liées ont beaucoup de chances de rester ensemble en dépit de l'agitation thermique qui tend à les disperser.

Dans l'eau liquide chaque molécule est engagée dans une à quatre liaisons d'hydrogène. Ce réseau plus ou moins serré de liaisons d'hydrogène ressemble formellement à une structure polymérique réticulée, tout en gardant une certaine mobilité par la rotation autour des liaisons et par les ruptures et formations constantes des liaisons hydrogène qui se font et se défont en cascade entre molécules voisines. Grâce aux liaisons hydrogène, l'eau est le milieu liquide connu jusqu'à présent dont la densité d'énergie de cohésion est la plus élevée : 2440 Joules par cm<sup>3</sup> ou 24,4 kilobars. A titre de comparaison, la plupart des liquides ont une densité d'énergie de cohésion comprise entre 2 et 6 kilobars <sup>5</sup>.

Mais revenons aux molécules quadripolaires avec lesquelles on peut construire une variété infiniment grande de structures spatiales à la manière d'un immense puzzle à l'échelle moléculaire. Il est facile de montrer que trois molécules voisines peuvent se placer de trois manières différentes l'une par rapport aux deux autres. L'adjonction d'une quatrième molécule augmente à 48 le nombre de combinaisons spatiales possibles et ainsi de suite. En l'absence d'autres types de molécules (solutés) et de champ électromagnétique extérieur, les molécules d'eau forment des agrégats dont la configuration interne et la taille sont déterminées par l'équilibre entre le pouvoir ordonnant des liaisons hydrogène et le pouvoir dispersant de l'agitation thermique. Plus la température est élevée, plus la taille des agrégats diminue et inversement <sup>6</sup>.

L'introduction d'une molécule étrangère, quelle qu'en soit la nature provoque un bouleversement spectaculaire de cette configuration. La nature aléatoire cède le pas à des structures ordonnées induites par la molécule introduite (dissoute). A l'échelle macroscopique ce fait se traduit par une entropie et un volume de dissolution négatifs <sup>7</sup>. Dans le cas des solutions électrolytes c'est le phénomène que les électrochimistes appellent *électrostriction*. Le soluté (la molécule dissoute) est entourée immédiatement par un certain nombre de molécules d'eau qui lui resteront attachées et constituent la couche ou la couronne de solvation (hydratation). Grâce au caractère polaire des molécules d'eau, l'énergie dégagée par la formation de cette couche est supérieure à l'énergie nécessaire pour démanteler le réseau cristallin du soluté solide, même s'il s'agit d'un réseau ionique, d'où le pouvoir dissolvant tout à fait exceptionnel de l'eau.

La couche de solvation ou le champ électrique éventuel du soluté induit à son tour des réarrangement moléculaires dans l'eau dont le caractère quadripolaire assure une propagation très rapide de tout signal électrique même à très longue distance. A cause de cette propriété – que

---

<sup>5</sup> J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz, et R.L. Scott, *Regular and Related Solutions*. Van Nostrand (1970)

<sup>6</sup> J-P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, (1976)

<sup>7</sup> G.A. Krestov, *Thermodynamics of Solvation*. p. 98, Ellis Horwood Ltd., (1991)



la bio-électronique caractérise quantitativement – tout soluté, même à très faible concentration, induit une structure rémanente due à la stabilité des liaisons d'hydrogène, structure qui peut être considérée comme étant « l'empreinte digitale » du soluté. Cette rémanence est responsable de nombreuses propriétés inattendues des solutions aqueuses très diluées <sup>8</sup>. Sans elle, l'eau ne pourrait pas abriter la vie.

### 3 La bio-électronique à l'échelle moléculaire

#### a) Échanges protoniques

L'hydrogène (ou plus exactement son noyau atomique : le proton) engagé dans une liaison hydrogène se trouve « partagé » d'une façon inégale entre deux molécules d'eau <sup>9</sup>. Ce proton chargé positivement que nous désignons par le symbole  $H^+$ , peut quitter sa molécule d'origine et en glissant le long de la liaison d'hydrogène, rejoindre la molécule voisine. Ce déplacement infime de quelques dixième d'Angströms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) crée une nouvelle situation que l'on peut écrire schématiquement de la façon suivante :



C'est un cas typique de « petite cause – grand effet » car à partir de deux molécules d'eau voisines, grâce à un tout petit déplacement, il se forme une paire d'ions, un ion hydronium  $H_3O^+$  et un ion hydroxyde  $OH^-$  qui à leur tour s'hydrolysent <sup>10</sup> et leur champ électrique induit de nouvelles structures. Ce phénomène de transfert de proton est spontané même dans l'eau pure où, à la température ordinaire, il touche en moyenne une molécule sur deux milliards. En dépit de son caractère apparemment marginal, ce transfert se manifeste expérimentalement par une conductivité électrique <sup>11</sup> et par la genèse d'un potentiel mesurable. Mais l'impact le plus important est la restructuration des agrégats pseudo – polymériques due aux champs électrostatique des ions formés.

L'échange de proton peut avoir lieu en sens inverse : lorsqu'un ion hydronium rencontre un ion hydroxyde, il y a neutralisation des charges électriques et formation de deux molécules d'eau. En fait, il y a autant de transferts de proton dans le sens de formation d'ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  que dans le sens de neutralisation de ces ions <sup>12</sup>. Ces transferts sont en équilibre dynamique et assurent une concentration constante en ions dans l'eau. L'équilibre dynamique entre la formation et la neutralisation de ces ions en induit un autre : celui qui existe entre les agrégats pseudo-polymériques de grandeur, de forme et de géométrie différentes. Ces formes sont éphémères dans l'espace, mais remarquablement constantes dans le temps. Elles se déplacent et se transforment l'une dans l'autre à la manière des ondulations d'un champ de blé sous l'effet du vent. Dans les êtres vivants (eau intracellulaire), hors de l'équilibre thermodynamique <sup>13</sup> la fixation de ces structures dans l'espace nécessite un apport énergétique constant. En ce sens, l'eau intracellulaire forme des structures dissipatives très prononcées. Hors de la matière vivante, à l'équilibre isotherme, le milieu aqueux à l'échelle supra-moléculaire peut être assimilé à un micro-système adiabatique. La conservation de son entropie n'est possible qu'au prix du maintien *quantitatif* du

<sup>8</sup> J. Livage, *Approche théorique globale de l'interaction soluté – solvant*, in « L'eau, vecteur d'information ». Colloque à Lyon-Charbonnières, le 9-10 décembre 1988

<sup>9</sup> R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*. Meuthen, Londres, (1961)

<sup>10</sup> H. L. Clever, *The Hydrated Hydronium Ion*. J. Chem. Education, vol.40, p.637 (1963)

<sup>11</sup> A. Iverson, *J.Phys.Chem.*, vol.68, p.515 (1964)

<sup>12</sup> La réaction entre ces deux ions s'appelle justement « neutralisation acido-basique ».

<sup>13</sup> F.A. Popp, *Sciences du Vivant*, vol.3, p.145 (1991)

volume de chaque type de configuration. Ce fait se traduit par le rapport constant des différentes raies (pics) O – H dans les spectres de Raman-laser. Ce rapport varie évidemment avec la température, la nature et la concentration des solutés. Par exemple, un acide susceptible de donner des protons à l'eau augmente la concentration en ions hydronium. Il s'en suit évidemment une diminution de la concentration en ions hydroxydes dans la même proportion que la quantité d'anions (ions négatifs) libérés par l'acide ayant perdu des protons ; l'ensemble solvant – soluté devant rester électriquement neutre. La restructuration moléculaire qui en résulte induit un potentiel électrique plus élevé au niveau d'un conducteur métallique plongé dans la solution. C'est ce que l'expérimentateur mesure lorsqu'il acidifie une solution aqueuse.

A l'instar de l'eau, les molécules de certains autres corps peuvent posséder des doublets électroniques non liants ; c'est le cas du  $\text{HN}_3$  (ammoniac) par exemple. Ces doublets ont tendance à fixer un proton lorsqu'ils sont mis en contact avec l'eau. Ils y produisent des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  en excès. L'augmentation de la concentration en ion hydroxydes restructure l'eau de façon à provoquer une diminution du potentiel électrique de la solution. On observe ce phénomène lorsqu'on rend une solution plus basique.

*Lorsqu'il y a échange de protons entre les solutés et l'eau, les champs électriques des ions formés provoquent une restructuration de toute la solution à l'échelle moléculaire. Cette restructuration se traduit entre autres par la variation du potentiel électrique mesuré <sup>14</sup>.*

L'eau (solvant) d'une solution acide ou basique n'est pas la même au point de vue microscopique que l'eau pure. En solution acide les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de forme pyramidale à base triangulaire induisent des structures compactes dans la zone cybotactique <sup>15</sup> de la solution. En solution basique, autour des ions  $\text{OH}^-$  se crée une structure éclatée de molécules d'eau conservant une certaine mobilité dont une des conséquences est l'abaissement de la densité d'énergie de cohésion et de la tension superficielle.

En résumé : la première coordonnée bio-électronique, le pH constitue une mesure du niveau d'échanges de protons entre l'eau et les solutés, quantifie globalement ces phénomènes.

## b) Échanges électroniques

Dans certaines conditions, les molécules d'eau voisines peuvent échanger des électrons. Un ou plusieurs électrons perdus ou gagnés déstabilisent la molécule. En fait, il faut transférer deux doublets électroniques pour démanteler deux molécules d'eau et donner naissance à deux molécules d'hydrogène  $\text{H}_2$  et à une molécule d'oxygène  $\text{O}_2$



La réaction globale qui en résulte n'est autre que celle de l'électrolyse de l'eau. Quand celle-ci intervient sans champ électrique ou autre influence extérieure, nous parlons d'*auto-électrolyse*. Ce phénomène, tout en constituant une amorce pour d'autres transferts électroniques, est tout à fait marginal à la température ordinaire. Les calculs thermodynamiques montrent que dans ces

---

<sup>14</sup> Dans le cas présent, nous n'avons pas envisagé l'existence d'échanges d'électrons avec l'eau. Il n'y a donc pas de réaction d'oxydo-réduction, mais uniquement d'acide-base. Contrairement aux idées reçues et largement diffusées, la variation du potentiel électrique de la solution n'a donc rien à voir avec une quelconque modification de l'état rédox de la solution. Afin d'éliminer cette idée fautive à propos du potentiel d'une solution, nous ne pouvons pas suffisamment insister sur le fait que le potentiel rédox mesuré ne caractérise pas l'état rédox.

<sup>15</sup> Ce terme judicieux a été introduit par J. Kosower, in *Physical Organic Chemistry*, p.284 John Wiley, (1968)



conditions il se forme spontanément en moyenne une molécule d'hydrogène par vingt mille litres d'eau. Le niveau d'échanges électroniques par auto-électrolyse est donc pour ainsi dire nul dans l'eau pure. Il n'en est pas moins vrai que *des échanges d'électrons infimes ont des répercussions bien mesurables au niveau du potentiel de la solution*. Lors de la dissolution d'un réducteur, celui-ci aura tendance à « enrichir » l'eau en électrons. L'eau accepte volontiers cet apport de charges qui se répartissent entre un grand nombre de molécules. Les conséquences structurales de cet apport sont difficiles à analyser, car lors de la dissolution d'un réducteur la dissociation électrolytique engendre des cations qui sont souvent acides suivant le modèle de Lewis. Dans ces cas, il n'est donc pratiquement pas possible d'isoler les échanges électroniques et les échanges protoniques, d'où la difficulté d'interpréter les grandeurs thermodynamiques de dissolution <sup>16</sup>, bien que des corrélations de ces grandeurs avec le  $rH_2$  attendent encore des études systématiques pour clarifier notre vision. Une donnée est cependant acquise : *l'adjonction d'électrons à l'eau a comme effet de diminuer le potentiel de la solution*.

*On voit donc que le potentiel électrique et la structure intramoléculaire sont essentiellement déterminés par le nombre de protons  $H^+$  et d'électrons  $e^-$  échangés avec les substances dissoutes. Le premier est exprimé à l'aide de la variable bio-électronique  $pH$ , la seconde constitue la variable  $rH_2$ .*

### c) Phénomènes de transport

La troisième coordonnées bio-électronique, la résistivité électrique  $\rho$  (prononcer rô) n'est plus une grandeur d'équilibre comme les deux premières. Sa valeur réciproque, la conductivité  $\kappa$  (prononcer kappa) exprime la facilité avec laquelle le courant électrique peut traverser le milieu aqueux. Ce courant est transporté soit par déplacement de charges électriques (ions dans la solution), soit par transferts de charges intermoléculaires en cascade (suivant le mécanisme de Grothus). La résistivité dépend donc de la concentration (force ionique) des espèces présentes et de leur mobilité. Cette dernière est fonction de la taille des ions (loi de Stokes-Einstein) et de la structure de leur couche de solvation, qui à son tour dépend du  $pH$  et du  $rH_2$ .

En-dehors de la position d'équilibre, les réactions chimiques de transfert de charge (y compris celles qui ont lieu en milieu vivant) sont facilitées par l'augmentation de la force ionique que l'on mesure globalement par la résistivité.

## 4 Les coordonnées bio-électroniques

Ces coordonnées sont au nombre de trois : l'acidité – basicité ou le  $pH$  ; l'oxydo-réduction ou le  $rH_2$  et la résistivité électrique désignée par le symbole  $\rho$ . Notre propos n'est pas d'exposer en détails des notions largement connues et bien décrites dans des ouvrages généraux <sup>17</sup>, mais d'attirer l'attention sur quelques-unes de leurs propriétés moins bien connues.

La première remarque est relative à la notion de *concentration* largement utilisée en chimie pour caractériser la composition du système. On rencontre souvent cette notion dans les relations physico-chimiques où on l'utilise en lieu et place des *activités thermodynamiques*. C'est ainsi que le  $pH$  est habituellement défini comme étant le logarithme décimal de l'inverse de la « concentration en ions hydronium (ou hydroxonium) » :

<sup>16</sup> G.A. Krestov, *Thermodynamics of Solvation*. p.229, Ellis Horwood Ltd., (1991)

<sup>17</sup> P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3<sup>ème</sup> édition, Oxford Univ. Press, (1989)

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3)$$

En toute rigueur  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  n'est pas une concentration, mais une activité thermodynamique, nombre sans dimensions. La valeur numérique de l'activité est égale à celle de la concentration si la solution est « idéale »<sup>17</sup>. Une solution aqueuse contenant des électrolytes (acides, bases, sels, oxydants, réducteurs) n'est jamais idéale, même à faible concentration à cause des interactions électrostatiques. Assimiler l'activité à une concentration est une simplification d'écriture introduite sans doute pour des raisons pédagogiques. Celle-ci ne porte pas à conséquence lorsqu'on parle de pH, car dans le cas des ions hydronium la concentration diffère peu des activités<sup>18</sup>. Il en est tout autrement dans le cas du rH<sub>2</sub> dont la notion, contrairement à l'usage répandu, ne peut en aucun cas être liée à une « concentration d'hydrogène » ou pire, une « pression d'hydrogène »<sup>19</sup>. La définition rigoureuse du rH<sub>2</sub> est liée à l'activité thermodynamique de l'hydrogène que nous désignons par le symbole  $[\text{H}_2]$  à ne jamais confondre avec une concentration :

$$\text{rH}_2 = \log \frac{1}{[\text{H}_2]} \quad (4)$$

où le terme  $[\text{H}_2]$  est une activité thermodynamique liée à la quantité d'électrons échangés entre les solutés et l'eau<sup>20</sup> susceptible de déplacer l'équilibre d'auto-électrolyse. Le rH introduit par Clark en 1920 était lié à une « pression d'hydrogène » inexistante dans les solutions aqueuses. Cette erreur conceptuelle a abouti au rejet de cette notion fort pratique par le monde scientifique et, en dépit des travaux ultérieurs de Vlès, Dérivé, Huybrechts<sup>21</sup> et Vincent – père de la bio-électronique – et beaucoup d'autres chercheurs, la notion du rH<sub>2</sub> a du mal à s'imposer en tant que notion équivalente et complémentaire au pH.

La deuxième remarque touche la corrélation tant controversée entre le pH, le rH<sub>2</sub> et le potentiel rédox E. Mathématiquement, cette corrélation s'écrit (à 25°C) :

$$\text{rH}_2 = 33,8 E + 2 \text{pH} \quad (5)$$

où E est exprimé en Volts. Il n'y a en fait ici que deux variables indépendants : le rH<sub>2</sub> et le pH. Le potentiel rédox E est une grandeur expérimentale dont la valeur numérique est déterminée à la fois par la protonisation (pH) et l'électronisation (rH<sub>2</sub>) de la solution, d'où l'ambiguïté des mesures de potentiel rédox. Le fait qu'on puisse ou non changer expérimentalement le pH sans modifier le rH<sub>2</sub> ou inversement, ne change rien à la nature conceptuellement indépendante de ces deux grandeurs : le premier se rapporte aux échanges de protons, le seconde aux échanges d'électrons. Certains acides ou bases sont pratiquement indifférents au point de vue rédox, comme certains systèmes rédox sont neutres au point de vue acido-basique. Il existe cependant de nombreux corps qui modifient à la fois le pH et le rH<sub>2</sub> de l'eau.

Dans le même ordre d'idées, une des objections courantes formulées à l'encontre de l'utilisation du rH<sub>2</sub> consiste à dire que le pH et le potentiel E sont des grandeurs expérimentales, tandis que le

<sup>18</sup> R.G. Bates, *Determination of pH*. John Wiley (1973)

<sup>19</sup> L'égalité absolument inadmissible  $[\text{H}_2] = P_{\text{H}_2}$  se trouve explicitée dans de nombreux ouvrages par ailleurs excellents. Voir entre autres : D.R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry*, Chapman & Hall, 2<sup>ème</sup> édition, p. 102 (1979)

<sup>20</sup> J. Országh, *Sciences du Vivant*, vol.1, p.23-34 (1990)

<sup>21</sup> M. Huybrechts, *Le pH et sa mesure, les potentiels d'oxydo-réduction, le rH*. Ed. Masson, (1939)

$rH_2$  est « la combinaison linéaire de ces deux grandeurs ». Suivant cette objection, le  $rH_2$  serait donc une « variable empirique », sans intérêt théorique. En fait le pH, aussi bien que le potentiel E, est déterminé par la mesure d'une différence de potentiel entre deux électrodes et il est *calculé* à partir de cette mesure expérimentale. Le pH est directement proportionnel à la différence de potentiel mesurée entre une électrode de référence et une électrode de verre <sup>22</sup> sensible à la présence des ions hydronium ; le potentiel rédox E est la différence de potentiel entre l'électrode standard d'hydrogène et une électrode de platine (ou or) plongée dans la solution étudiée. À partir de ces deux différences de potentiel, on calcule le pH et le  $rH_2$ . Par ailleurs, ce calcul est fait par le microprocesseur de l'instrument de mesure. En ce sens, le  $rH_2$  n'est pas plus « empirique » que le pH, mais ils sont complémentaires pour lever l'ambiguïté du potentiel rédox. Il n'en est pas moins vrai que le potentiel rédox

$$E = \frac{1}{33,8} (rH_2 - 2pH) \quad (6)$$

est proportionnel à l'enthalpie libre de la réaction qui peut avoir lieu entre le système rédox étudié et le système rédox de référence :  $H_3O^+/H_2$ . Cette enthalpie libre qui est le « moteur » de toute transformation physico-chimique est donc la somme de deux termes (en tenant compte des signes algébriques) : l'un dépendant du  $rH_2$ , l'autre du pH de la solution. De ce fait, lorsqu'on ignore l'usage du  $rH_2$ , on se trouve devant une impossibilité d'interpréter l'influence du pH sur des réactions d'oxydo-réduction dans le cas où l'activité des ions hydronium  $H_3O^+$  n'apparaît pas explicitement dans l'expression de la constante d'équilibre. En ce sens, l'étude rigoureuse des systèmes rédox incomplets <sup>23</sup> est un des apports fondamentaux de la bio-électronique dans le domaine de l'électrochimie.

La troisième remarque concerne le système de référence des réactions acido-basiques et d'oxydo-réduction. A côté du concept de *neutralité* acido-basique bien connu des solutions aqueuses, grâce à la notion du  $rH_2$ , le concept d'*indifférence rédox* <sup>24</sup> a été introduit. Une solution aqueuse est indifférente lorsque, à 25°C, son  $rH_2$  est égal à 27,6. C'est ce qui correspond à l'eau chimiquement pure dont par ailleurs le pH = 7. Suivant cette vision, le système de référence de ces deux types de réactions est l'eau qui contient naturellement le couple acide-base  $H_3O^+/OH^-$  et le couple rédox  $H_3O^+/H_2$ . Le choix de l'électrode d'hydrogène pour le point zéro de l'échelle des potentiels découle logiquement de ce système de référence basé sur la notion du solvant actif, alors que dans l'exposé classique décrivant les systèmes rédox, le choix de cette électrode de référence apparaît comme étant tout à fait arbitraire.

Un raisonnement « nernstien » <sup>25</sup> conduit à nier l'existence du couple  $H_3O^+/H_2$  dans l'eau pure, en affirmant que des « concentrations » d'hydrogène correspondant par exemple à  $rH_2=28$  « n'ont pas de signification physique » puisque la quantité d'hydrogène moléculaire produit par le déplacement d'équilibre de la réaction d'auto-électrolyse de l'eau ne peut en aucun cas déterminer le potentiel d'une électrode de platine <sup>26</sup>. En fait, dans les solutions aqueuses, surtout diluées, l'électrode est essentiellement en contact avec l'eau et très peu avec les solutés. Le mécanisme de formation de la double couche électrochimique qui détermine le potentiel n'est pas bien connu. Les théories généralement admises sont basées sur l'existence d'une couche de solutés chimisorbés sur l'électrode. Bien que des investigations théoriques ne semblent pas encore

<sup>22</sup> G. Eisenman, *Glass Electrodes for Hydrogen and their Cations*. Ed. Arnold, Londres (1967)

<sup>23</sup> J. Országh, *Sciences du vivant*, vol.2, p.81-97 (1991)

<sup>24</sup> Voir Réf. 20, ainsi que M. Déribéré, *Les applications industrielles du rH*. 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, (1949)

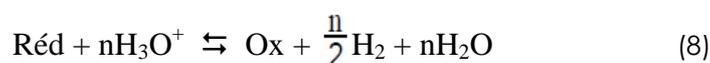
<sup>25</sup> J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol.2, Plenum, New York, p.906-907 (1977)

<sup>26</sup> C'est nier le fait expérimental que n'importe qui peut mesurer dans l'eau à l'aide d'un simple galvanomètre.

avoir été faites dans ce sens, on pourrait également admettre l'idée suivant laquelle le potentiel est généré par des charges électriques que l'eau échange avec les solutés. Une telle hypothèse est tout aussi plausible que celle de la double couche, surtout en solution très diluée. En admettant cette hypothèse par ailleurs très bien vérifiée expérimentalement, le potentiel d'une électrode inerte plongée dans *n'importe quelle solution aqueuse* ne dépend que des activités  $[H_3O^+]$  et  $[H_2]$  suivant la relation

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2]} \quad (7)$$

où l'activité d'hydrogène  $[H_2]$  est liée à la quantité d'électrons échangés entre les solutés et l'eau suivant la réaction



C'est une autre façon de dire que le potentiel de n'importe quel couple rédox est mesuré par rapport à celui du couple  $H_3O^+/H_2$  dont le potentiel standard de réduction est par convention zéro. Nous restons donc en accord avec les conventions en vigueur concernant l'échelle des potentiels, en lui donnant un contenu plus cohérent, moins arbitraire.

L'équilibre de la réaction (8) est généralement déplacé vers la gauche, surtout dans le cas d'un système rédox incomplet en mettant en jeu que la forme oxydée. Mais cela n'empêche pas que toute modification de la concentration du soluté, qu'il soit oxydant ou réducteur, entraîne une variation de potentiel bien mesurable <sup>27</sup> conformément à la théorie du  $rH_2$  des systèmes incomplets. Argumenter sur l'absence de réactions entre les solutés rédox et l'eau équivaut à ignorer ce fait expérimental, alors que grâce à la mesure du  $rH_2$  des systèmes rédox incomplets, nous pouvons déterminer la réactivité *réelle* des couples rédox qui ne réagissent pas suivant les prévisions basées sur les valeurs admises de potentiels standard de réduction <sup>23</sup>. C'est un autre résultat fondamental de la bio-électronique.

La troisième coordonnée bio-électronique, la résistivité électrique  $\rho$ , ne pose pas de problèmes conceptuels. Cependant, vu la théorie d'Arrhénius sur la dissociation électrolytique <sup>28</sup>, il aurait été plus judicieux de choisir comme coordonnée la conductivité électrique, la valeur réciproque de la résistivité. La conductivité est directement proportionnelle à la concentration en porteurs de charge (force et mobilités ioniques) de la solution. De ce fait dans les solutions très diluées un changement minime de la concentration entraîne des variations démesurées de la valeur de  $\rho$ . Ces variations ne sont pas à l'image de celles qui ont lieu à l'échelle moléculaire dans la solution. Il serait donc plus judicieux d'utiliser la conductivité

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

ou même la conductivité équivalente pour caractériser les solutions électrolytes.

<sup>27</sup> En l'absence de réaction solvant – soluté, suggéré par les détracteurs du  $rH_2$ , à pH constant, le potentiel devrait aussi rester constant dans les limites larges des concentrations. Ce n'est absolument pas ce qu'on observe en laboratoire.

<sup>28</sup> D.R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry*, Chapman & Hall, 2<sup>ème</sup> édition, p.102 (1979)

Par ailleurs, dans certaines limites <sup>29</sup>, la conductivité est proportionnelle à la dureté hydrotimétrique et à la pression osmotique. De plus, pratiquement tous les appareils de laboratoire commercialisés affichent les conductivités (en microsiemens par centimètre [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]) ou des concentrations (salinités) et non la résistivité.

## 5 La quantification de L-C. Vincent

A partir des coordonnées bio-électroniques, L-C. Vincent a mis au point une méthode de calcul pour évaluer le « niveau d'énergie stockée dans l'organisme » et celle qui est « éliminée ». A cette fin, il a appliqué les lois de l'électricité classique au potentiel rédox et à la résistivité du milieu vivant.

Nous pouvons tenter de donner une analyse thermodynamique de la quantification W de Vincent.

Tout système rédox peut être schématisé à l'aide d'une pile constituée d'une électrode normale d'hydrogène et d'une électrode contenant en solution le système rédox étudié. La force électromotrice (ou l'enthalpie libre à une constante près) de cette pile est évidemment égale à E. Nous pouvons poser *par convention* qu'une électrode inerte de  $s = 1 \text{ cm}^2$  de surface est plongée dans une proportion de  $1 \text{ cm}^3$  de cet électrolyte dont la résistivité est  $\rho$ . La puissance maximale W de cette pile sera donc

$$W = k \frac{E^2}{\rho} \quad (9)$$

où k est une constante dont la valeur numérique vaut  $1 \text{ cm}^2/\text{cm}$ . Si E est exprimé en millivolts et  $\rho$  en ohm.cm, on obtient W en microwatts ( $\mu\text{W}$ ). En fait cette constante est le rapport de surface s de l'électrode et la distance  $\ell$  parcourue par le courant à travers la pile :

$$k = s/\ell$$

Le terme W exprime donc la vitesse maximale de dissipation d'énergie par une réaction chimique ou biochimique de transfert de charges dans le sens le plus large de ce terme, puisque le potentiel E dépend à la fois du pH et du  $r\text{H}_2$  du milieu.

En tenant compte des coordonnées bio-électroniques et du fait que  $k = 1 \text{ cm}^2/\text{cm}$  par convention, on peut calculer W à l'aide de la relation pratique :

$$W = A \frac{(r\text{H}_2 - 2\text{pH})^2}{\rho} \quad (10)$$

où A est une constante dont la valeur numérique est de 875 à  $25^\circ\text{C}$ . La constante A augmente proportionnellement au carré de la température absolue :

$$A = \left( \frac{RT}{2F} \ln 10 \right)^2 = \left( \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln 10 \right)^2 = 8,75 \cdot 10^{-4}$$

<sup>29</sup> J. Rodier, *L'analyse de l'eau*, Dunod, (1978)



tandis que  $A = 875$ , si nous voulons exprimer  $W$  en microwatts. À  $37^{\circ}\text{C}$  (ou  $310\text{ K}$ ),  $A = 946$ . Avant de comparer les valeurs de  $W$  publiées par divers auteurs, il est donc souhaitable de les ramener par calcul à la même température.

La puissance  $W$  est donc d'autant plus élevée que le système est plus oxydant ( $r\text{H}_2$  élevé), plus acide ( $\text{pH}$  plus bas) et chargé en sels minéraux ( $\rho$  faible). Dans les systèmes vivants  $W$  augmente proportionnellement à  $T^2$ , ce qui quantifie l'impact de la fièvre sur les réactions rédox et acido-basiques. Dans ce cas, l'énergie chimique contenue dans les liquides du vivant est dissipée à une plus grande vitesse.

Étant donné que le terme  $\rho$  apparaît dans l'expression de  $W$ , celle-ci caractérise non pas l'état d'équilibre thermodynamique, mais elle devient une variable mesurant un état de potentialité électrochimique de dissiper de l'énergie. Une différence de  $W$  entre deux milieux électrolytiques en contact devient un facteur cinétique d'apport énergétique nécessaire au maintien de la structure donnée qui pourrait être dissipative ou macroscopique.

## 6 Quelques aspects expérimentaux

Avec les mesures bio-électroniques nous touchons à une des portes de communication entre les connaissances des phénomènes décrites par les lois de la thermodynamique classique (y compris celle des phénomènes irréversibles) et celle des phénomènes plus subtils régissant le maintien et le déroulement de la vie dans la matière. A la première approche, ces portes débouchent sur des phénomènes de nature aléatoire, difficiles à interpréter. A titre d'exemple, une mesure aussi banale que celle du  $\text{pH}$  réserve des surprises lorsqu'on la fait sur l'eau de pluie <sup>30</sup> ou avec l'eau de mer en fonction du temps <sup>31</sup>.

Avec la mesure du  $r\text{H}_2$  nous entrons de plain-pied dans un domaine qui se trouve à l'écart des grands axes de la recherche expérimentale. Il serait passionnant d'analyser la raisons objectives et subjectives de l'abandon de ce domaine. Les problèmes de reproductibilité des mesures de potentiels rédox ne sont sans doute pas étrangers aux difficultés de l'extension de la bio-électronique. Il est indéniable que la mesure significative du  $r\text{H}_2$ , en dépit de sa simplicité apparente, demande un certain doigté expérimental avec la plupart des appareils conçus jusqu'à présent <sup>32</sup>.

La source des erreurs parfois grossières réside dans l'état de la surface de l'électrode rédox utilisée, lequel état est déterminé par l'histoire de chaque électrode. La dépolarisation correcte est la clef de la réussite de la mesure. Heureusement, toutes les conditions techniques sont réunies pour une véritable percée dans la mise au point et la fabrication de bio-électronimètres fiables et utilisables même par un expérimentateur non spécialiste. Le plus grand obstacle semble être l'ignorance ou le rejet de la notion du  $r\text{H}_2$  par la majorité des scientifiques. La mise au point d'une électrode combinée triple <sup>20</sup> avec la compensation automatique de la température, branchée sur un instrument de mesure compact pouvant afficher les coordonnées bio-électroniques faciliterait grandement l'acquisition des données utilisables et analysables par un logiciel informatique approprié.

---

<sup>30</sup> S.Y. Tyree, *Rainwater Acidity Measurement Problems*, in *Atmospheric Environment*, vol.5, p.57-60, Pergamon Press Ltd. (1981)

<sup>31</sup> J. Rousseau, *Sciences du Vivant*, vol.1, p.55-93 (1990)

<sup>32</sup> Remarque de l'auteur (2013-04-06) : Avec les électrodes et les appareils actuels, la mesure est nettement plus facile.



Les progrès récents réalisés dans la fabrication des électrodes rédox ont dès à présent écarté les obstacles de nature expérimentale concernant la reproductibilité des mesures du  $rH_2$ .

Compte tenu de sa sensibilité, surtout à cause de la mesure du  $rH_2$ , la bio-électronique est un outil expérimental intéressant pour étudier entre autres l'influence des facteurs électromagnétiques ou hydrodynamiques (potentiel de turbulence et d'écoulement<sup>33</sup>) qui ne modifient pas la composition chimique de l'eau et de ce fait échappent aux méthodes analytiques classiques.

## 7 Les limites de la bio-électronique

Les coordonnées bio-électroniques ne donnent qu'une mesure *globale* d'un « terrain » biologique. Dans le cas où la composition chimique du système étudié est connue globalement, une étude bio-électronique rapide fournit une excellente base de comparaison, comme celui des eaux potables, de bonnes coordonnées constituent la condition nécessaire de potabilité, mais elles ne remplacent pas une analyse chimique et microbiologique.

Les applications médicales s'insèrent bien dans l'ensemble des techniques de diagnostic et de suivi de l'évolution des états pathologiques.

A partir des mesures simples, rapides et surtout peu onéreuses, le praticien peut tirer de nombreux renseignements très utiles pour son art de guérir.

Une mesure bio-électronique ne peut évidemment pas remplacer une analyse chimique lorsqu'on souhaite connaître la composition du système étudié. Des solutions très différentes peuvent avoir les mêmes coordonnées bio-électroniques. D'un autre côté, pour un type de solution donnée (sang, urine, salive, etc.), les coordonnées bio-électroniques révèlent toujours toute modification significative.

L'utilité et les possibilités de cette technique ont été reconnues déjà il y a plus de trente ans, bien que celle-ci n'ait connu jusqu'à présent qu'une extension limitée. Le professeur Pourbaix <sup>34</sup> en parlait ainsi dans sa lettre du 20 mai 1957 adressée à Louis-Claude Vincent, père de la bio-électronique : « *Il me semble qu'une étude systématique des domaines tension d'électrode pH ou  $rH_2$   $\rightarrow$  pH de stabilité de différentes substances que comporte la nature vivante, ainsi que des domaines d'existence ou de vie des microbes, virus et hormones serait à ce point de vue d'un intérêt absolument primordial, étant bien entendu que ces déterminations seraient à faire, d'une part par des considérations d'équilibre, et d'autre part par des considérations expérimentales cinétiques.* » N'est-ce pas là une belle définition de la bio-électronique? Pourbaix continue sa lettre en ces termes : « *Un mot pour finir en ce qui concerne la question de nomenclature. Vous me parlez de  $rH_2$  : je suppose qu'il s'agit là de ce que nous appelons en Belgique  $rH$  défini par la relation  $rH = -\log H_2$  ? Est-ce bien là la signification que vous donnez au  $rH_2$  ? Je vous dis tout de suite que je préfère votre symbole  $rH_2$  à notre symbole  $rH$ .* » Dans les fameux diagrammes dits de Pourbaix sur la corrosion des métaux, nombreuses sont les lignes obliques  $E - pH$  qui se placent à  $rH_2$  constant.

---

<sup>33</sup> On mesure ces potentiels dans la fameuse « baignoire de Jeanne Rousseau », mais également dans de nombreuses sources et rivières réputées pour leurs vertus thérapeutiques.

<sup>34</sup> Ancien professeur à l'Université Libre de Bruxelles et Secrétaire Général du *Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimique*. C'est une des personnalités reconnues de l'électrochimie moderne : il est l'inventeur des diagrammes  $E - pH$  qui portent son nom, sur la corrosion des métaux bien connu des spécialistes.