

## Systèmes chimiques oscillants

---

« Bizareries ou bases chimiques des horloges biologiques ? » C'est en ces termes qu'un ouvrage récent [1] introduit un paragraphe relatif aux réactions chimiques oscillantes.

Mais d'abord, qu'appelle-t-on réaction oscillante ? On désigne sous ce terme une réaction chimique qui se manifeste de façon périodique. Parmi les illustrations les plus spectaculaires figurent les réactions en solution qui engendrent une alternance de la coloration, mais d'autres effets peuvent également être mis en évidence (variations périodiques de potentiels d'électrode, de tension superficielle, etc.) qui, pour être moins frappants, sont tout aussi insolites.

Nous nous proposons de dresser un panorama très succinct de ce type de manifestation, en insistant sur les conditions opératoires des manipulations dans la mesure où elles sont simples à réaliser et ne nécessitent que des moyens limités.

La découverte de ces étranges réactions remonte à 1828.

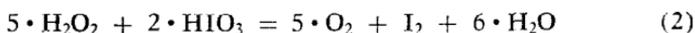
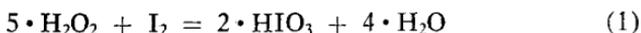
Dès 1916 et 1920, MORGAN puis BRAY décrivaient les évolutions périodiques de divers systèmes. En d'autres temps, de tels phénomènes auraient conduit leurs inventeurs droit au bûcher, mais jusque vers les années 60, ils n'ont été considérés que comme des curiosités. Ce n'est qu'avec la découverte d'oscillations dans des processus biologiques, la publication des mémoires de BELOUSOV et ZHABOTINSKII et le développement de la thermodynamique de processus irréversibles que les réactions oscillantes sont devenues objet d'étude pour le monde scientifique et ont suscité un nombre croissant de publications.

Un grand nombre de systèmes chimiques oscillants est aujourd'hui connu : oscillations en milieu homogène isotherme, oscillations de systèmes hétérogènes, oscillations thermiques, électriques et naturellement biochimiques. Les mémoires relatifs à ces diverses manifestations sont à ce jour si nombreux qu'il paraît impossible (et d'un intérêt limité aux seuls spécialistes) d'en donner une liste complète. Fort heureusement, plusieurs articles de synthèse ont été publiés [2] à [7] où l'on pourra trouver d'excellentes mises au point. Il convient aussi de signaler que le côté spectaculaire des réactions chimiques oscillantes a suscité la publication d'articles de vulgarisation auxquels on pourra éventuellement se reporter [8], [9].

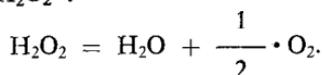
### DE LA CHIMIE DES SOLUTIONS... A LA MAGIE DES COULEURS.

Ce paragraphe va être consacré à des exemples très connus de réactions oscillantes en milieu homogène et isotherme. La réalisation de telles réactions en solution ne nécessite qu'un matériel rudimentaire et peu onéreux (bécher, agitateur magnétique), mais permet d'observer des modifications très nettes de coloration.

A) BRAY et LIEBHAFSKI (1931) ont examiné le rôle oxydant et réducteur du peroxyde d'hydrogène vis-à-vis du système iode-iodate.



Le bilan des réactions (1) et (2) correspond apparemment à la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  :



Après un temps d'induction, le système  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 0,19 M ;  $\text{KIO}_3$  : 0,094 M ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $7 \cdot 10^{-2}$  N à  $9 \cdot 10^{-2}$  N donne lieu à des oscillations dont la période dépend de la concentration en acide sulfurique. Il se stabilise lorsque les vitesses de formation de l'iode et de l'oxygène sont en opposition de phase, et il se manifeste par l'apparition périodique d'une coloration brun-orangé dans la solution. De nombreux chercheurs ont proposé des mécanismes divers; mais ce n'est que 54 ans après la découverte du phénomène que le processus réactionnel a été totalement élucidé [10].

L'addition par BRIGGS et RAUSHER (1973) d'ions  $\text{Mn}^{II}$  ( $6,7 \cdot 10^{-3}$  M) et d'acide malonique ( $5 \cdot 10^{-2}$  M) au système de BRAY-LIEBHAFSKI ( $\text{H}_2\text{O}_2$  : 1,2 M ;  $\text{KIO}_3$  :  $6,7 \cdot 10^{-2}$  M ;  $\text{HClO}_4$  :  $5,3 \cdot 10^{-2}$ ) augmente considérablement l'amplitude du phénomène et réduit la période à quelques secondes.

B) BELOUSOV et ZHABOTINSKII (1959-1964) ont montré que l'oxydation de l'acide citrique par le bromate de potassium en présence d'ions  $\text{Ce}^{III}$  et  $\text{Ce}^{IV}$  donnait lieu à la disparition périodique de la coloration jaune due au cérium (IV).

Bien que proposée relativement tardivement, cette réaction a été parmi les plus étudiées des réactions oscillantes et elle est sans doute à ce jour la mieux connue. Une part de sa popularité provient de ce qu'elle permet d'observer des phénomènes périodiques dans le temps et dans l'espace.

Les nombreux travaux relatifs à la réaction BZ montrent la possibilité de remplacer l'acide citrique par de nombreux acides

organiques (acides malonique, bromomalonique, maléique, ou tout acide  $\beta$ -cétonique  $R - CO - CH_2 - COOH$ ). De même, les couples  $Mn^{III}/Mn^{II}$  ou  $Fe^{III}/Fe^{II}$  peuvent être employés à la place de  $Ce^{IV}/Ce^{III}$ . Une modification a également été suggérée pour changer les colorations, qui sont d'ailleurs influencées par les concentrations des réactifs : il suffit d'introduire un indicateur coloré rédox, la ferroïne [11], dont la couleur dépend du potentiel rédox de la solution. La présence des ions chlorure doit être soigneusement évitée mais celle de  $H_2SO_4$  et de  $BrO_3^-$  semble être indispensable.

Pour observer des oscillations temporelles, on pourra réaliser le mélange suivant [12] que l'on agitera vigoureusement :

$Ce(NH_4)(NO_3)_5$	: $2 \cdot 10^{-3} M$	( $10^{-4}$ à $10^{-2}$ )
$CH_2 - (COOH)_2$	: $0,275 M$	( $1,25 \cdot 10^{-2}$ à $0,5$ )
$KBrO_3$	: $6,25 \cdot 10^{-2} M$	( $3 \cdot 10^{-2}$ à $6,5 \cdot 10^{-2}$ )
$H_2SO_4$	: $1,5 M$	( $0,5$ à $2,5$ )
ferroïne	: $6 \cdot 10^{-4} M$	

(les nombres indiqués entre parenthèses indiquent les gammes de concentrations possibles, exprimées en molarité). On observera alors des oscillations bleu/rouge de période 30 s environ et de temps d'induction 90 s. Les concentrations reportées [12] peuvent être modifiées dans une certaine mesure, mais la période se trouve affectée. Ainsi pour les mélanges (I) et (II), les périodes respectives  $T_I$ ,  $T_{II}$  sont-elles 45 s et 60 s.

	(I)	(II)
$Ce^{IV}$	$5 \cdot 10^{-5} M$	$5 \cdot 10^{-5} M$
$BrO_3^-$	$10^{-2} M$	$10^{-2} M$
Ac. malonique	$3 \cdot 10^{-2} M$	$3 \cdot 10^{-2} M$
$H_2SO_4$	3 N	2 N

D'autres jeux de concentrations ont été signalés dans la littérature de vulgarisation, ainsi que des modifications mineures [8], [9].

Le mélange [12] donné précédemment permet également d'observer des phénomènes périodiques spatiaux, sous forme de bandes de couleurs alternées bleu/rouge, à condition de modifier légèrement le mode opératoire (création de gradients de concentrations et suppression totale de toute agitation). Il convient de mélanger d'abord soigneusement trois des réactifs avec l'indicateur. Lorsque l'opération est réalisée et qu'il n'apparaît plus de mouvement de convection au sein de la solution, on ajoute le dernier réactif (le cérium par exemple) à l'aide d'une pipette et

très doucement. Dans ces conditions, la solution sulfurique plus dense occupe le fond du bécher ; la solution cérique demeure au-dessus et des bandes colorées se développent à l'interface. Ici encore, les concentrations peuvent être modifiées et l'on signale que le mélange  $\text{BrO}_3^-/\text{ac. malonique/cérium}$  dans des concentrations respectives proches de  $7 \cdot 10^{-2} \text{ M}/0,3 \text{ M}/10^{-3} \text{ M}$  donne lieu à des bandes colorées de 0,5 mm.

C) D'autres réactions oscillantes ont été décrites ces dernières années. Citons pour mémoire l'oxydation de pentanedione 2,4 par  $\text{BrO}_3^-$  en présence de manganèse (BOWERS, 1972) ou celle du dithionite  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  en thiosulfate et hydrogénosulfate (MASON, 1965) ou même la décomposition thermique du nitrite d'ammonium qui s'effectue, selon DEGN, avec émission périodique d'azote.

Il semble, et nous y reviendrons, que l'on puisse partiellement expliquer le déroulement des réactions oscillantes en phase homogène en faisant appel à un processus dit « de couplage chimique », qui peut être très grossièrement rappelé comme suit :

L'association de deux réactions chimiques (1) et (2), dont les enthalpies libres  $\Delta G(1)$  et  $\Delta G(2)$  sont de signe contraire, telles qu'une entité  $i$  soit créée au cours d'une réaction et consommée dans l'autre, conduit à une réaction globale dont le  $\Delta G$  [ $\Delta G = \Delta G(1) + \Delta G(2)$ ] peut être négatif. En d'autres termes fort peu scientifiques : l'énergie libérée par une réaction est immédiatement utilisée et permet à une autre réaction de se produire

Il n'est toutefois pas toujours nécessaire de disposer de l'enthalpie libre de réactions irréversibles pour entretenir une réaction chimique oscillante analogue à celles que nous venons de passer en revue. Il a ainsi été établi que l'irradiation UV continue de certaines substances donnait lieu à des phénomènes stationnaires résultant d'une formation et d'une décomposition thermique simultanée (cas du peroxyde de diphenyl 9,10 anthracène, du diméthylantracène, de l'anthracène, etc.).

Par ailleurs, il n'y a pas qu'en phase liquide que l'on puisse observer des réactions chimiques oscillantes. La littérature décrit quelques exemples de telles réactions en phase gazeuse, mais les études sont moins avancées que pour les réactions en solution, ne serait-ce que parce que l'influence des parois peut être prédominante. On peut citer comme exemples des réactions d'oxydation de certains hydrocarbures (propane), de  $\text{H}_2\text{S}$  ou de  $\text{CO}$ , ou la chloration de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Le caractère oscillant de ces réactions, dont le mécanisme est loin d'être élucidé, se manifeste par des variations de la température et, dans le cas de la combustion incomplète d'alcanes à basse température ( $t < 400^\circ \text{C}$ ), par l'apparition périodique d'une coloration bleue dans la flamme.

## DES OSCILLATIONS AUSSI EN MILIEU NON HOMOGENE.

Des exemples très divers ont été soigneusement examinés, sans pour autant que le mécanisme en ait été élucidé. Les oscillations apparaissent lorsque les réactions chimiques sont couplées à des phénomènes physiques, comme la formation d'un film ou la diffusion de réactifs.

Lors de l'oxydation par  $O_2$  du phosphore, la périodicité de la luminescence observée est attribuée au cycle formation/destruction d'une pellicule protectrice d'oxyde. La même explication est avancée pour rendre compte de la décomposition de  $H_2O_2$  par le mercure ; peut-être un processus similaire est-il aussi responsable de l'évolution périodique du dégagement d'hydrogène lors de la dissolution de certains métaux dans HCl.

Une autre réaction, la décomposition de l'acide formique, est également connue depuis fort longtemps (MORGAN, 1916) pour donner lieu à un dégagement gazeux périodique. Deux schémas réactionnels sont thermodynamiquement possibles car les  $\Delta G$  des réactions correspondantes sont faiblement négatifs, et indiquent un léger avantage pour le processus ( $\beta$ ).



Il a été établi récemment qu'un milieu sulfurique favorise exclusivement le processus ( $\alpha$ ), qui est par ailleurs catalysé par des traces de fer ou de nitrate. Un mécanisme a également été proposé pour ( $\alpha$ ) [5] et met en jeu des espèces radicalaires telles que OH ou  $H_2O^+$ .

Des réactions de précipitation peuvent aussi donner lieu à des phénomènes périodiques. L'une d'elles, connue depuis le siècle dernier (LIESEGANG, 1896), peut être réalisée simplement comme suit : l'addition de nitrate d'argent en un point d'une solution non agitée (ou mieux, d'un gel) de chromate de potassium crée un précipité de chromate d'argent qui se développe en cercles concentriques. Des réactions analogues ont été récemment répertoriées et une théorie satisfaisante basée sur la diffusion ionique a été proposée (1974). Très brièvement, on admet que la précipitation est initiée dans une zone de sursaturation. Les ions  $Ag^+$  qui diffusent alors du sein de la solution vers le germe cristallin doivent alors traverser une zone appauvrie en chromate, dans laquelle le produit de solubilité n'est pas atteint, avant de pénétrer dans l'entourage immédiat du cristal, où s'effectue la précipitation. Ce mécanisme, qui met en jeu diffusion et sursaturation, a par ailleurs été proposé par NOYES (1978) pour expliquer certains phénomènes géologiques, comme des bandes de 2 m de large observées dans des roches ignées refroidies à grande profondeur.

### OSCILLATIONS ELECTROCHIMIQUES.

Nous regroupons sous ce terme des réactions intéressant un interface électrode-solution. Il est connu depuis longtemps (FECHNER, 1828) que l'état de surface d'une électrode qui affecte à la fois les propriétés de conductivité et le comportement potentiostatique, est lié avec la possibilité d'observer des oscillations. De très nombreux exemples ont été répertoriés : qu'il s'agisse d'oscillations de l'intensité en régime potentiostatique, ou d'oscillations de la tension en régime ampérostatique. Un cas particulier qui intéresse particulièrement la corrosion, correspond aux oscillations du potentiel d'équilibre ( $i = 0$ ).

Des exemples ont été trouvés pour illustrer pratiquement tous les cas, à savoir des oscillations anodiques ou cathodiques avec des électrodes passivables ou non. Parmi les illustrations classiques, citons l'oxydation du fer dans  $\text{HNO}_3$ , celle de  $\text{H}_2$  sur platine ou la réduction de  $\text{HCrO}_4^-$  sur mercure.

Le processus de diffusion intervient souvent mais de façon inégale dans l'ensemble des mécanismes qui rendent compte des oscillations anodiques et cathodiques ; on a toutefois observé des oscillations en l'absence de toute diffusion. Il semble en outre admis que les oscillations liées à un processus anodique impliquent le cycle formation/destruction d'un film d'oxyde.

Un autre phénomène bien étrange, les « battements du cœur de mercure », procède également de ce type de réaction. Il peut être mis en évidence simplement, en disposant un globule de mercure au voisinage d'une électrode corrodable (un clou placé dans une solution sulfurique de dichromate). Le développement de la corrosion s'accompagne d'une modification de la surface de l'électrode, et ceci entraîne une perturbation de la charge surfacique du globule, et, partant, de sa forme. Il s'ensuit une modification de la conductivité du système, puisque la géométrie n'est pas conservée, et l'on observe un « battement » du globule de mercure.

On peut aussi rattacher à ce groupe le phénomène connu sous le nom d'effet DUPEYRAT-GUASTALLA (1970) qui peut être décrit schématiquement comme suit : si l'on applique une différence de potentiel entre deux phases non miscibles (eau-nitrobenzène) contenant des tensioactifs, on observe que la phase aqueuse devient négative par rapport à la phase organique. Lorsque l'on supprime la tension excitatrice, de sorte que le système revienne à l'équilibre, on constate qu'après quelques minutes, et sous l'effet d'une excitation particulière, l'interface entre en mouvement périodiquement. Ce phénomène est lié aux variations de la tension interfaciale qui sont attribuées au non équilibre de par-

tage des phases en présence. Des expériences complémentaires suggèrent que des réactions électrochimiques à l'interface et des réactions chimiques sont à la base de ce processus de conversion directe d'énergie chimique en énergie mécanique.

### LES OSCILLATIONS ET LA VIE.

Il est trivial de rappeler que les organismes vivants sont très affectés par des agressions de toutes sortes, et qu'ils évoluent continuellement en régime hors d'équilibre. Par ailleurs, les réponses à des stimuli variés ont été reconnues et leurs périodes vont de quelques secondes à une année environ. Ces éléments ont conduit les biologistes à examiner avec une attention de plus en plus soutenue toutes les manifestations rythmiques liées à la vie (horloges circadiennes, activité du système nerveux central, etc.) qui voient leur origine tant dans le domaine génétique que dans celui du métabolisme.

Nous ne donnerons que peu d'exemples des résultats établis depuis les années 60, époque de la découverte du cycle de la glycolyse ou de la biosynthèse de certaines protéines. Le lecteur devra se référer à des ouvrages spécialisés [13], [14].

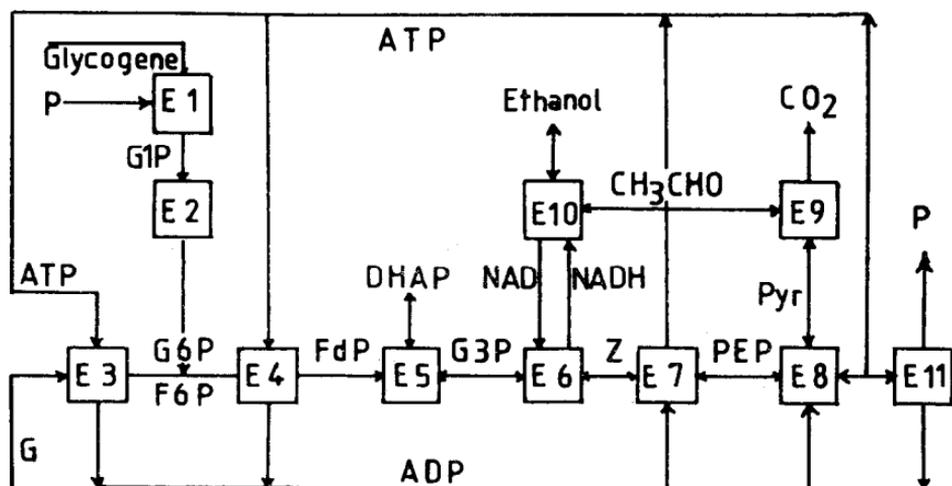
Les réactions métaboliques impliquées dans la glycolyse sont représentées sur le schéma suivant qui, quoique comportant plusieurs boucles imbriquées, ne constitue qu'une première approche de la réalité.

En 1964, CHANCE a montré que la culture anaérobie de cellules de levure engendrait une évolution périodique des concentrations de NAD, ATP, ADP et AMP.

Les phénomènes de photosynthèse qui s'accompagnent de consommation rythmée de  $\text{CO}_2$  et de production périodique de  $\text{O}_2$  selon l'éclairement, sont attribuées aux variations du potentiel de membrane de l'algue *Hydrodictyon Reticulatum*. Il a été montré que la présence de produits particuliers, comme certains antibiotiques, agissait sur la perméabilité des membranes à certains ions et permettait d'observer des évolutions périodiques de divers paramètres (pression, potentiel, résistance électrique,...).

Il est à noter que les résultats acquis sur les membranes ont permis de faire progresser l'étude mécano-chimique de la contraction musculaire.

Enfin, des réactions oscillantes ont été observées au cours de nombreuses synthèses enzymatiques. Par exemple, une culture continue de *E. COLI* présente des variations périodiques de la production de pyruvate.



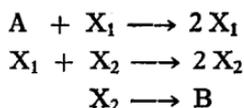
ADP : adénosine 5' diphosphate.	E 1 : phosphorylase.
ATP : adénosine 5' triphosphate.	E 2 : phosphoglucomutase.
DHAP : dihydroxyacétone phosphate.	E 3 : hexokinase.
F6P : fructose 6 phosphate.	E 4 : phosphofructokinase.
FdP : fructose 1,6 diphosphate.	E 5 : aldolase.
G : glucose.	E 6 : glycéraldéhyde 3 phosphate déshydrogénase.
G1P : glucose 1 phosphate.	
G6P : glucose 6 phosphate.	E 7 : phosphoglycérate kinase.
G3P : glycéraldéhyde 3 phosphate.	E 8 : pyruvate kinase.
P : phosphate.	E10 : pyruvate décarboxylase.
PEP : phosphoénol pyruvate.	E11 : alcool déshydrogénase.
Pyr : pyruvate.	E 9 : adénosine 5' triphosphatase.
Z : acide 1,3 diphosphoglycérique.	

### DES LAPINS, DES RENARDS ET L'OREGONATOR.

Il est hors de propos de reporter et de discuter dans le détail tous les mécanismes qui ont été proposés, d'autant que certains sont encore présentés par les spécialistes comme des approximations. Nous nous limiterons à deux exemples, parmi les plus classiques.

Le premier modèle proposé permettant d'obtenir des oscillations entretenues est celui de LOTKA (1920). Il est basé sur les

équations suivantes qui mettent en jeu deux étapes autocatalytiques et supposent un système ouvert (c'est-à-dire que la concentration en A est maintenue constante) :



Ce mécanisme peut aussi être interprété en termes d'évolution de population proies/prédateurs :

Herbe + Lapins  $\longrightarrow$  davantage de Lapins

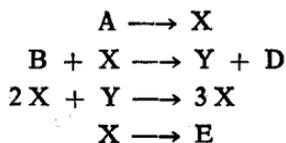
Lapins + Renards  $\longrightarrow$  davantage de Renards

Les Renards  $\longrightarrow$  meurent.

Par la suite, de nombreux autres modèles dérivés ont été proposés qui mettent tous en jeu un système ouvert et comprennent au moins une étape autocatalytique. Ils ont été répertoriés en trois classes :

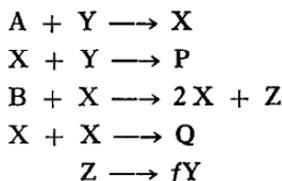
- le nombre d'extrémums est fini ; il est limité par le nombre de constituants du système,
- le nombre d'extrémums est infini et l'amplitude des oscillations est soit décroissante, soit croissante (états stationnaires stables ou instables respectivement),
- le nombre d'extrémums est infini ; l'amplitude et la période des oscillations dépendent des conditions initiales. Le système décrit alors un cycle autour de l'état d'équilibre. Le modèle de LOTKA de 1920 est représentatif de cette classe.

L'analyse mathématique de ces modèles a toutefois montré qu'ils ne pouvaient être retenus. PRIGOGINE a remarqué que les oscillations d'un système chimique étaient possibles à condition que le système soit pris loin de l'état d'équilibre. Les causes des oscillations doivent alors être cherchées dans les intermédiaires réactionnels ou catalyseurs dont les concentrations varient autour d'un régime d'équilibre. Ces résultats ont donné naissance à un grand nombre de schémas réactionnels, dont le « Brusselator » (GLANSORFF, PRIGOGINE, 1971) :



Ce schéma a été critiqué parce que la troisième étape était d'ordre trois par rapport aux concentrations d'espèces intermédiaires transitoires.

FIELD, KÖRÖS et NOYES ont proposé divers modèles dès 1972. L'« Oregonator » (1974) présente cinq étapes et semble être particulièrement bien adapté à la réaction de BELOUSOV-ZHABOTINSKY.



avec  $A \equiv B \equiv \text{BrO}_3^-$ ;  $X \equiv \text{HBrO}_2$ ;  $Y \equiv \text{Br}^-$ ;  $Z \equiv \text{Ce}^{\text{IV}}$ .

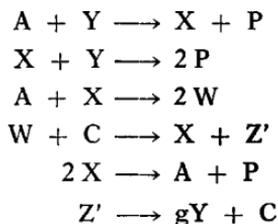
P et Q désignent des produits dont les concentrations n'interviennent pas, parce que l'on suppose toutes les réactions irréversibles;  $f$  symbolise un facteur stoechiométrique. L'emploi de A et B pour désigner un même réactif, l'ion bromate, est lié au caractère général du mécanisme proposé.

Le mécanisme est gouverné par le système d'équations :

$$\begin{aligned} dX/dt &= k_1AY - k_2XY + k_3BX - 2k_4X^2 \\ dY/dt &= -k_1AY - k_2XY + fk_5Z \\ dZ/dt &= k_3BX - k_5Z \end{aligned}$$

qui sont intégrées numériquement sur ordinateur.

Par la suite, un modèle dérivé de l'« Oregonator » a été développé (NOYES, 1980) pour rendre compte de l'existence d'espèces radicalaires.



avec W : radical  $\text{BrO}_2$ ; C : forme réduite du catalyseur  $\text{Ce}(\text{III})$ ; Z' forme oxydée correspondante  $\text{Ce}(\text{IV})$ ; P : un produit bromé dans lequel Br est au degré d'oxydation (I).

## CONCLUSION.

Les exemples qui viennent d'être rappelés recouvrent des domaines extrêmement divers, dans lesquels les phénomènes chimiques oscillants se manifestent avec des degrés variables de complexité qui vont de la simple chaîne de réactions aux réactions biochimiques intéressant la cellule. Par ailleurs, l'étude de ces phénomènes a été abordée d'un grand nombre de points de

vue, selon la technique expérimentale employée ou le choix de l'approche théorique.

Quelques modèles simplifiés ont été avancés pour rendre compte des observations effectuées dans des conditions particulières (réaction de BELOUSOV-ZHABOTINSKY, battements du mercure par exemple), mais il paraît prématuré d'avancer une théorie unitaire de ces phénomènes. Il est cependant probable que les mécanismes actuellement proposés pour des réactions chimiques vont être développés pour tenter de rendre compte des processus biologiques qui ont, après tout, été à l'origine de l'intérêt porté aux phénomènes oscillants.

J.-L. BRISSET,

*(Université P.-et-M.-Curie - Paris).*

---

## REFERENCES

- [1] A.-G. MARSHALL. — « *Biophysical Chemistry* », J. Wiley, New-York (1978).
- [2] G. NICOLIS. — *Adv. Chem. Phys.* 19, 209 (1971).
- [3] G. NICOLIS, J. PORTNOW. — *Chem. Rev.* 73, 365 (1973).
- [4] R.-M. NOYES, R.-J. FIELD. — *Ann. Rev. Phys. Chem.* 25, 95 (1974).
- [5] R.-M. NOYES, R.-J. FIELD. — *Acc. Chem. Res.* 10, 273 (1977) et 10, 214 (1977).
- [6] P. PONCET, M. BRAIZAZ, B. POINTU, J. ROUSSEAU. — *J. Chim. Phys.* 74, 452 (1977).
- [7] U.-F. FRANCK. — *Ang. Chem.* 17, 1 (1978).
- [8] A.-T. WINFREE. — *Scientific American* 230, 107 (1978).
- [9] J. WALKER. — *Pour la Science* 11, 107 (1978).
- [10] K.-R. SHARMA, R.-M. NOYES. — *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 202 (1975).
- [11] La ferroïne ou 1,10 phénanthroline ferreuse est un complexe rouge sous la forme réduite, et bleue sous la forme oxydée. Il peut être préparé en mettant en présence 1 équivalent de sulfate ferreux pour 3 équivalents de 1,10 phénanthroline. La solution aqueuse devient rouge intense. Le complexe est éventuellement précipité par addition de perchlorate.
- [12] J.-F. LEFELHOCZ. — *J. Chem. Ed.* 49, 312 (1972).
- [13] B. CHANCE, B. HESS, J. HIGGINS, K. PYE. — « *Biochemical Oscillations* », Academic, New-York (1973).
- [14] B. HESS, A. BOITEUX. — *Ann. Rev. Biochem.* 40, 237 (1971).
-