



Les œufs de 100 ans

HERVÉ THIS

Expériences avec des acides et des bases.

Pour préserver les œufs, on les plaçait jadis dans le sable, la sciure, ou la cire, par exemple. Certains peuples d'Orient ont même mis au point des recettes qui tiraient avantage du vieillissement au lieu d'en pallier les effets : les œufs en conserve, également nommés «œufs centenaires» ou «œufs vieux de 1 000 ans», symbolisent les liens avec le passé, ainsi que la longévité. Que valent ces recettes, au point de vue chimique ? Quelques expériences révèlent le comportement inattendu des œufs en milieu acide ou basique.

L'art chinois de conserver les œufs se perd dans la nuit des temps. Initialement on immergeait les œufs dans des sucres extraits d'un arbre local. Puis on découvrit qu'en plaçant les œufs dans un mélange de cendres et de terre, au frais et à l'obscurité, on obtenait le même résultat culinaire, mais en seulement 10 à 12 semaines.

Pourquoi ces pratiques ? Peut-on en imaginer d'autres ? Notons d'abord que la recette des œufs de 100 ans varie selon les régions de Chine. Certains les préparent plutôt en plaçant des œufs de cane dans un emplâtre qui contient des ingrédients variés : chaux, salpêtre, bicarbonate de sodium, boue, herbes odorantes, thé, paille de riz... On laisse reposer au moins trois mois, et l'on dit que la saveur se bonifie progressivement.

Il est étonnant que certains de ces ingrédients soient également utilisés dans des régions françaises : même des civilisations récentes comme la nôtre font usage de la chaux ou des cendres, lesquelles contiennent de la potasse. Ainsi les recettes de conservation forment deux classes : celles qui abritent seulement les œufs, et celles qui les mettent au contact d'un composé basique. Quel est l'effet des bases ? Et celui des acides ? Après tout, une recette française conseille aussi de placer des œufs de caille dans du vinaigre.

Expérimentons en plaçant un œuf entier, dans sa coquille, dans un grand récipient transparent. Quand on recouvre de vinaigre d'alcool blanc, des bulles se dégagent bientôt : l'acide acétique du

vinaigre attaque-t-il le carbonate de calcium ? Une bougie allumée, dans le récipient, finit par s'éteindre : c'est l'indication que l'acide dégage du dioxyde de carbone, qui, plus dense que l'air, s'accumule dans le récipient, chassant l'air (on peut faire plus technique en recueillant le gaz dans de l'eau de chaux, qui se trouble). Puis, après une demi-journée environ, une mince peau rouge se détache. Voilà pourquoi les œufs ont une coquille rosée : le blanc du carbonate et le rouge de cette peau font la couleur finale.

Continuons d'observer : après une ou deux journées de lent dégagement gazeux, l'œuf semble grossir. Est-ce seulement une impression ? La suite des événements montrera que le grossissement est réel : le volume final peut être plus du double du volume initial (voir la photographie ci-dessus). La coquille, elle, a été complètement dissoute, mais le contenu de l'œuf n'est pas répandu dans le vinaigre, car l'acidité coagule le blanc : des expériences avec plusieurs œufs qu'on sacrifie à des temps différents montrent que cette coagulation, d'abord limitée à une mince couche externe, concerne une épaisseur de blanc croissante, et s'étend même jusqu'au jaune. À la réflexion, l'effet n'est pas complètement imprévisible, car on le retrouve quand on verse du vinaigre sur du blanc d'œuf, dans un bol : la couche superficielle du blanc coagule notamment parce que les ions H^+ apportés par l'acide évitent l'ionisation des groupes acides des protéines, tandis qu'ils provoquent l'ionisation des groupes basiques, qui se chargent ainsi positivement (les bases ont l'effet inverse) ; les répulsions électriques entre les groupes chargés des protéines déplient alors ces dernières, qui se lient par des forces nommées pont disulfure, entre des atomes de soufre. Le réseau de protéines ainsi formé piège l'eau : c'est cela la coagulation.

Si la dissolution de la coquille et la coagulation du blanc s'expliquent simplement, pourquoi la dilatation ? Le phénomène d'osmose serait-il à l'origine du gonflement ? Les molécules d'eau

tendent à passer des zones où elles sont le plus concentrées, vers les zones où elles le sont moins. Or, si la concentration en eau est voisine de 95 pour cent dans le vinaigre, elle n'atteint que 90 pour cent dans le blanc d'œuf. De surcroît, alors que l'acide acétique migre vers l'intérieur du blanc (on le vérifie en mesurant l'acidité du blanc d'un œuf qui a attendu pendant plusieurs semaines, dans le vinaigre), les protéines qui sont dissoutes dans l'eau des blancs sont des molécules trop grosses pour traverser la membrane coagulée. Au total, c'est l'eau du vinaigre qui entre pour réduire la concentration en eau.

Pour corroborer cette hypothèse, il suffit de laisser des œufs dans une solution d'acide acétique à une concentration supérieure à dix pour cent : le même phénomène de dissolution de coquille a lieu, mais, cette fois, l'œuf est finalement d'une taille médiocre, parce que l'osmose est réduite. Et, puisque nous y sommes à acidifier des œufs, que donnerait un œuf dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique ? On obtient finalement le même petit œuf qu'avec une solution d'acide acétique, mais la coagulation est bien plus rapide et nette.

Je vous invite à faire les expériences : bien d'autres surprises attendent celui qui sait observer. Par exemple, quand la coquille est dissoute et que le blanc est encore translucide, on voit le jaune flotter dans le blanc.

Et les bases ? Un blanc d'œuf additionné de soude caustique a commencé par coaguler, alors qu'une réaction chimique engendrait un gaz sulfuré, nauséabond. Puis l'œuf est redevenu clair. Manifestement la soude a dissocié les protéines, après avoir provoqué leur précipitation. Dans la cendre ou dans la chaux, à des pH inférieurs, attendons... 100 ans.

Prochain rendez-vous France Info et Pour la Science le 30 octobre 1999, avec la chronique Info Sciences de Marie-Odile Monchicourt.

Informatique vestimentaire

Comment l'étude d'un problème d'informatique peut aider à s'habiller.

Aujourd'hui, vous avez décidé d'être raffiné. Vous vous imposez de porter au moins un article de chacun des groupes suivants : le pantalon vert ou la chemise rayée ou la veste marron ; le pantalon orange ou la veste violette ; la chemise à pois ou le pantalon vert ; et enfin la veste marron ou le pantalon orange ou la chemise rayée. Vos collègues vont-ils vous voir arriver nu ?

Cet exemple illustre un problème nommé satisfiabilité, ou K-SAT : sur un ensemble de N variables (pantalon, veste, chemise) prenant deux valeurs (pour les pantalons, vert ou orange), on compose un ensemble de M clauses (par exemple, on doit porter au moins le pantalon orange ou la veste violette) contenant chacune un nombre K de variables, ou de leur négation (la négation de pantalon vert est pantalon orange), associées par un «OU» inclusif logique. Une clause est satisfaite lorsqu'au moins une des variables ou une des négations de variables est vérifiée. Par exemple, la deuxième clause est satisfaite lorsque vous portez soit le pantalon orange, soit la veste violette. En envisageant toutes les combinaisons possibles de pantalon, de chemise et de veste, on cherche à assigner à chaque variable une valeur

(ici, une couleur), telle que toutes les clauses soient satisfaites.

Quand le nombre de clauses est grand, un ordinateur est nécessaire pour trouver les solutions, si elles existent. Or, le temps de résolution d'un problème de 2-SAT (deux variables par clause, par exemple les clauses 2 et 3 de la figure) varie en fonction d'une puissance de N , il est donc polynomial et on dit que le problème est de la classe P . En revanche, pour un problème de 3-SAT (trois variables par clause), le temps est une fonction exponentielle de N : le problème est dit NP-complet, c'est-à-dire qu'il n'existe – aujourd'hui – aucun algorithme polynomial pour le résoudre.

Un problème NP-complet est le représentant d'une grande famille de problèmes. Rémi Monasson, de l'École normale supérieure, avec Riccardo Zecchina, Scott Kirkpatrick, Bart Selman et Lidror Troyansky, a analysé la modification du comportement des temps de résolution qui accompagne le passage d'un problème de 2-SAT à un problème de 3-SAT, notamment grâce aux analogies qui existent entre les problèmes de K-SAT et les phénomènes de transition de phase en physique.

Quel rapport existe-t-il entre une garde-robe et une transition de phase ? Lorsqu'on étudie la satisfiabilité d'ensembles de clauses déterminées aléatoirement, en fonction du rapport α de M sur N , on constate qu'au-dessous d'une valeur critique, la probabilité de trouver des valeurs qui satisfont un ensemble de clauses est proche de un, tandis qu'au-dessus de cette même valeur, cette probabilité devient très faible. Plus le nombre de variables croît,

plus le passage d'un régime à l'autre est brusque :

la courbe de probabilité de satisfiabilité en fonction de α présente un saut, rappelant ainsi les phénomènes de transition de phase, telle une vaporisation. On observe la transition de phase lorsqu'une fraction des variables devient totalement contrainte, c'est-à-dire qu'elle est obligée de prendre la même valeur dans toutes les solutions qui satisfont l'ensemble de clauses. Dans notre exemple, la variable «veste» n'est pas contrainte puisqu'elle prend une valeur différente dans les deux solutions.

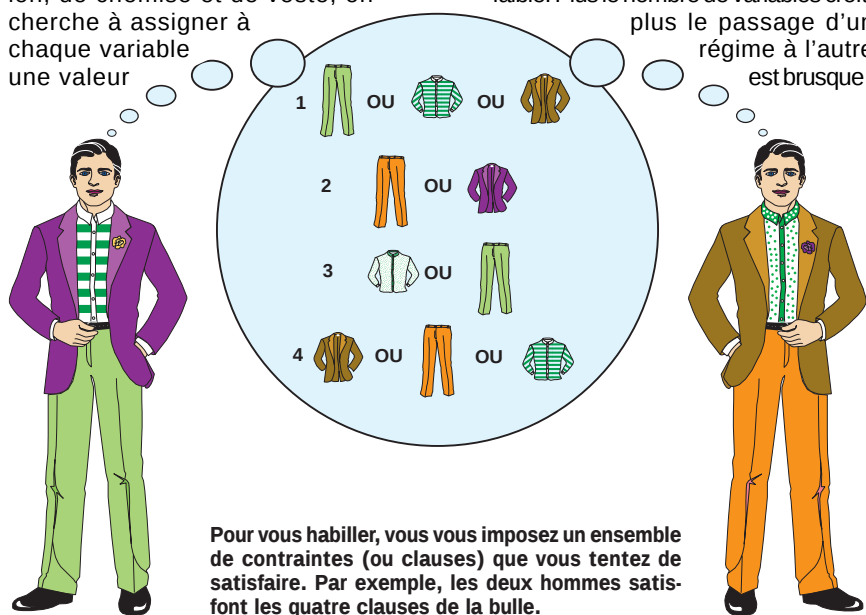
Par ailleurs, quand α est très différent de la valeur critique, la résolution du problème est rapide. Pour un petit α , avec beaucoup de vêtements et peu de clauses, vous aurez peu de difficultés à trouver une solution pour vous habiller. Pour des α élevés – vous êtes très exigeant avec peu de vêtements – il est facile de deviner que vous sortirez nu. En revanche, lorsque α est proche de sa valeur critique, il est difficile soit d'assigner aux variables des valeurs qui satisfassent les clauses, soit de démontrer l'insatisfiabilité.

Pour comprendre l'augmentation de difficulté entre un problème de 2-SAT et un problème de 3-SAT, les physiciens ont étudié la $(2 + p)$ -SAT, où p , compris entre zéro et un, rend compte de la proportion de clauses à trois variables par rapport aux clauses à deux variables. Devant votre garde-robe, vous êtes confronté à un problème de 2,5-SAT, puisque $p = 2/4 = 0,5$.

En faisant varier p de zéro à un, les physiciens ont montré que la transition d'un problème polynomial à un problème exponentiel, autrement dit d'un problème facile à un problème difficile, s'effectue pour une valeur critique p_0 .

Quand p est inférieur à p_0 , la résolution d'un problème de K-SAT adopte le profil d'une transition de phase continue (le passage d'un état à l'autre est progressif), c'est-à-dire que le nombre de variables totalement contraintes augmente peu à peu : le temps de résolution du problème est alors fonction d'une puissance de N . Tandis que lorsque p est supérieur à p_0 , le profil est celui d'une transition de phase discontinue (le passage est brusque), le nombre de variables totalement contraintes augmente d'un coup : le temps de résolution croît alors exponentiellement en fonction de N .

Votre dilemme vestimentaire se résout de deux façons : pantalon vert, veste violette et chemise rayée ; ou pantalon orange, veste marron et chemise à pois.



Pour vous habiller, vous vous imposez un ensemble de contraintes (ou clauses) que vous tentez de satisfaire. Par exemple, les deux hommes satisfont les quatre clauses de la bulle.

La baignoire d'Archimède

On déchiffre un manuscrit du X^e siècle qui contient le traité sur les corps flottants d'Archimède.

Archimède découvrit les lois de l'hydrostatique alors qu'il était dans sa baignoire, dit-on, et il sortit nu dans la rue en criant *Eureka* : étudiant la falsification probable de la couronne de Hiéron d'Alexandrie, il avait découvert que la force de poussée qui s'exerce sur un corps immergé est égale au poids de la masse d'eau déplacée.

L'histoire est-elle vraie ? Les preuves manquent, tout comme manquaient les textes décrivant correctement l'œuvre scientifique du grand inventeur grec. Un palimpseste vendu aux enchères en 1998 contient toutefois le texte du traité sur les corps flottants, recouvert par des prières.

Ce «palimpseste d'Archimède» est un parchemin qui est aujourd'hui

conservé à la Galerie Walters, à Baltimore, et qui sera étudié par une équipe d'historiens des sciences dans les cinq prochaines années. On ignore aujourd'hui où le texte d'Archimède fut initialement écrit (en grec), mais William Noël, conservateur de la galerie Walters, suppose qu'il fut produit à Constantinople, dans un monastère ou dans un palais impérial.

Entre l'an 950 et le XV^e siècle, on ne sait où le manuscrit fut conservé, mais, au XII^e siècle, il fut coupé en deux, les feuilles furent tournées d'un quart de tour, et un moine de Constantinople gratta le vieux parchemin et copia des prières au-dessus du texte de physique. Ces textes religieux assurèrent la préservation du palimpseste. À partir du XV^e siècle, on en retrouve la trace dans le catalogue du monastère de Mar Saba, à quelques kilomètres à l'Est de Bethléem. Il reste là jusqu'au XIX^e siècle, puis il revient à Constantinople en 1907, où il est alors étudié par le Danois Ludvig Heiberg, qui transcrit ce qu'il peut à l'aide d'une loupe et de lumière naturelle. Puis la trace du palimpseste est de nouveau perdue jusqu'en 1920, où il entre dans une collection privée, à Paris. Enfin, il est vendu aux enchères en 1998.

Les prières du XII^e siècle recouvrent le texte original d'une rarissime version de plusieurs traités : le document porte la *Méthode des théorèmes mécaniques* (une procédure mécanique qui anticipait les travaux de Newton) et six autres traités, dont le *Traité des corps flottants*, le seul original connu en grec.

Par chance, celui qui copia les textes d'Archimède avait appuyé suffisamment fort sur le parchemin : les traces, à 90 degrés du texte des prières, sont visibles sous des éclairages spéciaux. Les programmes d'analyse d'images qui seront appliqués au palimpseste devraient redonner le texte d'Archimède, tel qu'il a été posé un peu avant l'an mil.

Immortel Archimède...

BRÈVES

Millénaire retardé

La sonde *Cassini-Huygens* a récemment tourné autour de la Terre, et profité de la force de gravitation pour acquérir suffisamment d'énergie et s'élancer vers Jupiter, puis vers Saturne, qu'elle atteindra en 2004. L'énergie cinétique récupérée par la sonde a été prise à la Terre qui a donc ralenti. John Zarnecki, de l'Université du Kent, a calculé cette déperdition : nous entrerons dans le nouveau millénaire avec un retard d'environ un millième de milliardième de seconde. L'année 2000 sera un peu plus courte que l'année 1999.



Une clé cassée

Plus de 90 pour cent des transactions effectuées sur le réseau *Internet* utilisent un codage dont la clé est un nombre de 155 chiffres (ou 512 bits) obtenu par le produit de deux nombres premiers. La société qui commercialise ce système de sécurité a promis une récompense à qui réussirait à déterminer les deux facteurs. Armée de 292 ordinateurs personnels et d'un super ordinateur *Cray-C916*, une équipe internationale a cassé le code le 22 août dernier, c'est-à-dire qu'elle a identifié les deux nombres de 78 chiffres. Aussitôt, la société a recommandé d'utiliser des codes à 768 ou 1 024 bits.

Voir les atomes

Quelle est la forme des atomes ? Tout dépend de leurs électrons. Ces derniers se répartissent dans l'espace selon des orbitales, leurs zones d'occupation les plus probables, qui ne sont pas toutes sphériques. Certaines ont une forme de huit, d'autres de trèfle à quatre feuilles... À l'Université de l'Arizona, J.M. Zuo a focalisé un faisceau d'électrons sur une zone sans défaut d'un cristal pour observer ces orbitales : les images sont exactement comme on le prévoyait en résolvant l'équation de Schrödinger. Le cristal choisi par J.M. Zuo et ses collègues est l'oxyde cuivreux, important parce qu'il semble être la clé de la remarquable supraconduction à haute température, découverte il y a dix ans.



Le palimpseste d'Archimède (en haut) est aujourd'hui livré aux experts. À l'aide d'éclairages spéciaux et de logiciels d'analyse d'images, on analysera le document grec recouvert par des prières (en bas).