

De l'énormité du nombre d'Avogadro à la pollution

Résumé Il est très difficile d'évaluer l'énormité du nombre d'Avogadro. Cet article illustre ce constat à partir de quelques exemples. Une des conséquences est que des quantités infimes de produit correspondent en fait à un nombre impressionnant de molécules, ce qui explique le fonctionnement de la sémiologie ainsi que les répercussions des pollutions présentes dans l'environnement.

Mots-clés Nombre d'Avogadro, mole, sémiologie, environnement.

Abstract From the immensity of the Avogadro number to the pollution

It is difficult to evaluate the sheer size of the Avogadro number. This article illustrates this observation with some examples. One of the consequences is that minute quantities of product correspond to an impressive number of molecules which explains the functioning of semiochemistry and the outcome of environmental pollutions.

Keywords Avogadro number, mole, semiochemistry, environment.

Le nombre d'Avogadro face au vivant

Une des difficultés de la chimie est d'imaginer la taille des molécules. Le nombre d'Avogadro N_A ($6,023 \times 10^{23}$ ou six cent mille milliards de milliards) [1] qui indique le nombre de molécules contenues dans une mole [2] (18 g d'eau par exemple) ne peut pas induire une représentation. Aussi la comparaison suivante, due à Jean Jacques [3], est plus démonstrative : « Le nombre de molécules présentes dans 18 g d'eau est fini, connu, mais sa grandeur considérable ne parle guère à notre imagination, sauf si l'on sait qu'il égale le nombre de petites cuillères qu'il faudrait remplir pour vider l'océan Pacifique » [4]. Mais on peut proposer d'autres comparaisons. Par exemple, combien de temps faudrait-il pour compter les molécules d'une mole à la vitesse d'une par seconde ? Le résultat est stupéfiant : $19,1 \times 10^{15}$ années ! [5] (le dictionnaire *Dixel* indique dix mille milliards de siècles pour compter les molécules contenues dans un litre d'air).

Deux molécules d'eau liées par une liaison hydrogène pourraient constituer un maillon d'une chaîne droite. La longueur de ce maillon est de $\sim 0,3$ nm (figure 1). Si l'on extrapole et que l'on crée une chaîne constituée par N_A molécules d'eau bien alignées, sa longueur sera de $0,3 \times 6,02 \times 10^{23}$ nm, soit $1,806 \times 10^{23}$ nm, ou $1,806 \times 10^{14}$ m, ou bien 180,6 milliards de kilomètres. Or la distance Terre-Lune est de 384 467 km ; par conséquent, on pourrait y aligner en parallèles ~ 470 000 chaînes d'eau avec seulement 18 g. Même le Soleil, qui est lui à 149 597 870 km, serait atteint 1 207 fois par des chaînes parallèles !

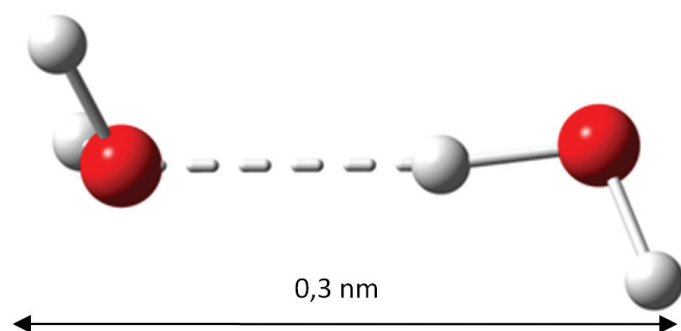


Figure 1 - « Dimère » de l'eau.

L'énormité du nombre d'Avogadro fait qu'à notre échelle, des quantités infinitésimales de matière contiennent un nombre considérable de molécules qui peuvent, par exemple, déclencher un signal biologique. En effet, dans notre environnement, un grand nombre de xénobiotiques sont présents, comme les médicaments, les pesticides, les solvants ou les hydrocarbures, et il ne faut pas oublier que 1 ppb de xénobiotique [6] contient six cent mille milliards de molécules (6×10^{14}) ! Une cellule eucaryote a un diamètre de 10 à 100 μm ; si l'on choisit 20 μm et que l'on considère la cellule comme étant grossièrement sphérique, on obtient un volume de $\sim 4,2 \times 10^{-9}$ mL [7]. C'est-à-dire que lorsqu'un xénobiotique de masse molaire 100 est présent à la concentration de 1 ppb (10^{-9} g/mL, soit 10^{-11} mole/mL, soit 6×10^{12} molécules/mL), chaque cellule peut recevoir $\sim 6 \times 10^{12} \times 4,2 \times 10^{-9} = 25$ 200 molécules ! (mais heureusement, la paroi des cellules sélectionne les molécules).

De nombreuses observations biologiques confirment l'existence d'un signal à partir de quantités infimes. Ainsi en 1891, l'entomologiste Jean-Henri Fabre (1823-1915) possédait la femelle d'un grand papillon (15 cm d'envergure), nommé paon de nuit ou saturnie (*Saturnia pyri*), qui venait de sortir de son cocon. Il plaça cette femelle dans une cage grillagée située dans un local ouvert. La nuit suivante, il observa qu'une douzaine de mâles paon de nuit s'étaient posés sur le grillage. Ce type de papillon est très rare et Fabre en conclut que la femelle avait émis une odeur, nommée maintenant phéromone (du grec *pherein*, transférer, et *hormon*, exciter), qui avait été détectée par les mâles à des kilomètres à la ronde et qui les avait guidés vers elle (il s'agit d'un chimiotropisme sexuel ; on est stupéfait par la capacité de détection des mâles qui peuvent se guider à travers un gradient de concentration commençant peut-être par une molécule !) [8]. Pour confirmer cette intuition, il a coupé les antennes de certains mâles et constaté qu'ils ne pouvaient pas retrouver la femelle qu'il avait déplacée. Depuis, cette hypothèse a été validée et un grand nombre de messagers chimiques existent dans la nature entre les insectes, les animaux et les plantes (sémiologie, du grec *sêmeion*, signal).

Autre exemple : la lamproie (*Petromyzon marinus*) est un poisson de l'océan Atlantique qui est en train de coloniser les Grands Lacs de l'Amérique du Nord car elle n'a pas de

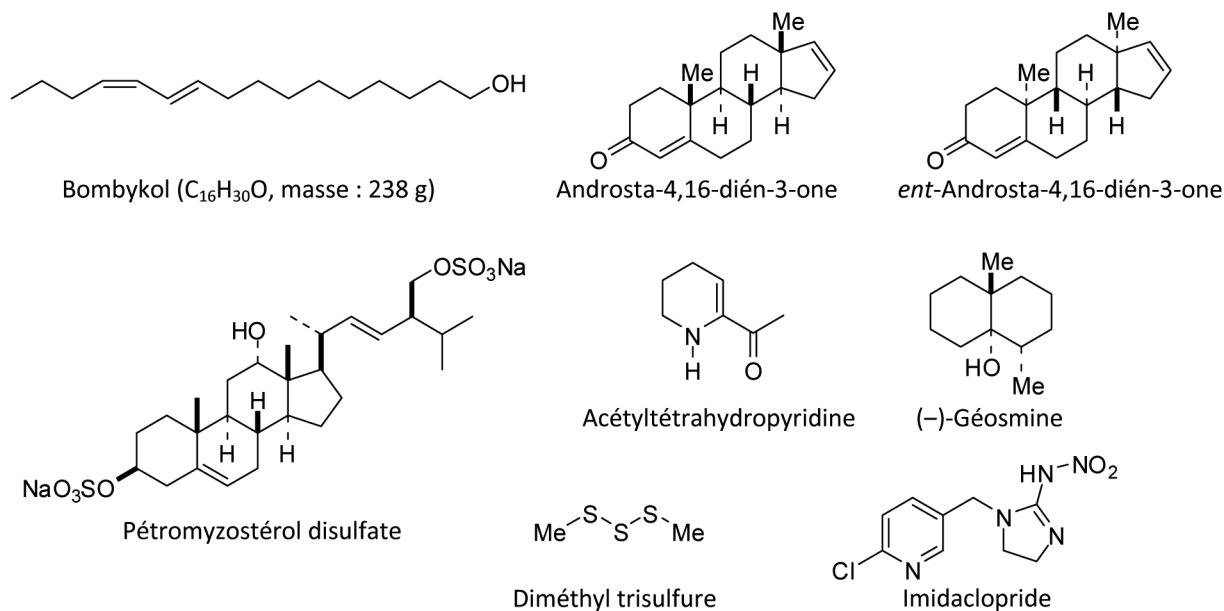


Figure 2 - Quelques molécules odorantes détectées à très faible concentration (hormis *ent*-Androsta-4,16-dién-3-one qui n'a pas d'odeur, contrairement à son énantiomère).

prédateurs naturels. Les larves de lamproies logées en amont émettent des phéromones qui, diffusées par le courant, guident les adultes pour trouver un lieu de ponte favorable. Ainsi, 8 000 litres d'eau contenant ~ 35 000 larves ont fourni ~ 200 à 700 µg de chacune des trois phéromones dont le pétromyzonol sulfate (figure 2). La lamproie adulte les détecte pour des concentrations de l'ordre de 10⁻¹³ M, c'est-à-dire pour 6 x 10¹⁰ molécules/L d'eau de mer [9].

Les phéromones humaines sont détectées par l'organe voméronasal avec un seuil de détection de 10⁻¹² g. Ces phéromones sont émises par les glandes apocrines, présentes en particulier sous les aisselles. Des études montrent que notre comportement dépend de façon inconsciente de la communication olfactive [10].

Comme les phéromones, les hormones (du grec ὁρμή : impulsion) induisent un message avec des quantités infimes. Par exemple, la progestérone est impliquée dans la grossesse. Afin de déterminer la localisation de cette dernière, les biochimistes utilisent la progestérone marquée par du carbone-14 ou du tritium. Après injection de la progestérone radioactive, la rate est sacrifiée, son utérus est isolé, refroidi dans le pentane à - 180 °C et une coupe histologique par un microtome fournit une tranche de 4 µm qui est étalée sur une plaque photographique maintenue à - 15 °C. Lors des premiers essais, la plaque développée après une semaine de contact n'était pas impressionnée. Des périodes plus longues conduisirent au même résultat. En fait, il faut attendre de trois à douze mois pour pouvoir localiser la présence de l'hormone radioactive dans le noyau des cellules... Or ¹⁴C et ³H émettent un rayonnement β beaucoup plus énergétique que les photons [11].

Les cellules olfactives de notre nez sélectionnent les molécules odorantes ; c'est ainsi que l'odeur agréable d'arôme de pain est due à l'acétyltétrahydropyridine (figure 2) qui est détectée à la concentration de 0,06 ng/L, soit 28,9 x 10¹⁰ molécules/L. Le pyrrolidino[1,2-e]-4H-2,4-diméthyl-1,3,5-dithiazine, responsable de l'odeur caractéristique de certains fruits de mer, possède également un seuil de détection extrêmement faible de 10⁻¹¹ ppb dans l'eau [12].

L'androsta-4,16-dién-3-one est l'un des produits pour lesquels notre sens olfactif est le plus sensible avec un seuil de détection de ~ 1 ppb (odeur d'urine). C'est-à-dire que l'on est capable

– si l'on ne souffre pas d'anosmie – de détecter six cent mille milliards de molécules. Mais son énantiomère (*ent*-androsta-4,16-dién-3-one) (figure 2) n'a pas d'odeur ! [13].

Les très faibles concentrations ne nous protègent pas

Les pesticides sont devenus présents même dans les milieux physiologiques de personnes qui ne les utilisent pas. Ainsi, le glyphosate (masse molaire : 169) est détecté à la concentration de 73,6 ± 28,2 µg/L dans le sang de femmes qui ne sont pas directement exposées à cet herbicide (la concentration de ses métabolites est encore plus élevée) [14]. À la concentration de 50 µg/L, il y a 50/169 µmole/L, soit 1,7 x 10¹⁷ molécules/L. Sa concentration dans les urines est en moyenne de 1 µg/L, soit 0,006 µmole/L, soit 6 x 10⁻⁹ x 6 x 10²³ = 36 x 10¹⁴ molécules/L [15].

Les néonicotinoïdes empêchent l'acétylcholine de jouer son rôle de neurotransmetteur et provoquent ainsi la paralysie de l'insecte et éventuellement sa mort. Le principal composé est l'imidaclopride (figure 2) qui est l'insecticide le plus utilisé au monde car il est efficace à la concentration du nanogramme [16]. De ce fait, il est omniprésent et responsable de la diminution d'oiseaux insectivores et des abeilles (la DL 50 est de 5 à 70 nanogrammes par abeille, soit ~ 1,2 x 10¹⁴ molécules) [17]. Il est détecté dans les miels à la concentration moyenne de 1,8 µg/kg, soit – avec une masse molaire moyenne de 250 – 43,3 x 10¹⁴ molécules/kg de miel [18].

L'eau, quelle que soit son origine (lacs, glaciers, nappes phréatiques), contient des produits malodorants qui proviennent de la dégradation des algues, des cyanobactéries, des actinomyètes, des champignons, etc. Les principaux composés odorants comme la géosmine, le 2-méthylisobornéol, la 2-isobutyl-3-méthoxy pyrazine, la 2-isopropyl-3-méthoxy pyrazine, le 2,4,6-trichloroanisole, le diméthyl trisulfure (figure 2) et le β-ionone sont détectables à une concentration de l'ordre de 10⁻⁹ g/L (« odor threshold concentrations » : OTC). Le diméthyl trisulfure est un composé omniprésent dans les odeurs d'origines culinaires ou animales ; il peut même être détecté dans l'eau distillée ou les eaux minérales ! [19].

La géosmine (figure 2) est biosynthétisée, en particulier par des bactéries, les actinomycètes, et émise lorsque ces microorganismes meurent [20]. Ce décanol possède une odeur de terre mouillée caractéristique de celle ressentie après une pluie (étymologie de géosmine: γεω-, terre, et ὄσμη, odeur); son seuil de détection, de l'ordre de 0,2 à 0,0004 ppb, est exceptionnellement bas [21]. Les actinomycètes présents sur les raisins conduisent parfois à donner aux vins une dommageable odeur de terre due à la présence de la géosmine dès que sa concentration est supérieure à 80 ng/L [22].

Ces quelques exemples montrent que nous sommes en interactions constantes avec un nombre impressionnant de molécules et que les très faibles concentrations, à cause de la grandeur du nombre d'Avogadro, ne nous protègent pas totalement car des seuils ne sont pas toujours présents.



Notes et références

[1] Le nombre de Loschmidt correspond au nombre de molécules par unité de volume d'un gaz idéal à 0 °C et sous une atmosphère: $n = 2,687719 \times 10^{25}/\text{m}^3$.

[2] Du 13 au 16 novembre prochain, à Versailles, lors de la 26^e Conférence générale des poids et mesures, les sept unités de base du Système international (SI) seront redéfinies en référence à sept constantes de la physique fondamentale. Les chimistes sont particulièrement concernés par la nouvelle définition de la mole, dont la mise en application est programmée pour le 20 mai 2019 (voir Marquardt R. *et al.*, Definition of the mole (IUPAC Recommendation 2017), *Pure Appl. Chem.*, **2018**, 90, p. 175).

[3] Jacques J., *La molécule et son double*, Hachette, **1992**, p. 22.

[4] L'océan Pacifique a un volume évalué à $714,4 \times 10^6 \text{ km}^3$, soit $714,4 \times 10^{21} \text{ mL}$. Une toute petite cuillère peut contenir $\sim 1,2 \text{ mL}$ d'eau, en conséquence: $714,4 \times 10^{21}/1,2 = 5,95 \times 10^{23} \sim N_A$.

[5] Un an = $31,536 \times 10^6 \text{ s}$. $6,023 \times 10^{23}/31,536 \times 10^6 = 0,1911 \times 10^{17} = 9,11 \times 10^{15}$ années!

[6] 1 ppb : une partie par milliard ; concernant le temps : 1 seconde sur 32 ans.

[7] Borgert C.J., Baker S.P., Matthews J.C., Potency matters: thresholds govern endocrine activity, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2013**, 67, p. 83.

[8] Agosta W., *Bombardier Beetles and Fever Trees*, Addison-Wesley Publ. Co, **1996**, p. 141 ; « En vue des nocés, unique but de sa vie, le papillon est doué d'une merveilleuse prérogative. À travers la distance, les ténèbres, les obstacles, il sait découvrir la désirée... Reste l'odeur. Dans le domaine de nos sens, des émanations odorantes, mieux que tout autre chose, expliqueraient à peu près les papillons accourus, et ne trouvant néanmoins qu'après certaines hésitations l'appât qui les attire. Y aurait-il, en effet, des effluves analogues à ce que nous appelons odeur, effluves de subtilité extrême, absolument insensibles pour nous, et néanmoins capables d'impressionner un odorant mieux doué que le nôtre ? » (Jean-Henri Fabre, *Souvenirs entomologiques*, Série VII, chap. 23).

[9] Hoyer T.R. *et al.*, Details of the structure determination of the sulfated steroids PSDS and PADS: new components of the sea lamprey (*Petromyzon marinus*) migratory pheromone, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, p. 7544.

[10] Grammer K., Fink B., Neave N., Human pheromones and sexual attraction, *Eur. J. Obstet. Gynecol. Repr. Biol.*, **2005**, 118, p. 135.

[11] Wenliang S., Pendgi Z., Autoradiographic localization of [³H]RU 486 and [³H]progesterone in the uterus, pituitary and hypothalamus of the rat, *Human Reprod.*, **1990**, 5, p. 505 ; Bidmon H.-J., Solomon H.F., Bondi J.V., Stumpf W.E., Estradiol distribution and penetration in rat skin after topical application, studied by high resolution autoradiography, *Histochemistry*, **1990**, 95, p. 43 ; Riegel B., Hartop W.L. Jr, Kittinger G.W., Studies on the metabolism of radioprogestosterone in mice and rats, *Endocrinology*, **1950**, 47, p. 311.

[12] Meierhenrich U.J., Golebiowski J., Fernandez X., Cabrol-Bass D., De la molécule à l'odeur, *L'Act. Chim.*, **2005**, 289, p. 29 ; Kubota K., Nakamoto A., Moriguchi M., Kobayashi A., Ishii H., Formation of pyrrolidino[1,2-e]-4H-2,4-dimethyl-1,3,5-dithiazine in the volatiles of boiled short-necked clam, clam and corbicula, *J. Agric. Food Chem.*, **1991**, 39, p. 1127.

[13] Ohloff G., Maurer B., Winter B., Giersch W., Structural and configurational dependence of the sensory process in steroids, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, 66, p. 192.

[14] Aris A., Leblanc S., Maternal and fetal exposure to pesticides associated to genetically modified foods in Eastern Townships of Quebec, Canada, *Reprod. Toxicol.*, **2011**, 31, p. 528.

[15] *Le Monde*, 8 avril **2017**.

[16] Deepu D., Ige A.G., John V.P., Toxicology of the newer neonicotinoids insecticides: imidacloprid poisoning in a human, *Clin. Toxicol.*, **2007**, 45, p. 485.

[17] Suchail S., Guez D., Belzunces L.P., Discrepancy between acute and chronic toxicity induced by imidacloprid and its metabolites in *Apis mellifera*, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2000**, 20, p. 2482.

[18] *Le Monde*, 20 oct. **2017**. Voir : van Lexmond M.B., Bonmatin J.-M., Goulson D., Noome D.A., Worldwide integrated assessment on systemic pesticides, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, 22, p. 1.

[19] Peng S. *et al.*, Determination of seven odorants in purified water among worldwide brands by HS-SPME coupled to GC-MS, *Chromatographia*, **2014**, 77, p. 729.

[20] Jiang J., He X., Cane D.E., Geosmin biosynthesis, *Streptomyces coelicolor* germacradienol/germacrene D synthase converts farnesyl diphosphate to geosmin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 8128.

[21] Polak E.H., Provasi J., Odor sensitivity to geosmin enantiomers, *Chem. Senses*, **1992**, 17, p. 23.

[22] Darriet P., Pons M., Lamy S., Dubourdieu D., Identification and quantification of geosmin, an earthy odorant contaminating wines, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, 48, p. 4835.

Maurice SANTELLI*,

professeur à l'Institut de Chimie Radicalaire, UMR CNRS 7273, Université d'Aix-Marseille, Marseille.

*m.santelli@univ-amu.fr