

■ L'AUTEUR



Martin NOWAK est professeur de biologie et de mathématiques à l'Université Harvard, à Cambridge, aux États-Unis. Il dirige le Programme pour la dynamique évolutionniste.

LES RESPONSABLES POLITIQUES

devraient davantage prendre en compte l'importance de l'information et de la réputation pour limiter les comportements égoïstes.

■ SUR LE WEB

Diaporama sur les espèces qui coopèrent : ScientificAmerican.com/jul2012/cooperation

■ BIBLIOGRAPHIE

M. Nowak et R. Highfield, *Super Cooperators : Altruism, Evolution, and Why We Need Each Other to Succeed*, Free Press, 2012.

D. et E. Wilson, *Pour le bien du groupe ?*, *Dossier Pour la Science*, n° 63, avril-juin 2009.

M. Nowak, *Five rules for the evolution of cooperation*, *Science*, vol. 314, pp. 1560-1563, 2006.

climatique. Pourtant, le bilan environnemental actuel n'incite pas à l'optimisme. Pourquoi avons-nous tant de mal à travailler ensemble pour préserver la planète ? Avons-nous une chance d'y parvenir ? Là encore, la théorie des jeux se révèle riche d'enseignements.

Certains dilemmes relatifs à la coopération et impliquant plus de deux joueurs concernent la gestion des biens communs. Dans ces dilemmes, si un joueur agit de façon altruiste, tout le monde en bénéficie, mais s'il agit de façon égoïste – toutes choses égales par ailleurs –, il augmente ses gains personnels. Aussi, bien qu'il souhaite que les autres coopèrent, il choisit « de façon judicieuse » de faire cavalier seul. Chacun raisonnant de même, la coopération se termine en défection généralisée.

Parmi les jeux de ce type figure la « tragédie des biens communs », décrite en 1968 par l'écologue américain Garrett Hardin (1915-2003).

Des éleveurs qui font paître leur troupeau sur des terres communes accroissent leur nombre de bêtes pour s'accaparer le plus de pâturages possibles, tout en sachant qu'ils détruisent ainsi les ressources nécessaires à tous, y compris à eux-mêmes. Au final, tout le monde est perdant. L'analogie avec les problèmes actuels est évidente, notamment pour la gestion des ressources naturelles telles que le pétrole et l'eau potable.

Tout espoir n'est pas perdu. Une série d'expériences conduites par Manfred Milinski, de l'Institut Max Planck de biologie évolutionniste à Plön, en Allemagne, et ses collègues ont révélé plusieurs facteurs incitant les gens à contribuer au bien commun. Les chercheurs ont donné 40 euros à chacun des participants et les ont fait jouer sur un ordinateur, en leur demandant d'utiliser l'argent pour sauvegarder le climat : à chaque tour, chacun devait mettre une somme de son choix dans un pot commun. Si au bout de dix tours cette somme atteignait 120 euros ou plus, alors les conditions climatiques étaient maîtrisées et les joueurs empochaient l'argent qui leur restait. Si les 120 euros n'étaient pas atteints, la situation climatique était déclarée hors de contrôle et chacun perdait tout son argent.

Les joueurs n'ont finalement pas réussi à sauvegarder le climat, ratant leur objectif

de seulement quelques euros. Toutefois, leur attitude a évolué au fil des parties, sous l'influence de certains facteurs. M. Milinski et son équipe ont découvert qu'ils avaient un comportement plus altruiste lorsqu'ils recevaient des informations fiables sur le climat, issues des recherches scientifiques. Les joueurs avaient donc besoin d'être convaincus du problème pour faire des sacrifices en vue du bien commun. Ils ont aussi agi avec plus de générosité quand leur contribution était publique plutôt qu'anonyme, c'est-à-dire lorsque leur réputation était en jeu. Une autre étude, menée par des chercheurs de l'Université de Newcastle, en Angleterre, a montré que les gens sont plus généreux quand ils se sentent observés, confirmant l'importance de la réputation.

Les facteurs influant sur le comportement commencent à être exploités, par exemple dans certains quartiers de Boston, aux États-Unis. Sur les factures de gaz, la consommation du ménage est comparée à la fois à la consommation moyenne des foyers du quartier et à celle des maisons les plus éco-efficaces. Ainsi, chacun se sent encouragé à réduire sa consommation.

Une coopération instable

Les simulations exploitant la théorie des jeux indiquent que la coopération est instable. Les périodes de prospérité où les individus coopèrent s'achèvent inévitablement en raison de la défection de certains. Pourtant, les comportements altruistes réapparaissent toujours : nos principes moraux se réajustent, en quelque sorte. Les cycles de coopération et de défection sont perceptibles dans l'histoire de l'humanité et dans les fluctuations des systèmes politiques et financiers.

Il est difficile de préciser où nous en sommes aujourd'hui dans ces cycles, mais nous gagnerions à entrer dans une phase plus coopérative. La théorie des jeux donne des outils pour cela. Les responsables politiques devraient davantage prendre en compte l'importance de l'information et de la réputation pour limiter les comportements égoïstes. En exploitant le potentiel de ces outils pour accroître la coopération, nous avons une chance d'éviter une version planétaire de la tragédie des biens communs, où toutes les ressources de la Terre sont en jeu. ■



“La Novela fait de la diffusion des connaissances un événement culturel, social, politique.”

La Novela, en est à sa quatrième édition. Il s'agit d'une initiative de la ville de Toulouse. À quel besoin, à quelle ambition répond l'organisation de cet événement ?

Nous voulons affirmer Toulouse comme métropole de la connaissance. Dans ce cadre, la Novela remplit deux objectifs : montrer aux Toulousains et au-delà aux habitants de la métropole et de la région que Toulouse, ville universitaire et de recherche, recèle un potentiel formidable ; donner aux acteurs de la recherche, aux universitaires l'occasion de rencontrer les Toulousains pour leur parler de ce qu'ils font, de partager leurs savoirs.

En quoi la Novela ouvre-t-elle la ville de la connaissance ?

Avec la Novela et avec d'autres initiatives, nous voulons dépasser l'entre-soi, ce que serait la Novela si cette manifestation n'était qu'une célébration des acteurs de la recherche. Nous voulons que chacun, même s'il n'est pas étudiant ou chercheur, soit fier d'appartenir à cette dynamique du partage des savoirs. Pour prendre un exemple : tous les Toulousains ne jouent pas au rugby, ils ne sont pas tous des supporters du Stade Toulousain, certains ignorent même les règles de ce jeu, et pourtant ils partagent un peu de la culture rugby. En ce sens, ils font de Toulouse une capitale du rugby.

Vous pensez que la Novela va élargir cette aura de connaissance dont la ville dispose par ses chercheurs, ses ingénieurs, ses universitaires ?

Oui. Cela peut sembler surprenant, mais nous voulons que la Novela soit un événement populaire. L'initiative des colporteurs des savoirs, de ces chercheurs qui vont sur les places à la rencontre du public pour partager, va dans ce sens ; les journées de rencontres entre les savoirs populaires et les savoirs académiques organisées au Mirail, quartier en reconstruction avec l'Université Toulouse 1, université de sciences humaines construite dans le même quartier et elle aussi en reconstruction, sont symboliques de notre démarche. La Novela s'inscrit dans la construction d'une « société des égaux ». Nous voulons répondre à tous ceux qui sont curieux du monde, nous voulons « rompre le cercle de la fatalité » dont parlait Jaurès qui ferait que ceux qui n'ont pas eu la chance de naître dans des familles ayant accès aux savoirs soient par la naissance laissés sur le bord du chemin.

On peut imaginer que la Novela n'est qu'un des éléments du dispositif qui conduira Toulouse à être reconnue comme métropole de la connaissance.

Oui, une des suites logiques de la Novela -dont une fonction est de réveiller la curiosité-, c'est de rassembler, de fédérer et d'accroître l'offre, d'éducation populaire. Nous avons nommé pour l'instant ce projet « université populaire ». Il s'agit d'augmenter l'offre mais aussi, et ceci est nouveau, de s'organiser pour pouvoir répondre à la demande d'information, de formation du public. Ce projet s'articulera avec celui de Quai des savoirs qui verra le jour en 2014 dans les locaux historiques de l'Université, allées Jules Guesde, ceux-là même qu'inaugura Jean Jaurès, à la fin du XIX^e siècle.

La Novela : tout le programme sur www.lanovela.fr



Les Colporteurs des savoirs : au bord de la Garonne, sur le quai de la Daurade, une centaine de personnes dialoguent avec un sociologue sur le thème des réseaux sociaux.

HISTOIRE DES SCIENCES

La formule secrète du bleu outremer

Le prix du bleu outremer, pigment extrait du lapis-lazuli, dépassait celui de l'or jusqu'à ce que Jean-Baptiste Guimet en fasse la synthèse en 1826.

Néanmoins, l'origine exacte de cette superbe couleur bleue ne fut comprise qu'en 1970.

Bernard VALEUR

D'où vient la magnifique couleur du pigment bleu outremer extrait du lapis-lazuli ? De la présence d'un composé métallique à base de cuivre, comme le supputaient les savants au milieu du XVIII^e siècle, arguant que presque toutes les substances minérales doivent leur couleur à des composés métalliques et que bien des sels de cuivre sont bleus ? L'explication est en fait tout autre : le soufre contenu dans la pierre est le seul responsable de sa couleur bleue. Émise en 1815, l'hypothèse du rôle du soufre s'est révélée exacte peu après, mais l'entité chimique à base de soufre qui donne sa couleur au lapis-lazuli n'a été élucidée... que 150 ans plus tard. Rarement la sagacité des chimistes a été autant mise à l'épreuve, non seulement pour comprendre l'origine de la couleur, mais aussi pour fabriquer du bleu outremer artificiel afin de réduire le prix exorbitant de ce pigment. Ce que réussit en 1826 le Français Jean-Baptiste Guimet, lauréat du concours lancé en 1824 par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

L'histoire du bleu outremer commence avec le lapis-lazuli (du latin *lapis*, pierre, et du persan *lazur*, bleu), aussi nommé pierre d'azur, une pierre fine prisée à toutes les époques et encore de nos jours. Les Égyptiens faisaient de cette pierre des bijoux ou des amulettes, mais n'en extraient pas un pigment, car ils avaient inventé un pigment bleu synthétique, désigné plus tard sous le nom de bleu égyptien. En revanche, en Occident, à partir du XII^e siècle,

on importait le lapis-lazuli d'Afghanistan afin d'en extraire un pigment bleu, dénommé bleu outremer du fait de sa provenance de régions « au-delà des mers ».

Le procédé d'extraction comportait de nombreuses étapes, car le simple broyage de la pierre conduit à une poudre bleu-gris bien terne : il était impératif d'éliminer les impuretés. Pour cela, on ajoutait à la pierre broyée un mélange fondu de résines, de cires et d'huiles, puis la pâte obtenue était malaxée dans l'eau. Les impuretés restaient dans la pâte, et on obtenait le pigment par des lavages et des décantations successifs. Les frais d'importation ajoutés au coût de ce procédé rendaient le bleu outremer fort onéreux – son prix dépassait celui de l'or. C'est pourquoi ce pigment était principalement réservé aux thèmes religieux, en particulier dans les enluminures au Moyen Âge, et parfois utilisé en peinture à partir du

XVI^e siècle, par des artistes tels Le Titien, Giotto ou Johannes Vermeer (voir la figure 2).

Le bleu outremer offre une couleur profonde et lumineuse, bien plus belle que celle des autres pigments bleus à la disposition des peintres jusqu'au XVIII^e siècle : l'azurite, pigment naturel constitué de carbonate basique de cuivre ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), le bleu de Prusse, colorant inorganique synthétique (ferrocyanure ferrique $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) et le bleu de cobalt ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), qui fit l'objet d'un procédé de synthèse par le chimiste français Louis Thénard en 1802.

Pourquoi le bleu outremer est-il bleu ?

À partir de la seconde moitié du XVIII^e siècle, l'analyse chimique fait des progrès considérables. Plusieurs chimistes tentent alors de percer le secret du bleu outremer. En Allemagne, Andreas Marggraf en 1768 et Martin Klaproth en 1795 montrent ainsi l'absence d'oxyde de cuivre dans le lapis-lazuli, mais la présence d'oxyde de fer, de carbonate de calcium, de sulfate de calcium, de silice, d'alumine et d'eau. Le chimiste français Louis-Bernard Guyton de Morveau suggère alors, en 1800, que la couleur est due au sulfure de fer. Il se fonde sur le fait que le lapis-lazuli contient du fer et du soufre et que, par ailleurs, son analyse d'un minerai rouge venant du Jura avait montré la présence d'oxyde de fer. Il en déduit que la couleur bleue ne peut pas être due à cet oxyde, mais à un autre com-



1. BLEU OUTREMER DE L'USINE GUIMET, en poudre et conditionné sous différentes formes.

posé du fer qui pourrait être un sulfure. En 1806, Charles Desormes et son futur gendre Nicolas Clément entreprennent à leur tour des analyses. Après une purification draconienne du pigment, ces chimistes prouvent l'absence de fer, mais la présence de silice, d'alumine, de « soude » (ancien nom donné au carbonate de sodium), de carbonate de calcium et de soufre.

Une importante découverte survient en 1814 : Benjamin Tassaert, directeur d'une usine à Verberie (Oise) appartenant à la Compagnie des Glaces de Saint-Gobain, découvre par hasard un échantillon de couleur bleue en

démontant un four à « soude ». Intrigué, il l'envoie au chimiste Nicolas Vauquelin, qui constate des analogies avec le bleu outremer extrait du lapis-lazuli, notamment une bonne résistance à la chaleur et aux bases, mais pas aux acides. Il trouve toutefois une proportion de silice plus importante. Quant à la couleur, Vauquelin pense, comme Guyton de Morveau, qu'elle est due au sulfure de fer, en dépit des analyses de Desormes et Clément montrant l'absence de fer, ce que Vauquelin n'ignorait pourtant pas...

En 1815, le chimiste allemand Johann Döbereiner émet l'hypothèse que la cou-

leur serait uniquement due au soufre. En effet, en dissolvant du soufre dans de l'acide sulfurique anhydre, il a obtenu une solution bleue. Toutefois, l'idée que seul du métal peut expliquer la couleur des minéraux est si ancrée dans les esprits que Döbereiner y adhère encore : il suppose que le soufre provient d'une substance métallique « sulfogène » – c'est-à-dire génératrice de soufre –, mais

2. LE BLEU OUTREMER NATUREL est abondamment mis en œuvre dans ce tableau du Titien, *Bacchus et Ariane* (1522-1523), conservé à la Galerie nationale de Londres.



dont le métal n'a pas encore été isolé. Huit ans passent avant qu'un chimiste britannique, Richard Phillips, conclue de ses expériences que la couleur est due à une substance non métallique.

Au cours des années qui suivent la découverte de Tassaert, les hypothèses vont bon train et l'idée que l'on devrait pouvoir fabriquer un pigment bleu de composition chimique voisine de celle du bleu outremer extrait du lapis-lazuli germe dans l'esprit de nombreux scientifiques. La Société d'encouragement pour l'industrie nationale prend alors l'initiative d'ouvrir, en 1824, un concours dont le prix (6 000 francs) récompensera celui qui synthétisera un bleu outremer bon marché (ne dépassant pas 300 francs par kilogramme).

6 000 francs pour la synthèse du bleu outremer

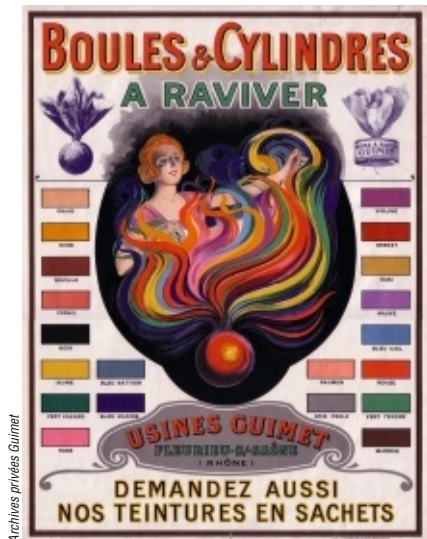
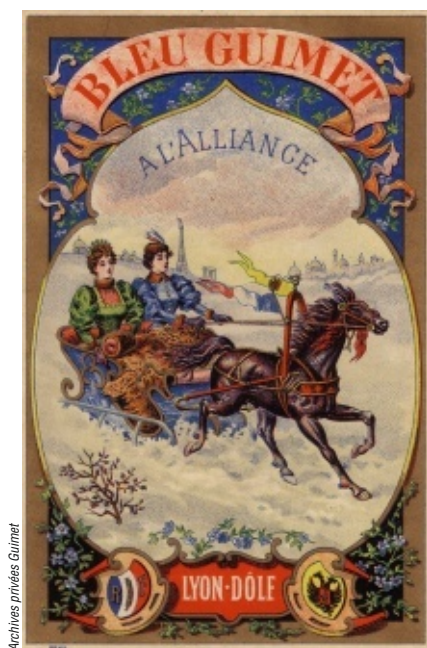
Si Jean-Baptiste Guimet (1795-1871) se lance dans l'aventure, c'est en grande partie grâce à sa femme, fille du peintre Jean Bidauld et elle-même peintre talentueuse, qui l'encourage avec insistance. Nul doute que Guimet a la compétence requise pour concourir : polytechnicien, il est alors commissaire-adjoint aux Poudres et Salpêtres et a inventé un nouveau procédé de fabrication du blanc de plomb, le plus important des pigments blancs.

En 1826, il réussit à produire du bleu outremer artificiel, mais il n'annonce pas sa découverte, car il veut perfectionner son procédé. En juillet 1827, il fait don d'un échantillon au peintre Dominique Ingres, qui l'emploie pour réaliser son tableau *Apothéose d'Homère*, à son entière satisfaction. Fin 1827, Guimet fournit aussi un échantillon au chimiste Joseph-Louis Gay-Lussac, qui fait une annonce à l'Académie royale des sciences le 4 février 1828. Cependant, Guimet ne veut pas divulguer son procédé, car il veut commercialiser son outremer artificiel sans subir de concurrence. Or pour gagner le concours, il doit apporter la preuve qu'il s'agit réellement d'un pigment de synthèse et non du résultat d'une extraction à partir du lapis-

lazuli. Guimet se décide alors à révéler le secret de son procédé à Vauquelin, qui est membre du comité du concours. Le prix lui est décerné le 3 décembre 1828. Le coût de son procédé est le double de celui requis par le règlement du concours, mais le comité n'applique pas cette clause à la lettre, pensant que le coût devrait baisser rapidement. À juste titre, puisque dès 1831, il sera réduit à 30 francs par kilogramme. En revanche, les détails du procédé Guimet (voir l'encadré page 78) ne seront connus qu'en 1878, soit sept ans après la mort de Guimet, grâce à son fils Émile.

Jean-Baptiste Guimet n'a pas été le seul à se lancer dans la synthèse d'un bleu outremer artificiel. L'Allemand Christian Gottlob Gmelin, professeur à l'Université de Tübingen, a débuté ses travaux en septembre 1826 et a mis au point un procédé en deux étapes qu'il a publié au printemps 1828. Pourquoi divulguer ainsi son procédé ? Parce que seul l'intérêt scientifique motivait Gmelin, et non la production industrielle. Dans un journal allemand, il revendique la priorité de la préparation d'un bleu outremer artificiel. La Société d'encouragement ne reconnaît pas cette priorité. Quant à Guimet, il réagit en remarquant qu'il avait déjà réalisé la synthèse en 1826, alors que Gmelin commençait tout juste ses expériences. Cette question d'antériorité fera l'objet d'une longue querelle entre la France et l'Allemagne, surtout durant les années 1860-1870. C'est pour y mettre un terme qu'Émile Guimet publiera, en 1878, un extrait du cahier d'expériences de son père datant de juillet-août 1826.

En 1830, Jean-Baptiste Guimet produit à Toulouse, avec l'aide de son beau-frère, Louis Bidauld, du bleu outremer pour les artistes. Ce marché étant restreint, une production à l'échelle pilote suffit. Pour passer à l'échelle industrielle, il faut trouver d'autres débouchés. Guimet envisage alors de concurrencer les autres pigments bleus (bleu de cobalt et bleu de Prusse) employés à l'époque pour l'azurage du papier et du linge. Cette méthode consiste à apporter une teinte bleutée en complément de la teinte jaune naturelle du coton ou du papier afin de procurer une impression de blanc. Les essais réalisés par la papeterie Canson-



3. L'ÉTIQUETTE D'UNE BOÎTE de bleu Guimet de la fin du XIX^e siècle (en haut) et un panonseau publicitaire du premier quart du XX^e siècle pour les produits colorants des usines Guimet (en bas). Le bleu est outremer, bien sûr...

Montgolfier pour azurer son papier de luxe se révèlent excellents. Guimet décide alors d'implanter en 1831 à Fleurieu-sur-Saône, près de Lyon, une usine de fabrication de son outremer artificiel, qui prend le nom de bleu Guimet. Son succès est considérable non seulement en Europe, mais aussi dans le monde entier, car bien d'autres applications voient rapidement le jour : les impressions typographiques et lithographiques, les impressions sur tissus, la fabrication des papiers peints, la peinture murale, le bleuissage du sucre, de l'amidon, des bougies, la coloration de la cire à cacheter, etc.

Succès planétaire pour le bleu Guimet

L'entreprise Guimet n'est pas la seule à produire de l'outremer artificiel. En 1855, on dénombre six autres entreprises françaises produisant 200 tonnes par an. Toutefois, l'usine Guimet, à elle seule, en produit davantage (250 tonnes par an). À cette époque, le premier producteur européen est l'Allemagne avec 40 manufactures produisant 2 000 tonnes par an, alors que l'Angleterre n'en compte que quatre, qui produisent 400 tonnes par an. La qualité et la beauté du bleu Guimet restent cependant reconnues dans le monde entier et les plus hautes distinctions lui sont décernées lors d'expositions à Paris, Londres, New York, etc.

En 1860, Jean-Baptiste Guimet confie la direction de l'usine à son fils Émile. Grand amateur d'art ayant parcouru le monde et rapporté d'innombrables objets de collection, ce dernier sera également le fondateur des musées Guimet de Lyon, puis de Paris. En 1910, il cède la direction de l'entreprise à son fils Jean, qui la fait rayonner sur les marchés étrangers. Plus de 120 représentants dans le monde sont recensés lors du décès accidentel de ce dernier, en 1920. L'activité de l'entreprise restera soutenue grâce à son fils Jacques jusqu'en 1962, année de la vente à la Société anglaise *Reckitt et Colman*. Quatre générations se sont ainsi succédé dans la production du bleu Guimet.

De nos jours, en Europe occidentale, le bleu outremer est principalement produit

par la Société *Hollidays Pigments* dans deux usines : l'une est située à Comines, dans le Nord de la France (6 000 tonnes par an), et l'autre est localisée à Hull, sur la côte Nord-Est de l'Angleterre (9 000 tonnes par an), là où Isaac Reckitt créa en 1842 la Société *Reckitt and Sons*, productrice du bleu de Reckitt (à base d'outremer artificiel à partir de 1852), utilisé pour l'azurage du papier et du linge. Le groupe espagnol *Nubiola* produit aussi du bleu outremer dans deux usines (en Espagne et en Roumanie).

La production mondiale actuelle du bleu outremer est d'environ 45 000 tonnes par an, dont 23 000 de qualité supérieure. Un tel succès s'explique par les qualités exceptionnelles de ce pigment, outre sa beauté : grand pouvoir colorant, inaltérabilité de sa couleur sous l'influence de l'air, de l'eau, des matières grasses, de la lumière et des rayons ultraviolets. Sans oublier son absence de toxicité : contrairement à la grande majorité des pigments minéraux, il ne contient pas de métaux lourds, souvent toxiques.

Actuellement, la principale application industrielle du bleu outremer est la coloration des matières plastiques, notamment des emballages alimentaires (bouteilles d'eau minérale, par exemple). Les autres applications représentent chacune moins de dix pour cent du marché : pigments pour artistes, encres, peintures, cosmétiques, etc. Quant

L'AUTEUR



Bernard VALEUR est professeur émérite au Conservatoire national des arts et métiers (CNAM), à Paris, et chercheur au Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (UMR 8531 CNRS/ENS-Cachan).



4. LES FOURS DE L'USINE GUIMET, à Fleurieu-sur-Saône, près de Lyon, au début du XX^e siècle.



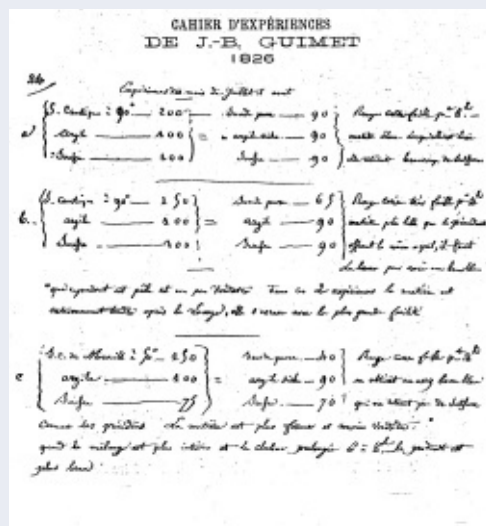
5. L'ATELIER DE L'USINE GUIMET, à Fleurieu-sur-Saône au début du XX^e siècle.

Le secret du procédé Guimet

Le cahier d'expériences de Jean-Baptiste Guimet de 1826, dans lequel il avait consigné son procédé de fabrication du bleu outremer, fut révélé en 1878, sept ans après sa mort, par son fils Émile. Le procédé met en œuvre 37 parts de kaolin (silicate d'aluminium), 22 de carbonate de sodium, 15 de sulfate de sodium, 18 de soufre et 8 de charbon de bois (comme réducteur). La fabrication consiste en trois opérations successives : la préparation des mélanges, la cuisson et le traitement de la matière cuite obtenue.

La cuisson est effectuée soit dans des creusets placés dans un four, soit dans des fours à moufles (qui isolent le matériau grâce à une double enveloppe), dont on règle à volonté la température et l'entrée d'air. Au cours de la première étape, le soufre en excès réagit avec le carbonate de sodium pour donner du polysulfure de sodium dont l'action sur le kaolin conduit à un composé vert, nommé outremer vert. La seconde étape consiste à convertir ce dernier en outremer bleu par action de l'air vers 800 °C, jusqu'à réaction complète. Après un long refroidissement à l'abri de l'air, le pigment brut est broyé, lavé et séché dans une étuve. Enfin, le conditionnement se fait en poudre, en boules, en cubes, ou sous forme de pastilles.

La page 24 du cahier d'expériences où, en 1826, Jean-Baptiste Guimet consignait la couleur et la stabilité du matériau obtenu selon un même protocole, en faisant varier les proportions des constituants présumés du bleu outremer.



« La fabrication du bleu outremer. Usine Guimet à Fleurbaey-sur-Sambre », Les Grandes Usines de France
Tome 16, 1982, coll. 44713, 16 p. X6, CHUM, chim.cnam.fr/cgi/page.cgi/44713_16/05100391715391



6. COFFRET DE TUBES D'OUTREMER de différentes tonalités produits par l'usine Guimet au début du XX^e siècle.

Archives privées Guimet

à l'azurage du linge, il n'est plus effectué à l'aide du bleu outremer, remplacé dans les années 1940 par les azurants optiques fluorescents. Concernant les cosmétiques (mascara, fard à paupière, vernis à ongle, etc.), soulignons que le bleu outremer est le seul pigment bleu autorisé du fait de son absence de toxicité. Si le bleu outremer ne cesse de faire rayonner sa beauté de par le monde, c'est parce qu'il le vaut bien !

L'utilisation en peinture artistique était la motivation première de la fabrication d'un bleu outremer artificiel. Claude Monet, Pierre-Auguste Renoir, Vassily Kandinsky, etc., les artistes ne se sont pas privés de l'utiliser à partir de la seconde moitié du XIX^e siècle. Vincent Van Gogh, en particulier, l'a souvent employé, notamment pour peindre le *Portrait du docteur Paul Gachet* (1890), dont le fond est à base de bleu outremer, mélangé à du blanc de plomb pour les parties les moins foncées. Le fameux bleu Klein – mis au point par le peintre français Yves Klein à la fin des années 1950 et nommé IKB (*International Klein Blue*) – est aussi à base de bleu outremer. L'originalité de l'IKB réside dans la formulation du liant, qui n'est ni de l'huile ni de l'eau, mais une pâte fluide originale dans laquelle le pigment est dispersé. Sa mise au point a fait l'objet d'une collaboration avec un jeune chimiste, Édouard Adam.

Une enveloppe Soleau décrivant la composition de ce bleu a été déposée en 1960 à l'Institut national de la propriété industrielle (une telle enveloppe, inventée par Eugène Soleau en 1910, constitue une preuve de création).

Le bleu du trisulfure

Mais quelle est donc la nature exacte de l'entité chimique à l'origine de la couleur bleue ? Il a fallu attendre les années 1969-1970 pour que le mystère soit élucidé, grâce à l'étude d'échantillons par résonance paramagnétique électronique. Inventée en 1944, cette technique permet de détecter des espèces paramagnétiques, c'est-à-dire caractérisées par la présence d'un ou plusieurs électrons non appariés, et susceptibles ainsi d'acquiescer une aimantation en présence d'un champ magnétique extérieur.

Cette technique avait permis de montrer que la couleur bleue de solutions de polysulfures alcalins (en solvant basique) était due au radical anion trisulfure $S_3^{\bullet-}$ (comportant un électron non apparié). Ce radical absorbe en effet la lumière dans un large domaine de longueurs d'onde centré vers 610 nanomètres, c'est-à-dire dans les composantes orangée et rouge, donnant une teinte bleue aux substances qui en contiennent.

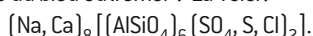
À ÉCOUTER

Jeudi 30 août, Bernard Valeur reviendra sur le fabuleux destin du bleu outremer dans la partie Actualités de l'émission *La marche des sciences*, sur France Culture de 14h à 15h. www.franceculture.com

L'idée est donc venue de rechercher la présence d'un tel radical anion trisulfure dans le bleu outremer.

Le résultat, positif, a enfin donné la clé de l'énigme. Dans le bleu outremer, les radicaux résident dans les cages d'une matrice d'aluminosilicate (il s'agit plus précisément de sodalite). Leur insertion dans ces cages a lieu soit pendant la formation de la matrice, soit après, par diffusion.

Alors, finalement, quelle est la formule brute du bleu outremer ? La voici :



Et son nom chimique est la lazurite (à ne pas confondre avec l'azurite, évoquée plus haut). Cette formule compliquée ne révèle pas le secret de la couleur bleue, puisqu'elle n'explique pas le radical anion trisulfure... On comprend pourquoi deux siècles ont séparé la première analyse chimique de Marggraf et la résolution de l'énigme.

Quant à l'outremer vert observé au cours de la fabrication (voir l'encadré page ci-contre), il doit sa couleur à la présence du radical anion disulfure $\text{S}_2^{\bullet-}$, qui absorbe, lui, vers 400 nanomètres. Ainsi l'outremer peut-il apparaître bleu-vert, bleu turquoise ou vert selon les proportions de trisulfure et de disulfure. Si l'on poursuit la cuisson du bleu outremer en présence d'air en excès, on obtient encore d'autres teintes, comme l'a rapporté Émile Guimet en 1878 : « La matière prend une nuance violette, puis rouge ou plutôt rose, et enfin l'outremer devient blanc. » Enfin, en remplaçant le soufre par du sélénium ou du tellure (dont la configuration électronique de la couche externe est la même que celle du soufre), on obtient des « outremer » rouge ou jaune, ce que Émile Guimet et Jules Plicque avaient déjà observé dans les années 1870. Décidément, l'outremer en aura fait voir de toutes les couleurs aux chimistes !

BIBLIOGRAPHIE

B. Valeur, **La couleur dans tous ses éclats**, Belin, 2011.

B. Valeur, **La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre**, dans *La chimie et l'art*, EDP-Sciences, pp.129-167, 2010.

F. Delamarre, **Bleus en poudre. De l'art à l'industrie, 5 000 ans d'innovation**, Presses des Mines ParisTech, 2007.

D. Bonnard, **Le bleu outremer : invention(s) d'un pigment**, *La revue du Musée des arts et métiers*, pp. 26-35, n° 46-47, octobre 2006.

J. Mertens, **The history of artificial ultramarine (1787-1844) : science, industry and secrecy**, *Ambix*, vol. LI, n° 3, pp. 219-244, 2004.



 LOGIQUE & CALCUL

Les plaisirs du rectangle

Trois mille ans de géométrie n'ont pas épuisé tout ce qu'un mathématicien peut dire de l'élémentaire figure géométrique du rectangle.

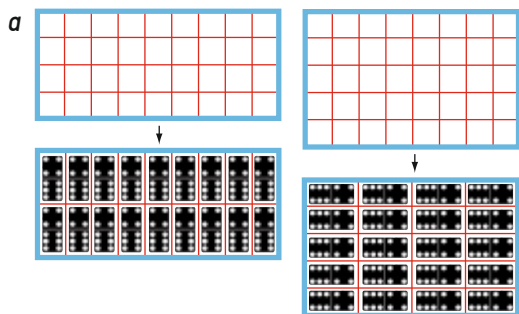
Jean-Paul DELAHAYE

Quoi de plus simple qu'un rectangle ! Pourtant ce rectangle recèle des problèmes aux beautés cachées : nous allons en voir certains qui sont inattendus. Vous serez sans doute surpris de découvrir que nombres d'entre eux sont assez récents.

Commençons par des questions élémentaires. Le problème du recouvrement d'un damier rectangulaire de côtés entiers n et m par des dominos (rectangles 1×2) est assez facile. Si n et m sont impairs, le recouvrement est impossible, car le nombre total de carrés est impair. Si n ou m est pair, c'est possible : on aligne des dominos horizontalement ou verticalement selon que n ou m est pair (voir la figure a).

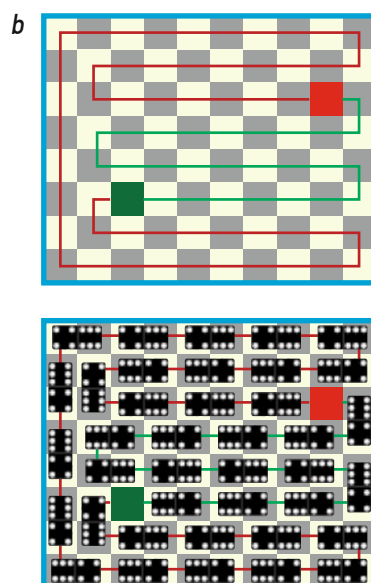
Découpage et coloriages

L'exploitation d'un coloriage bicoloré en damier permet de résoudre toutes les questions du type suivant : en enlevant deux carrés (1×1) d'un rectangle $n \times m$ (n ou m pair), peut-on encore recouvrir ce qui reste du rectangle avec des dominos ?

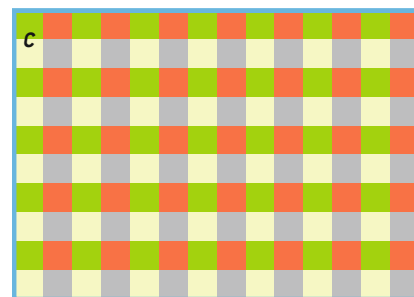


Si les deux carrés enlevés sont de la même couleur, par exemple aux deux coins diagonalement opposés, la réponse est négative : chaque domino recouvrant une case noire et une case blanche, il y a maintenant deux cases de plus d'une des couleurs. Si les deux cases enlevées sont de couleurs différentes, alors le rectangle diminué des deux cases peut être pavé par des dominos : on considère un chemin qui revient à son point de départ et qui passe par toutes les cases (si n ou m est pair, il existe) ; en enlevant deux cases de couleurs différentes, il reste deux bouts de chemin de longueur paire (en vert et en rouge sur la figure b), qu'il est facile de recouvrir par des dominos.

Ces raisonnements par coloriage sont puissants et parfois subtils. Ainsi, comment



prouver que l'on ne peut pas recouvrir exactement un damier 10×14 avec des rectangles 1×4 , bien que 140 soit un multiple de 4 ? Colorions le damier avec quatre couleurs comme sur la figure c (ci-dessous). En



posant verticalement ou horizontalement un rectangle 1×4 sur les cases de ce coloriage, il couvre nécessairement deux cases d'une couleur et deux cases d'une autre couleur. Si on pouvait recouvrir le damier 10×14 avec des dominos 1×4 , le nombre de cases vertes (par exemple) couvertes serait donc pair. C'est impossible, car il y a 35 cases vertes. Le même raisonnement montre qu'on ne recouvrira jamais par des rectangles 1×4 les rectangles 6×6 , 6×10 , 6×14 , 10×10 , 10×14 , et plus généralement les rectangles $(4n + 2) \times (4m + 2)$ qui ont pourtant tous un nombre de cases multiple de 4.

Notons que les raisonnements avec des coloriages ne peuvent pas démontrer toutes les impossibilités de recouvrement : en 1990, John Conway et Jeffrey Lagarias, après avoir étudié soigneusement ce que peuvent donner les arguments de coloriages, ont proposé un problème dont ils ont démontré qu'il est impossible à résoudre par un argument de coloriage.