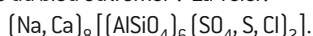


L'idée est donc venue de rechercher la présence d'un tel radical anion trisulfure dans le bleu outremer.

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.

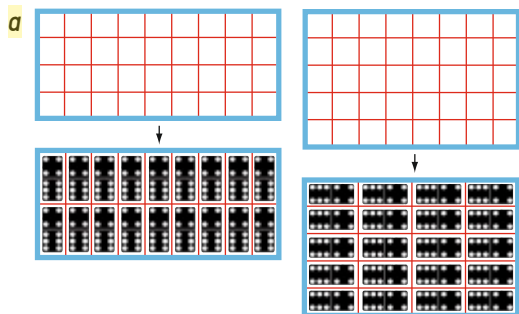
Jean-Paul DELAHAYE

Q uoi 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).

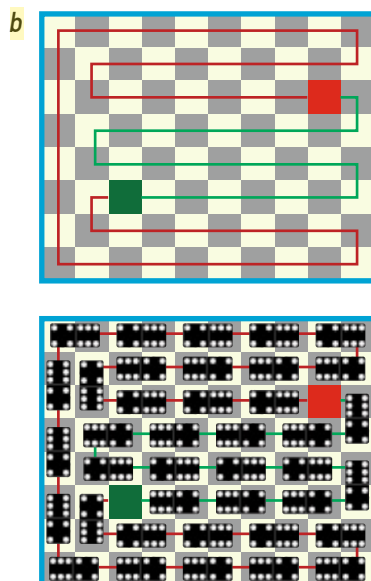
Découpage et coloriages

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 ?

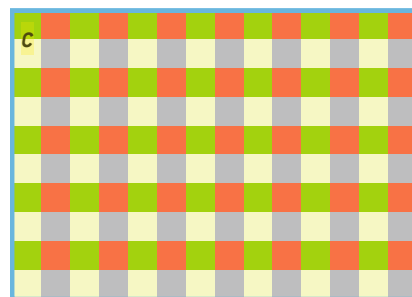


Si les deux carrés enlevés sont de la même couleur, par exemple aux deux coins diagonalement opposés, la réponse est négative : chaque domino recouvrant une case noire et une case blanche, il y a maintenant deux cases de plus d'une des couleurs. Si les deux cases enlevées sont de couleurs différentes, 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.