



ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΧΡΟΝΟΣ ΚΑΙ ΑΥΤΟΟΡΓΑΝΩΣΗ ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΑΚΡΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.
ΧΗΜΙΚΕΣ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ
BELOUSOV-ZHABOTINSKY.**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΧΑΡΗ ΤΣΑΚΩΝΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΧΑΙΔΩ-ΣΤΕΦΑΝΙΑ ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ

ΑΘΗΝΑ
2017

L' amor che move il sole e l' altre stelle.

Dante Alighieri (Paradiso XXXIII, 145)

Πρόλογος

Η παρακάτω μελέτη -όπως και κάθε ανάλογη θεωρητική σπουδή- διέβη τη δική της οδύσσεια μέχρι την τελική επιλογή του θέματος. Η προλογική αυτή ανασκόπηση και καταγραφή των αιτιών που συνέβαλλαν στη συγκεκριμένη επιλογή οφείλει, εκ προοιμίου, να αποτίνει ευχαριστία σε εκείνον που προσέφερε την αναγκαιότερη εκ των προϋποθέσεων της· τη δυνατότητα ελεύθερης εκλογής οποιουδήποτε θέματος της αρεσκείας μου εντός των γνωστικών πεδίων της Φυσικοχημείας, των Μαθηματικών ή της Φιλοσοφίας- τον κύριο Κυριάκο Μασαβέτα. Ανάλογης στάθμης ευγνωμοσύνη χρωστώ και στην κυρία Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη που παρέλαβε τη σκυτάλη της επίβλεψής μου όταν ο κύριος Μασαβέτας συνταξιοδοτήθηκε.

Σε ό,τι αφορά τα τεχνικότερα κομμάτια της θεματικής περιπλάνησης, αρχική μου (αόριστη) επιθυμία ήταν να καταπιαστώ με τη μελέτη του επιστημονικού κλάδου του Χάους, όπως αυτός βρίσκει εφαρμογή στη Φυσικοχημεία (είτε εντρυφώντας στις εννοιολογικές του προεκτάσεις, είτε μελετώντας τις εφαρμογές του στο πεδίο της χημικής δυναμικής) και να εκτελέσω ένα αντίστοιχο πείραμα. Στην πορεία, καθώς προσέγγισα βιβλιογραφικά το θέμα, αποφάσισα πως, αρχικά, η εκτέλεση πειράματος είναι αποτρεπτικά απαιτητική και, δευτερευόντως, πως το θέμα της Δ.Ε. πρέπει να περιοριστεί δραστικά, εντός των (χρονικών, και όχι μόνο) δυνατοτήτων μου. Κατέληξα στο να οριοθετήσω την εργασία στη μελέτη του εραλδικού της μη-γραμμικής χημικής δυναμικής, την αντίδραση Belousov-Zhabotinsky, την οποία είχα ήδη συναναστραφεί.

Σε ό,τι έχει να κάνει με τον -ενδεχομένως, για κάποιους- αποκλίνων υφολογικό χαρακτήρα της εργασίας, αναφέρω πως η όλη προσπάθεια εμφορείται και από ανησυχίες αισθητικής φύσεως, η δυσκολία κατευνασμού των οποίων είναι ανάλογη των απαιτήσεων του (κάθε) γράφοντος. Άλλωστε η δουλειά αυτή, όπως οποιαδήποτε ανάλογη φύσεως εργασία, αποτελεί -περισσότερο ή λιγότερο- μία πολυεπίπεδη αυτοπροσωπογραφία του γράφοντος.

Ο πρόλογος συντάχτηκε στις 20/7/2017, μετά την παρουσίαση της εργασίας (που έγινε στις 30/6/2017).

Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας Περιεχομένων	3
Περίληψη	5
Abstract	6
Εισαγωγή	7
Κεφάλαιο I: Ο Νέος Διάλογος του Ανθρώπου με τη Φύση	8
1. Η άχρονη χροιά επιστήμης και φιλοσοφίας	8
1.1. Η επιστημονική σκέψη	8
1.2. Η φιλοσοφική σκέψη	12
1.3. Η θέση της Δ.Ε.	13
2. Το 2 ^ο θερμοδυναμικό αξίωμα	14
2.1. Η θεμελίωση	14
2.2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά	16
3. Η εντροπία	18
3.1. Υπολογιστική σκοπιά	18
3.2. Εννοιολογικές προεκτάσεις	20
4. Μία καινοφανής προσέγγιση	23
4.1. Αναντιστρεπτότητα-χρόνος	24
4.2. Χαρακτηριστικά της νέας δυναμικής περιγραφής	25
Κεφάλαιο II: Στάσιμες Καταστάσεις	30
1. Η κατάσταση ισορροπίας	30
2. Συστήματα εκτός ισορροπίας-η γραμμική περιοχή	32
2.1. Σχέσεις αμοιβαιότητας του Onsager	34
2.2. Θεώρημα Curie-Prigogine	35
2.3. Θεώρημα ελάχιστης παραγωγής εντροπίας-γενικές παρατηρήσεις για τη γραμμική περιοχή	36
Κεφάλαιο III: Συστήματα Μακριά από την Ισορροπία	39
1. Σημεία διακλάδωσης	41
2. Χημικές ταλαντώσεις	48
2.1. Η αντίδραση Belousov-Zhabotinsky (BZ)	50
2.1.1. Ιστορική πορεία	50
2.1.2. Στοιχεία της αντίδρασης	51
2.2. Απαιτήσεις για την εμφάνιση χημικών ταλαντώσεων	53
2.3. 2 ^ο θερμοδυναμικό αξίωμα και χημικές ταλαντώσεις-η αμφισβήτηση	54
2.4. Ένας μηχανισμός της αντίδρασης-FKN	57
2.5. Oregonator	61
2.6. Η σημασία των CSTR αντιδραστήρων για την παρατήρηση των φαινομένων μακριά από την ισορροπία	65
3. Λοιπές περιπτώσεις	67
3.1. Χωρική οργάνωση	67
3.2. Απεριοδικές ταλαντώσεις-ντετερμινιστικό χάος	69
Επίλογος	Error! Bookmark not defined.
Βιβλιογραφία	75

Περίληψη

Η Δ.Ε. χωρίζεται σε τρία κεφάλαια. Στο πρώτο εξ αυτών, εξιστορούμε το πώς αντιμετωπίζουν τις έννοιες του χρόνου και της αναντιστρεψιμότητας οι επιφανέστεροι αντιπρόσωποι των Φυσικών Επιστημών (με ιδιαίτερη μνεία στη Νευτώνεια Δυναμική και αναφορές στη Θερμοδυναμική, την Κβαντομηχανική και τη Σχετικιστική Φυσική) και της φιλοσοφικής σκέψης. Στη συνέχεια, αναφέρονται προεκτάσεις του 2^ο θερμοδυναμικού αξιώματος και της εντροπίας που διαφοροποίησαν τον επιστημονικό τρόπο σκέψης, καταδεικνύοντας το πώς ανοιχτά συστήματα, μακριά από την ισορροπία, δύνανται να οργανωθούν. Το συμπέρασμα είναι πως η παραδοσιακή μελέτη της Θερμοδυναμικής δεν αφήνει χώρο για διακυμάνσεις, περιπλοκότητα και αυτοοργάνωση. Σκοπός μας είναι να δείξουμε πως, αντίθετα με την -προσιτή διαισθητικά- άποψη, σε συνθήκες μακριά από την ισορροπία, τα συστήματα ενδέχεται να παρουσιάζουν περίπλοκες, εξαιρετικά οργανωμένες δομές, που διατηρούνται μέσω της αλληλεπίδρασής τους με το περιβάλλον. Υπό το φως αυτών των νέων ιδεών, περιγράφουμε την αναγκαία επαναδιατύπωση των νόμων που καλούνται να περιγράψουν τη δυναμική συμπεριφορά των μη-ολοκληρώσιμων συστημάτων.

Για τις ανάγκες της παρουσίασης, ο όρος-γένους «σύστημα» ταξινομείται (με κριτήριο την απόστασή του από την κατάσταση ισορροπίας) σε τρία διακεκριμένα είδη. Συστήματα σε κατάσταση ισορροπίας, συστήματα κοντά στην ισορροπία και συστήματα μακριά από την ισορροπία. Οι δύο πρώτες περιοχές εμπίπτουν στη γενική κατηγορία μελέτης των στάσιμων καταστάσεων και είναι το θέμα του δεύτερου κατά σειρά κεφαλαίου, όπου περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά της καθεμίας. Τελικό πόρισμα είναι πως, λόγω της ύπαρξης καθολικών εξελικτικών κριτηρίων και για τις δύο αυτές περιοχές, το σύστημα δεν μπορεί να εμφανίσει καμία εκ των πιθανών δομών αυτοοργάνωσης.

Το τελευταίο κεφάλαιο καταπιάνεται με την τρίτη κατηγορία, τα συστήματα μακριά από την ισορροπία. Είναι η μόνη από τις τρεις περιοχές που επιτρέπει αυτοοργάνωση των συστημάτων. Αναλύονται, αρχικά, τα κεντρικά σημεία της θεωρίας των διακλαδώσεων, που αποτελεί κύριο ερμηνευτικό εργαλείο της συμπεριφοράς των συστημάτων μακριά από την ισορροπία. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι χημικές ταλαντώσεις σε ομοιογενή συστήματα και οι κυριότεροι σταθμοί στη μέχρι τώρα πορεία τους. Φτάνοντας στο κεντρικό θέμα της Δ.Ε., την αντίδραση BZ, παρατίθενται τα ιστορικά και τεχνικά κομμάτια της αντίδρασης, ενώ μελετώνται οι απαιτήσεις για την εμφάνιση χημικών ταλαντώσεων. Όταν πρωτοεισήχθησαν, η εγκυρότητα των χημικών ταλαντώσεων αμφισβητήθηκε. Σκοπός της επόμενης παραγράφου είναι να εξηγήσει γιατί οι χημικές ταλαντώσεις δεν παραβιάζουν το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Ακολούθως, περιγράφεται ένας μηχανισμός της αντίδρασης BZ, γνωστός ως FKN, καθώς και ένα μοντέλο-σκελετός αυτού, ο Oregonator. Η επόμενη παράγραφος εξηγεί την κεφαλαιώδη σημασία που είχαν οι CSTR στην ανάπτυξη και μελέτη των χημικών ταλαντώσεων, αλλά και εν γένει των μη-γραμμικών φαινομένων. Τέλος, γίνεται απλή αναφορά στις χαρακτηριστικότερες εκ των υπολοίπων δομών έκλυσης, ενώ στον επίλογο καταγράφονται τομείς στους οποίους η μη-γραμμική δυναμική αναμένεται να διαδραματίσει σημαίνοντα ρόλο.

Abstract

The thesis is divided into three chapters. In the first of them, we recount how time and irreversibility are treated from the most notable representatives of Natural Sciences (with special allusion to Newtonian Dynamics and references to Thermodynamics, Quantum Mechanics and Relativity) and philosophy. Following, we cite some extensions of 2nd thermodynamic principle and entropy, which amended the scientific thought by illustrating how open systems, far-from-equilibrium, organize themselves. The inference we draw is that traditional Thermodynamics do not allow any room for fluctuations, complexity and self-organization. Our purpose is to indicate that, unlike the -intuitively plausible- view, in conditions far from equilibrium, systems may exhibit complex, highly organized structures, which are maintained through their interaction with the environment. Under the light of these new ideas, we describe the necessary restatement of the laws describing the dynamic behavior of non-integrable systems.

For presentation needs, the generic term “system” is classified (using as taxonomic criterion its distance from equilibrium) in three discreet regions. Equilibrium systems, systems close-to-equilibrium and systems far-from-equilibrium. The first two regions belong to the general category of steady states and are the subject of the second chapter, where the main characteristics of each is being described. The general conclusion (of this chapter) is that due to the existence of universal evolutionary criteria on both of these regions, systems cannot exhibit any of the possible self-organized structures.

The last chapter is devoted to the third category; systems-far-from-equilibrium. This is the only out of the three regions, which allows self-organization. Firstly, the central points of theory of bifurcations are treated. Theory of bifurcations is an important explanatory tool of the behavior of systems far-from-equilibrium. Afterwards, chemical oscillations in homogeneous systems are being described, alongside the main landmarks in their development up to now. Arriving at the gist of the thesis, Belousov-Zhabotinsky reaction, we mention its historic and technical parts, while investigating the necessary conditions for chemical oscillations to appear. When they were introduced, chemical oscillations met with scepticism. The next paragraph aims to explain why chemical oscillations do not violate the 2nd thermodynamic principle. Following, a mechanism of the reaction, known as FKN, is described, alongside a simplifying model of it, Oregonator. The next paragraph explains the consequential importance of CSTR for the development and further investigation of chemical oscillations and non-linear phenomena in general. After all, we bear mention to the most characteristic of the remaining dissipative structures, while in the epilogue we cite some fields that non-linear dynamics is about to play an influential role.

Εισαγωγή

Η παρούσα Δ.Ε. είναι θεωρητική και δεν περιλαμβάνει την εκτέλεση πειράματος. Αφουγκραζόμενοι τη θέση του Umberto Eco¹ πως *όσο περιορίζουμε το πεδίο τόσο καλύτερα και με μεγαλύτερη ασφάλεια δουλεύουμε*, οριοθετείται στην μελέτη μίας αντίδρασης, που επονομάστηκε Belousov-Zhabotinsky (BZ). Συγκεκριμένα, μελετώνται οι ταλαντώσεις που υφίστανται οι συγκεντρώσεις κάποιων ενδιάμεσων χημικών ειδών κατά την πορεία της αντίδρασης αυτής.

Το πανοραμικό πλαίσιο που στοιχειοθετείται ως γνωσιοθεωρητικό φόντο της όλης ανάλυσης είναι οι επιστημονικές τάσεις ως προς την πραγμάτευση εννοιών όπως χρόνος, αυτοοργάνωση, εντροπία, 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα κ.ά. καθώς και οι ποικίλες αναγνώσεις τους. Η πραγμάτευση επιμέρους κομματιών (ισορροπία, στάσιμες καταστάσεις κ.λπ.) είναι συνειδητά ελλειπτική, θίγοντας κατά το δοκούν κάποιες μόνον πτυχές τους.

Όσον αφορά την επιστημολογική της θέση, η παρούσα εργασία, συντασσόμενη με τις ιδέες που ενέπνευσαν τους πιονιέρους των θεμάτων που πραγματεύεται, ανθίστανται εμπράκτως στη -διαχρονικά- αναγωγιστική πορεία της επιστήμης της Θερμοδυναμικής (και όχι μόνο) κατά την οποία ο συνεχής κατακερματισμός των προβλημάτων σε ολοένα και μικρότερα, οδηγεί αναπόδραστα στην απώλεια της συνολικής εικόνας του κόσμου, καθιστώντας την επιστημονική σπουδή ασυμβίβαστη με έννοιες που κανοναρχούν την βιωμένη ανθρώπινη πραγματικότητα.

Η παραδοσιακή προσέγγιση της Θερμοδυναμικής συνίσταται στην ενδελεχή μελέτη των καταστάσεων ισορροπίας απομονωμένων συστημάτων, περιχαρακωμένη στα ασφυχτικά πλαίσια ενός κόσμου όπου δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος. Μία ανάλυση εγγενώς αποξενωμένη από ένα σύμπαν όπου ο άνθρωπος αποτελεί μέρος του.

Στο παρόν πόνημα θα κινηθούμε στην κατεύθυνση της επανατοποθέτησης των διαρρηγμένων κομματιών του παζλ του φυσικού κόσμου, μετερχόμενοι κάποιες από τις σημαντικότερες κατακτήσεις της επιστήμης του προηγούμενου αιώνα. Όπου αυτό είναι δυνατό, θα προσπαθήσουμε να φωτίσουμε τις πλευρές κάθε γνώσης που εγγίζουν στα ενδιαφέροντα του Χημικού Μηχανικού.

Κεφάλαιο I: Ο Νέος Διάλογος του Ανθρώπου με τη Φύση*

(..) *We want to know who we are. To know who we are, we have to know who we used to be.*

Andrzej Wajda^{xvi} (1926-2016)

The universe is, therefore, one, infinite, immobile. . . .It does not move itself locally. . . .It does not generate itself. . . .It is not corruptible. . . .It is not alterable. . . .

Giordano Bruno² (1548-1600)

Ο χρόνος είναι κεντρική έννοια όλης της εργασίας. Στο πρώτο αυτό κεφάλαιο, ακολουθώντας κατά κύριο λόγο τη σκέψη του Ilya Prigogine, θίγεται επιδερμικά το πώς πραγματεύονται τη φύση του χρόνου τόσο η παραδοσιακή φιλοσοφία όσο και οι (σύγχρονες και μη) Φυσικές Επιστήμες, σε αντιδιαστολή με την επιστήμη της Θερμοδυναμικής και της χαοτικής δυναμικής.

Μία έννοια εγγενώς συνδεδεμένη με αυτήν του χρόνου, είναι η αναντιστρεπτότητα. Κάθε αναντίστρεπτη διεργασία καταργεί πάραυτα τη χρονική συμμετρία και οι δομές αυτοοργάνωσης που θα παρουσιαστούν πραγματώνονται μέσω αναντίστρεπτων διεργασιών. Η έννοια της αναντιστρεπτότητας επιχειρήθηκε ποικιλοτρόπως να εξοστρακιστεί από την επιστημονική σπουδή. Η πορεία της έννοιας καθώς και η χρήση της στην οικεία μελέτη μελετώνται σε αυτό το κεφάλαιο.

Η εντροπία και το 2^ο το θερμοδυναμικό αξίωμα είναι τα θεμέλια της Θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας (non-equilibrium Thermodynamics), του επιστημονικού κλάδου που αποτελεί το θεωρητικό κάδρο της μετέπειτα ανάλυσης. Οι προεκτάσεις και τα εννοιολογικά χαρακτηριστικά της εντροπίας και του δεύτερου νόμου, που χρειάζονται στην παρουσίασή μας, θίγονται στις παραγράφους I.2. και I.3.

Τέλος, η νέα προσέγγιση που είναι τοποθετημένη μέσα και όχι έξω από τον χρόνο, και στην οποία εγκολπώνονται η αναντιστρεψιμότητα και η ανισορροπία, απαιτεί νέες τοπολογικές περιγραφές. Τα ποιοτικά της μόνο χαρακτηριστικά καταγράφονται στην παράγραφο I.4., δίνοντας παράλληλα το στίγμα της επικείμενης προσπάθειάς μας στην εργασία.

1. Η άχρονη χροιά επιστήμης και φιλοσοφίας

1.1. Η επιστημονική σκέψη

Κατά τον Thomas Kuhn³, η εικόνα των βημάτων που ακολουθεί η επιστημονική εξέλιξη στην πορεία των χρόνων αποδίδεται σχηματικά ως το ατέρμων

* Το τίτλος του κεφαλαίου είναι εμπνευσμένος από τον υπότιτλο του βιβλίου: Ilya Prigogine και Isabelle Stengers (1988): “Order Out Of Chaos. Man’ s New Dialogue With Nature”, Flamingo, βλ. σχολιασμένη βιβλιογραφία.

κύκλο: κανονική επιστήμη → κρίση → επιστημονική επανάσταση → νέα κανονική επιστήμη → νέα κρίση κ.ο.κ. Υπό αυτούς τους όρους, η Κλασική Φυσική όπως εκείνη θεμελιώθηκε, κατά κύριο λόγο*, από το εμβληματικό έργο του Isaac Newton, εισήλθε σε κατάσταση κρίσης το 1811 όταν ο βαρόνος Jean-Joseph Fourier κέρδισε το βραβείο της Γαλλικής Ακαδημίας των Επιστημών για τη μαθηματική περιγραφή της διάδοσης της θερμότητας στα στερεά⁴. Το σοκαριστικά λιτό συμπέρασμα του Fourier ήταν πως η ροή της θερμότητας είναι ανάλογη της βαθμίδας της θερμοκρασίας. Ήταν η πρώτη -αυστηρά μαθηματικοποιημένη- περιγραφή μιας αναντίστρεπτης διεργασίας. Όπως και κάθε άλλη αναντίστρεπτη διεργασία, εισηγούνταν ρητά μια χρονική ασυμμετρία (υπό την έννοια ότι το σύστημα κινείται προς συγκεκριμένη χρονική κατεύθυνση), καθώς η θερμότητα βαίνει από τη θερμότερη στη ψυχρότερη περιοχή και πως η διεργασία αυτή δεν έχει την αυθόρμητη τάση για παλινόρθωση της προτέρας κατάστασης (όπως έχει, για παράδειγμα, το ιδανικό, ταλαντούμενο εκκρεμές του οποίου η κατάσταση δεν «ταυτοποιείται» χρονικά). Για να εκτιμηθεί η σημασία της πρότασης του Fourier (και κυρίως των πολυσήμαντων προεκτάσεών της) απαιτείται μια σύντομη ιστορική ανασκόπηση της φιλοσοφικοεπιστημονικής αντίληψης του κόσμου μέχρι, αλλά και από, τότε.

Ιχνηλατώντας λοιπόν την πορεία της (κατά Κουν) «κανονικής επιστήμης» της εποχής, ο σημαντικότερος σταθμός οφείλει να είναι στα 1686, όταν ο Isaac Newton παρουσίασε ίσως το επιδραστικότερο επιστημονικό κείμενο όλων των εποχών, την τριλογία του *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica* (σε ελεύθερη μετάφραση: Μαθηματικές Αρχές της Φυσικής Φιλοσοφίας), με το οποίο θεμελιώσε τους σημαντικότερους νόμους του σύμπαντος. Η Νευτώνεια Φυσική καθιερώθηκε για τους μετέπειτα αιώνες ως η απόλυτη έκφραση της αντικειμενικής γνώσης.

Αναλύοντας τη -σε φιλοσοφική ορολογία- μεταφυσική της νευτώνειας σκέψης προκύπτει συμπυκνωμένη η στάση της επιστήμης απέναντι σε ζητήματα όπως αυτό της κατεύθυνσης του χρόνου, της ισορροπίας και της αντιστρεπτότητας. Ο κόσμος του Newton ήταν καθολικά ομοιόμορφος, ατέρμων και μηχανοποιημένος, στα πρότυπα της άχρονης κίνησης των πλανητών· δεν «αμαυρώνεται» από τυχαιότητες, αναντιστρεψιμότητα και διακυμάνσεις. Κυβερνάται από οικουμενικούς νόμους, και σαν μια καλοκουρδισμένη μηχανή, αν γνωρίζουμε το σύνολο των παραμέτρων της, τότε δυνάμεθα να προσδιορίσουμε επακριβώς τόσο το παρελθόν όσο και το μέλλον της.

Ένα συμβάν για τις εξισώσεις κίνησης του Newton δεν ανήκει στο παρελθόν, το παρόν ή το μέλλον, καθώς παρέχουν τη δυνατότητα χρονικής αντιστροφής $t \rightarrow -t$. Δεν μπορούμε να αναγνωρίσουμε χρονική διαδοχή ανάμεσα σε δύο συμβάντα που αφορούν το ίδιο σώμα. Για τον υπολογισμό της θέσης και της ταχύτητας, σύμφωνα με την Νευτώνεια Δυναμική, ξεκινάμε προσδιορίζοντας ένα σύνολο αρχικών συνθηκών για τα συμμετέχοντα μέρη (άτομα, σώματα κ.λπ.). Τα μέρη αυτά ακολουθούν -μονοσήμαντα καθορισμένες και καθολικά αντιστρέψιμες- τροχιές, άρα η θέση τους μπορεί να εντοπιστεί σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή πίσω στο χρόνο ή μπροστά στο μέλλον. Στο πλαίσιο αυτής της ανάλυσης περιγράφονται -ή προσεγγίζονται κατ' εικόνα- αρμονικές κινήσεις με ίση πιθανότητα το σώμα να βρεθεί σε οποιοδήποτε σημείο της τροχιάς του.

* Με τον όρο Κλασική Φυσική εκτός από τους νόμους του Νεύτωνα για την βαρύτητα, την δύναμη και την κίνηση νοούνται συνήθως και οι εξισώσεις του Maxwell στο πεδίο του ηλεκτρομαγνητισμού. Εδώ ενδιαφερόμαστε μόνο για την «νευτώνεια ματιά» σαν ολιστική προσέγγιση του σύμπαντος και με αυτήν την έννοια παραθέτουμε τον εν λόγω όρο.

Το κύρος της νευτώνειας σκέψης, που ήταν ανάλογο του -δικαιολογημένου- θαυμασμού για το μεγαλείο των επιτευγμάτων της, διαμόρφωσε σύμπαση την επιστημονική ιδεολογία, η οποία για τρεις περίπου αιώνες κινούνταν αυστηρά στα όρια που εκείνη έθεσε. Αν όμως ακολουθήσουμε οπισθοβατικά το νήμα που συνδέει τη νευτώνεια θέαση του σύμπαντος με την οπτική του Αριστοτέλη που [βασίζόμενη στη διχοτόμηση μεταξύ υποσελήνιας (γήινης) και ουράνιας περιοχής] καθιέρωσε ως ιδανικό της επιστημονικής αναζήτησης την τελειότητα που χαρακτήριζε την κίνηση των ουράνιων σφαιρών, αντιλαμβανόμαστε πως η ιστορία της δυτικής σκέψης διέπεται από ανάλογα ιδανικά. Αργότερα, η χριστιανική σκέψη του Μεσαίωνα, βασισμένη στην ερμηνεία του Αριστοτέλη, καθιέρωσε την εικόνα ενός πεπερασμένου, κλειστού και ιεραρχημένου σύμπαντος, με τη Γη στο κέντρο του και γύρω της, κινούμενοι σε ομόκεντρες, κυκλικές τροχιές, οι υπόλοιποι πλανήτες¹.

Η έννοια όμως που συμπυκνώνει την ιδεολογία της επιστήμης από τον Galileo (και ιδίως από τον Newton) και ύστερα και δίνει την, κατά την γνώμη μας, εναργέστερη περιγραφή της, είναι ο διαβόητος δαίμονας του Laplace. Παραθέτουμε τα λόγια του ίδιου του Γάλλου επιστήμονα από το έργο του *Essai philosophique sur les probabilités: We ought. . . to regard the present state of the universe as the effect of its anterior state and as the cause of the one which is to follow. Assume . . . an intelligence which could know all the forces by which nature is animate, and the states at an instant of all the objects that compose it; . . . for [this intelligence], nothing could be uncertain; and the future, as the past, would be present to its eyes*⁵.

Δεν μπορούμε, λοιπόν, να προβλέψουμε επ' ακριβώς το μέλλον του σύμπαντος λόγω της εγγενούς αδυναμίας μας να καθορίσουμε όλες τις παραμέτρους του· όχι λόγω τυχαιότητας, διακυμάνσεων ή άλλων περιορισμών. Αν όμως είχαμε τις υπερφυσικές δυνάμεις ενός παντογνώστη δαίμονα, η πρόβλεψη τού, μονοσήμαντα καθορισμένου, μέλλοντος θα ήταν απολύτως εφικτή. Το πρόβλημα έγκειται αποκλειστικά στις πεπερασμένες παρατηρησιακές μας δυνατότητες. Η λογική του δαίμονα του Laplace αποτέλεσε *primo motore* της έννοιας του ντετερμινισμού που, όπως θα αναφερθεί στην επόμενη παράγραφο, επηρέασε και την φιλοσοφική σκέψη.

Το δόγμα που εισηγήθηκε ο Laplace, και εξελίχθηκε σε θέσφατο για την επιστημονική σκέψη από τότε, είναι συνυφασμένο με την επικρατήσασα αντίληψη για τη φύση του χρόνου. Ο ιδανικός κόσμος του σύμπαντος δεν είχε αρχή και τέλος και η επιστήμη θα έφτανε ολοένα και εγγύτερα στην κατανόησή του, όσο προσέγγιζε τις δικές του άχρονες νόρμες. Η διαφοροποίηση που αντιλαμβάνεται ο άνθρωπος ως μονοκατευθυνόμενη διαδοχή χρονικών στιγμών, πρέπει να αντιμετωπιστεί ως απόρροια της δικής του ατελούς φύσης και να εξοστρακιστεί από την επιστημονική αναζήτηση της αλήθειας.

Κάπως έτσι, η έννοια του αναντίστρεπτου χρόνου της ανθρώπινης εμπειρίας υποβιβάστηκε στο επίπεδο της Φαινομενολογίας, υπό τη λογική ότι ο άνθρωπος είναι υπεύθυνος για την φενακισμένη διαφοροποίηση παρελθόντος και μέλλοντος, μέσω των διαφοροποιήσεων-ατελειών που εκείνος εισάγει στην περιγραφή του άφθαρτου φυσικού κόσμου. Οι βασικές θέσεις της Κλασικής Επιστήμης είναι πως, τηρούμενων των αναλογιών, ο κόσμος είναι απλός και κυβερνάται από χρονικά αντιστρέψιμους, προαιώνιους φυσικούς νόμους. Στο πλαίσιο αυτό, για την πλειοψηφία των επιστημόνων που θεμελίωσαν την κλασική σκέψη -αλλά και για μεταγενέστερους, όπως ο Einstein- η επιστημονική προσπάθεια συνοψιζόταν στην υπέρβαση του αντιλαμβανόμενου κόσμου και στην κατάκτηση του αιώνιου σύμπαντος της υπέρτατης λογικής⁶. Ο Ilya Prigogine, στο έργο του οποίου χρωστάει πολλά η παρούσα εργασία, επαναλαμβάνει με παράπονο στα βιβλία του τη γνωστή φράση-θέση του Einstein «time is an illusion»^{7,8}.

Τηρώντας χρονική σειρά στον σχολιασμό των θέσεων κάποιων επιστημών, φτάνουμε στον 19^ο αιώνα και τη Θερμοδυναμική. Όπως ήδη αναφέρθηκε, η Θερμοδυναμική, απόγονος της επιστήμης της θερμότητας (όπως πρωτοεισήχθη από τον Fourier) κλόνισε τα άχρονα θεμέλια του νευτώνειου κόσμου. Η έννοια της εντροπίας και το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα που θα εξεταστούν σε επόμενα κεφάλαια, επέβαλλαν ένα «χρονικό βέλος» εισάγοντας τις έννοιες της αναντιστρεπτότητας και της ανισοροπίας ως αναπόσπαστο κομμάτι κάθε διεργασίας (έστω και αν αυτές, με χρήση παραδοχών, συχνά εξαλείφονται). Η διαπίστωση όμως που οφείλει να γίνει στο εισαγωγικό πλαίσιο αυτού του κεφαλαίου (και θα αναπτυχθεί διεξοδικότερα παρακάτω) είναι πως τόσο η Θερμοδυναμική όσο και η, συγγενική με αυτή, επιστήμη της Φυσικοχημείας, για ενάμιση και πλέον αιώνα μετά τη γέννησή τους, περιόρισαν τη μελέτη τους σε καταστάσεις ισοροπίας και αντιστρεπτές μεταβολές, αντιμετωπίζοντας την αναντιστρεπτότητα ως παροδική απόκλιση και, συνολικά, ως άγονο επιστημονικό πεδίο⁹.

Φτάνοντας στην επιστημονική σκέψη του 20^{ου} αιώνα, ξεχωριστή μνεία οφείλει να γίνει και στις δύο μεγάλες επαναστάσεις που δημιούργησαν τη Φυσική των καιρών μας, την Κβαντομηχανική και τη Σχετικότητα. Σε αδρές γραμμές, οι νόμοι της Κβαντομηχανικής αντικατέστησαν αυτούς της Κλασικής Μηχανικής στο μικροσκοπικό επίπεδο, ενώ σε αστρονομικά μεγέθη και ταχύτητες, η Σχετικιστική εκθρόνισε τη Νευτώνεια Φυσική. Παρ' όλα αυτά, θα δούμε πως και οι δύο αυτοί κλάδοι οφείλουν να αντιμετωπίζονται ως «κλασικότροπης νοοτροπίας» καθώς και σε αυτούς ακόμη ο χρόνος έχει συμμετρικό ρόλο¹⁰.

Ξεκινώντας από την Κβαντομηχανική, είναι αλήθεια ότι δεν μεταχειρίζεται πλέον τροχιές (φύσει αντιστρέψιμες κατασκευές) όπως η Κλασική Φυσική, αλλά κυματοσυναρτήσεις, εισάγοντας έτσι στατιστικές τεχνικές στον πυρήνα της Φυσικής. Όμως η βασική της εξίσωση, η εξίσωση του Schrödinger, είναι και πάλι ντετερμινιστική και χρονικά αντιστρέψιμη¹¹. Εφόσον δοθούν οι κατάλληλες αρχικές συνθήκες, μπορούμε με ακρίβεια να καθορίσουμε το παρελθόν και να προβλέψουμε το μέλλον. Σαν χρήσιμη αναφορά, κατατίθεται και το λεγόμενο «παράδοξο της Κβαντομηχανικής». Για την πιθανολογική ερμηνεία της κυματοσυνάρτησης (δηλαδή την εύρεση του ύψους πιθανότητας), η ορθόδοξη θεμελίωση της Κβαντομηχανικής χρειάζεται την εισαγωγή ενός «παρατηρητή». Μέσω των μετρήσεών του ο «παρατηρητής», που χρησιμοποιεί την κυματοσυνάρτηση για να υπολογίσει την πιθανότητα των διαθέσιμων επιλογών, θα εισάγει την αναντιστρεψιμότητα, αίροντας τη χρονική συμμετρία (καθώς κάθε μέτρηση συνεπάγεται αναντιστρεψιμότητα). Έτσι, ο άνθρωπος (ή η πειραματική μέτρηση, εν προκειμένω) κομίζει υποκειμενικά* στοιχεία στην κατανόηση του ιδανικού κόσμου†. Περαιτέρω ανάλυση των εννοιολογικών σκοπέλων της Κβαντομηχανικής και της προσπάθειας αποφυγής τους μπορεί να βρεθεί στη βιβλιογραφία^{12,13}.

Σε ό,τι αφορά την Ειδική και Γενική Σχετικότητα, βασίστηκαν επίσης σε ένα άχρονο, στατικό μοντέλο του κόσμου, σύμφωνα με τα ιδανικά του ίδιου του Einstein. Για τη Γενική Σχετικότητα οι νόμοι του σύμπαντος υπαγορεύουν αρμονία και συνοχή

* Η υποκειμενική αυτή χροιά της Κβαντομηχανικής είναι και ο λόγος που ο Einstein ποτέ του δεν πίστεψε σε αυτήν.

† Μια αντίστοιχη (αλλά με σκοπό την κοσμολογική ερμηνεία του σύμπαντος και όχι σε κβαντομηχανικό πλαίσιο) ad hoc πρόταση, με την οποία «επιρρίπτει» την ευθύνη για την αναντιστρεψιμότητα στον άνθρωπο, εισηγείται και ο Hawking [Stephen Hawking (2000): «Το Χρονικό του Χρόνου», Εκδόσεις Κάτοπτρο], καταφεύγοντας στην επίκληση της Ανθρωπικής Αρχής (Anthropic Principle) για την ολοκληρωμένη περιγραφή του κόσμου.

σε όλα τα κομμάτια του. Η Ειδική Σχετικότητα που, αν και έθεσε σε νέο πλαίσιο τη μελέτη της κίνησης των σωμάτων (με την εισαγωγή της μέγιστης δυνατής ταχύτητας του σύμπαντος, της ταχύτητας του φωτός c , και την ανεξαρτησία αυτής από το σύστημα αναφοράς), μεταχειρίζεται το χρόνο ως αντιστρέψιμη ποσότητα καθώς οι εξισώσεις της επιδέχονται χρονική αντιστροφή. Για τον ίδιο τον Einstein η επιστήμη ήταν ένα μέσο ώστε να υπερβούμε τον αντιλαμβανόμενο κόσμο και να κατανοήσουμε το προαιώνιο σύμπαν της υπέρτατης λογικής (τον κόσμο όπως τον φαντάστηκε ο Baruch Spinoza^{14,15}, το φιλοσοφικό ίνδαλμα του ίδιου του Einstein¹⁶).

Με βάση λοιπόν την καθεστηκυία αντίληψη που υπαγορεύουν οι νόμοι της Κλασικής Φυσικής (αλλά και της Κβαντομηχανικής και της Σχετικότητας) δεν πρέπει να υπάρχουν αναντίστροφες διεργασίες¹⁷. Επιπροσθέτως, η εμπροσθοβαρής ροή του ανθρωπίνως βιωμένου χρόνου οφείλει να παραβλεφθεί για την προσέγγιση της γνώσης του ιδανικού σύμπαντος. Με πριγκοζιανούς όρους, η μέχρι τότε Φυσική της «στατικής» δυναμικής περιγραφής αποκαλείται Φυσική του Υπάρχειν (Physics of Being) ενώ η Φυσική όπως απορρέει από τη «θερμοδυναμική», «αναντίστροφη» περιγραφή που ο ίδιος και οι σύγχρονες θεωρίες εισηγούνται, είναι η Φυσική του Γίνεσθαι (Physics of Becoming)¹⁸.

1.2. Η φιλοσοφική σκέψη

I regard Laplacean determinism -confirmed as it may seem to be by the prima facie deterministic theories of physics, and by their marvelous success- as the most solid and serious difficulty in the way of an account of, and a defence of, human freedom, creativity, and responsibility.

Karl Popper¹⁹ (1902-1994)

Το δόγμα του ντετερμινισμού, που χτίστηκε πάνω στο όνειρο του Laplace, έγινε η κύρια ιδεολογία της δυτικής επιστημονικής σκέψης. Γεννήθηκε και γιγαντώθηκε λοιπόν η δυστοπική εικόνα μιας επιστήμης που περιγράφει έναν κόσμο στον οποίο ο άνθρωπος δεν διαδραματίζει κανέναν ρόλο εφόσον όλα είναι προκαθορισμένα. Έτσι για χρόνια, φιλόσοφοι όπως ο Immanuel Kant, ο Alfred North Whitehead και ο Martin Heidegger βρέθηκαν αντιμέτωποι με το αδιέξοδο, μανιχαϊστικό δίλημμα τού να ακουμπήσουν σε μια αποξενωμένη από την ανθρώπινη ύπαρξη επιστήμη ή από την άλλη σε μία εκ των αντιεπιστημονικών φιλοσοφιών που υπαγορεύουν πως ο Θεός κυβερνά το σύμπαν. Και οι δύο εναλλακτικές όμως είναι στον πυρήνα τους ντετερμινιστικές.

Αυτό που πρέπει να αναφέρουμε είναι πως, με τον έναν ή με τον άλλον τρόπο, τα ντετερμινιστικά ιδανικά, ενσαρκωμένα σε έναν περιγραφθέντα κόσμο από τον οποίο εξοστρακίζεται το οικείο, αντιλαμβανόμενο πέρασμα του χρόνου, ποδηγετούσαν διαχρονικά και τη φιλοσοφική σκέψη. Η ιδέα πως τίποτα πραγματικά δεν αλλάζει, απλώς ο άνθρωπος δεν είναι ικανός να το αντιληφθεί, είναι εν πολλοίς κοινός τόπος. Δεν θα γίνει αναλυτική παρουσίαση των διάφορων φιλοσοφικών θέσεων, παρά μια παράθεση σκόρπιων ιδεών.

Ο Prigogine τοποθετεί την αρχή της διαμάχης ανάμεσα στη φιλοσοφία του Υπάρχειν (που αρνείται κάθε εξέλιξη και διαφοροποίηση) και στη φιλοσοφία του Γίνεσθαι (που ο χρόνος και η διαρκής εξέλιξη αποτελούν θεμέλια της σκέψης της), στην αντίθεση των ιδεών του Παρμενίδη και του Ηράκλειτου. Ο Παρμενίδης από τη μια πλευρά υποστηρίζει πως τίποτα δεν αλλάζει πραγματικά, επιχειρηματολογώντας

υπέρ μιας προαιώνιας συμπαντικής ολότητας, ενώ ο Ηράκλειτος θέτει την αλλαγή και την εξέλιξη ως θεμέλιο της ίδιας της ύπαρξης.

Μεταγενέστερα, και ύστερα από τη γέννηση της Νευτώνειας Μηχανικής, ο Immanuel Kant τάχθηκε επίσης υπέρ μίας συμπαντικής ντετερμινιστικής αιτιότητας ως *sine qua non* όλης της επιστημονικής γνώσης²⁰. Όμως και ακόμη νωρίτερα, ο σπουδαιότερος φιλόσοφος του αρχαίου κόσμου Πλάτωνας, διεκήρυσσε μέσω της θεωρίας των μορφών²¹ (ή των ιδεών), πως ό,τι είναι πραγματικό είναι εκτός χρόνου²². Αναμφίβολα, υπήρχαν και αποκλίνουσες απόψεις, όπως η κατατιθέμενη στην αρχή της παραγράφου από τον Karl Popper.

1.3. Η θέση της Δ.Ε.

Σε ό,τι μας αφορά, στην εργασία αυτή θα επιχειρηματολογήσουμε υπέρ της άρσης του ντετερμινισμού κατά την πραγμάτευση των δυναμικών συστημάτων. Θα δούμε πως τα συστήματα, όταν απομακρύνονται από την κατάσταση ισορροπίας, φτάνουν σε σημεία διακλάδωσης στα οποία ο ντετερμινισμός καταρρέει *a priori* και κάθε μονοσήμαντη πρόβλεψη για το πού θα καταλήξει το σύστημα είναι αδύνατη. Στα σημεία αυτά απαιτείται στοχαστική προσέγγιση, όπως ακριβώς θα αντιμετωπίσαμε την πιθανοκρατική διαδικασία ρίψης ενός νομίσματος. Όταν το σύστημα κατασταλάξει, τότε μέχρι το σημείο της επόμενης διακλάδωσης, πράγματι, συμπεριφέρεται ντετερμινιστικά. Αυτό το μάτισμα λοιπόν ντετερμινισμού και πιθανοκρατίας θα είναι ο άξονας πάνω στον οποίο θα επιχειρηθεί η ανοικοδόμηση της δυναμικής των συστημάτων, που κατορθώνει να εξηγήσει φαινόμενα που υπόκεινται σε συνεχείς διακυμάνσεις και που απαντώνται σε όλες τις πραγματικές (μη-εξιδανικευμένες) διεργασίες.

Η διεύρυνση της πραγμάτευσης και σε συστήματα εκτός ισορροπίας ήταν και είναι αναγκαία καθώς, όπως υποστήριξε²³ ο Γάλλος μαθηματικός Émile Borel, η μελέτη απομονωμένων συστημάτων όπως το σύστημα Γη-Σελήνη ή ένα ιδανικό ταλαντούμενο εκκρεμές, ενέχουν πάντοτε μία εξιδανίκευση. Σύμφωνα με τον ίδιο, ο ντετερμινισμός θα καταρρεύσει όταν απαρνηθούμε την αναγωγιστική συλλογιστική που στοιχειώνει την επιστημονική σκέψη.

Το μέσο για την επίτευξη της προσπάθειας αυτής, είναι η ανάδειξη της ικανότητας αυτοοργάνωσης των συστημάτων -μόνο- μακριά από την κατάσταση ισορροπίας. Για τον σκοπό αυτόν, περιγράφουμε ένα είδος αυτοοργάνωσης (χρονικής, εν προκειμένω) που πραγματοποιείται σε μία συγκεκριμένη αντίδραση μέσω αναντίστρεπτων, χρονικά κατευθυνόμενων διεργασιών. Η πολυποίκιλη αυτοοργάνωση των πραγματικών συστημάτων μπορεί να ερμηνευθεί με ανάλογους όρους, κάτι που θα αναπτυχθεί περαιτέρω σε επόμενο κεφάλαιο.

Καταλήγοντας, η γνώμη μας είναι πως ο ντετερμινισμός καθιστά τον άνθρωπο απελπιστικά απόμακρο από τον κόσμο γύρω του· έναν κόσμο που κινείται ρομποτοειδώς, σαν αυτόματη μηχανή. Ορισμένως, σε ένα τέτοιο σύμπαν έννοιες όπως ελεύθερη βούληση, ηθική πράξη κ.λπ. δεν έχουν καμία θέση. Αν λοιπόν καταφέρουμε να υπερκεράσουμε τα αιτιοκρατικά ιδανικά που κληρονομήσαμε από τους «γίγαντες της επιστήμης» (όπως ακριβόδικα τους χαρακτηρίζει ο Hawking²⁴), ίσως μπορέσουμε επιτέλους να αντικρίσουμε κατάματα, χρόνια αναπάντητα ερωτήματα όπως «τί θέση έχουν οι έννοιες της ηθικής και της ανθρώπινης δημιουργικότητας σε ένα ντετερμινιστικό κόσμο;». Στην προσπάθεια αυτή, κρίσιμο ρόλο αναμένεται να διαδραματίσουν οι έννοιες του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος και της εντροπίας, που περιγράφονται στις δύο επόμενες παραγράφους.

2. Το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα

Die Energie der Welt ist constant.

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Rudolf Clausius²⁵ (1822-1888)

2.1. Η θεμελίωση

Αποφεύγοντας σχοινοτενή ανάλυση της θεμελίωσης του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος, θα αναφέρουμε τις σημαντικότερες ποιοτικές και μαθηματικές προεκτάσεις του, που αποτελούν μέρος της πραγματέυσής μας.

Ο Rudolf Clausius δούλεψε²⁶ πάνω στο έργο του Sadi Carnot με σκοπό τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας των θερμικών μηχανών (το μέγιστο δυνατό μηχανικό έργο παράγεται από την αντιστρεπτή κυκλική λειτουργία μιας θερμικής μηχανής που δουλεύει μεταξύ μίας δεξαμενής υψηλής θερμοκρασίας T_1 και μίας δεξαμενής χαμηλής θερμοκρασίας T_2 και ονομάζεται μηχανή Carnot), θεμελιώνοντας το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Στην προσπάθειά του αυτή [χρησιμοποιώντας την ελληνική λέξη «τροπή»²⁷ που νοείται²⁸ ως μεταβολή-τροποποίηση (εν+τροπή, δηλαδή εσωτερική αλλαγή, μεταβολή εντός)], εισήγαγε τη συνάρτηση-σημείου (δεν εξαρτάται από την διαδρομή, αλλά μόνο από τις καταστάσεις τις οποίες ξεκινά και καταλήγει το σύστημα) «εντροπία».

Το συμπέρασμα που αφορά την ανάλυσή μας είναι πως κατά την κυκλική λειτουργία μιας θερμικής μηχανής που δουλεύει μεταξύ μίας θερμής και μίας ψυχρής δεξαμενής, ανάλογα με το εάν ο κύκλος της θεωρηθεί αντιστρεπτός ή όχι, για την μεταβολή της εντροπίας ισχύει:

$$\text{Αντιστρεπτός κύκλος: } dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{I.2.1.})$$

$$\text{Αναντίστρεπτος κύκλος: } dS > \frac{dQ}{T} \quad (\text{I.2.2.})$$

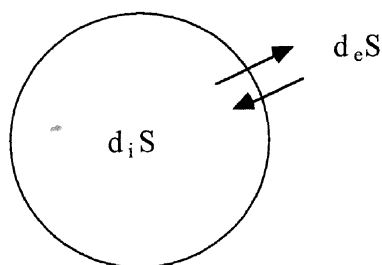
Όπου dQ είναι η διαφορά της ανταλασσύμενης θερμότητας μεταξύ δεξαμενών και συστήματος και T η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτή η μεταφορά. Αν λοιπόν συνολικά το σύστημα είναι αντιστρεπτό, τότε η μέγιστη δυνατή θερμότητα μετατράπηκε σε έργο και η αυξομείωση της εντροπίας περιορίστηκε στα όρια του συστήματος· η διεργασία δεν άφησε ίχνη στο περιβάλλον. Αν όχι, τότε κατά τη διεργασία αυξήθηκε η εντροπία του περιβάλλοντος (αποβολή θερμότητας λόγω αναντιστρεψιμοτήτων). Οι δύο εξισώσεις συνοψίζονται στη γνωστή ανισότητα του Clausius:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (\text{I.2.3.})$$

Όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα παρακάτω, το παραπάνω συμπέρασμα συγκεκριμενοποιείται εκφράζοντας τον συνολικό ρυθμό μεταβολής της εντροπίας dS , σαν το άθροισμα των εξής δύο μερών:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (\text{I.2.4.})$$

Ο πρώτος όρος του δεύτερου μέλους συμβολίζει τη μεταβολή της εντροπίας που οφείλεται στην ανταλλαγή μάζας και ενέργειας του συστήματος με το περιβάλλον του*, ενώ ο δεύτερος τη μεταβολή της εντροπίας λόγω αναντίστροφων διεργασιών που συμβαίνουν στο εσωτερικό του†. Για ένα κλειστό σύστημα που δεν ανταλλάζει μάζα με το περιβάλλον του ισχύει ότι $d_e S = \frac{dQ}{T}$. Η ποσότητα $d_e S$ μπορεί να λάβει θετικό ή αρνητικό πρόσημο αναλόγως εάν το σύστημα απορροφά ή απορρίπτει ενέργεια (που, εδώ, είναι θερμότητα) στο περιβάλλον. Η ποσότητα $d_i S$ όμως, μπορεί να είναι μόνο θετική ή, στην κατάσταση ισορροπίας, ίση με μηδέν. Άρα, για μία κυκλική διεργασία, όπου το σύστημα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση, η συνολική μεταβολή της εντροπίας του πρέπει να είναι μηδενική ($dS = 0$) και εφόσον ισχύει πως $d_i S \geq 0$, συμπεραίνουμε πως $d_e S = \frac{dQ}{T} \leq 0$. Το σύστημα για να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση (εφόσον η διεργασία είναι κυκλική) αποβάλλει εντροπία στο περιβάλλον.



Εικόνα 1

Σχηματική αναπαράσταση των δύο όρων του ρυθμού μεταβολής της εντροπίας ενός ανοιχτού συστήματος. Η εικόνα αυτή αποδίδει εναργώς το πώς τα ανοιχτά συστήματα μακριά από την ισορροπία μπορούν και οργανώνονται.

Πηγή: Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): “Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures”, John Wiley&Sons (p.88).

Δεν υπάρχει όμως πραγματικό φυσικό σύστημα που να υπόκειται σε ένα κύκλο διεργασιών και γυρνώντας στην αρχική του κατάσταση να μην αυξάνει την εντροπία του περιβάλλοντος, καθώς κανένα σύστημα δεν είναι απολύτως αντιστρεπτό. Η αύξηση της εντροπίας διακρίνει το παρελθόν από το μέλλον, εισάγοντας το βέλος του χρόνου. Η πρόταση αυτή σηματοδοτεί ριζική διαφοροποίηση στην επιστημονική σκέψη και αναλύεται διεξοδικότερα παρακάτω.

Ενδεικτικά επίσης αναφέρουμε τις δύο γνωστότερες -και ισοδύναμες μεταξύ τους- διατυπώσεις του αξιώματος. Η παράθεσή τους γίνεται για να φωτιστούν κάποιες πτυχές του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος οι οποίες επηρέασαν σύνολη την επιστήμη της Θερμοδυναμικής.

Το αξίωμα λοιπόν υπαγορεύει πως δεν μπορεί να υπάρξει διεργασία όπου η φυσική τάση της θερμότητας να ρέει από υψηλότερες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες να μπορεί να αντιστραφεί συστηματικά²⁹. Η απόδοση κατά Clausius³⁰ σχηματοποιεί αυτήν ακριβώς τη θέση: *It is impossible to devise an engine which, working in a*

* Ο δείκτης e προέρχεται από τον όρο “exchanges” ενώ ο δείκτης i από τον όρο “inside”.

† Στη σχέση καταχρηστικά, για λόγους παρουσίασης, δεν χρησιμοποιείται και στους τρεις παρονομαστές ο όρος dt.

cycle, shall produce no effect other than the transfer of heat from a colder to a hotter body.

Η απόδοση κατά Kelvin³¹ (γνωστή και ως Kelvin-Planck³²) φωτίζει τη μηχανική-πρακτική σκοπιά των θερμικών μηχανών: *It is impossible to devise an engine which, working on a cycle, shall produce no effect other than the extraction of heat from a reservoir and the performance of an equal amount of mechanical work.* Μια μηχανή που θα μετέτρεπε όλη την θερμότητα που της παρέχεται σε χρήσιμο έργο ονομάζεται αεικίνητο δεύτερου είδους (χαρακτηρισμός που λανθασμένα αποδόθηκε στις χημικές ταλαντώσεις όταν αυτές πρωτοεμφανίστηκαν, βλ. παράγραφο III.2.3.).

Ολοκληρώνοντας την παρουσίαση της κλασικής θεμελίωσης, αναφέρουμε ακόμη μια άμεση εννοιολογική της απόρροια. Όπως ήδη αναφέρθηκε, κάθε πραγματικό σύστημα που ολοκληρώνει μια κυκλική διεργασία γυρνώντας στην αρχική του κατάσταση, αυξάνει την εντροπία του περιβάλλοντος. Αυτό σημαίνει, ότι σε κανένα σημείο του κύκλου το συνολικό άθροισμα της μεταβολής της εντροπίας (συστήματος και περιβάλλοντος) δεν μπορεί να είναι αρνητικό (αν ίσχυε κάτι τέτοιο τότε θα μπορούσαμε να εκτελέσουμε τις $n-1$ διαδικασίες που απομένουν αντιστρεπτά, και άρα να μειωθεί εν τέλει η συνολική εντροπία). Αν λοιπόν εκλάβουμε το σύμπαν ως απομονωμένο σύστημα τότε αντιλαμβανόμαστε ότι, ένεκα της αύξησης της εντροπίας λόγω αναντιστρεψιμοτήτων, δεν μπορεί ποτέ να γυρίσει στην αρχική του κατάσταση ενώ η εντροπία του αυξάνεται συνεχώς. Καταλήγουμε έτσι στο κοσμολογικό αξίωμα που διατύπωσε³³ ο Clausius (παρατίθεται στην αρχή της παραγράφου). Με αυτό συνοψίζει τα δύο θερμοδυναμικά αξιώματα καταθέτοντας παράλληλα μια εξελικτική συλλογιστική, βασισμένη στις αναντίστρεπτες διεργασίες³⁴:

The energy of the universe is a constant.

The entropy of the universe approaches a maximum.

2.2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά

Υπάρχουν ποικίλες ερμηνείες-προσεγγίσεις του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος όπως αυτό συνοψίζεται στη σχέση (I.2.4.) και στην εικόνα 1. Τα ποιοτικά γνωρίσματα που απορρέουν από αυτό και αφορούν την ανάλυσή μας είναι πως επέβαλλε το βέλος του χρόνου στην δυναμική περιγραφή και πως διαχώρισε το σύνολο διεργασιών σε αντιστρεπτές και μη.

Στα απομονωμένα συστήματα ($d_e S=0$), εφόσον κάθε μη-αντιστρεπτή διεργασία μπορεί μόνο να αυξάνει την εσωτερική εντροπία, τότε σε κάθε χρονική στιγμή t η κατάσταση του συστήματος διαφέρει τόσο από την κατάσταση στην απειροστά προηγούμενη $t-dt$ όσο και από την κατάσταση στην απειροστά επόμενη $t+dt$. Με την αύξηση της εντροπίας καταργείται άπαξ η χρονική συμμετρία του συστήματος. Αν ένα απομονωμένο σύστημα ξεκινήσει από κατάσταση μη-ισορροπίας, βαίνει μονότονα προς την ισορροπία και δεν μπορεί να μελετηθεί όπως τα συνήθη δυναμικά συστήματα, καθώς κάθε στιγμή το μέτρο της (εσωτερικής) εντροπίας θα μεταβάλλεται· το σύστημα διαφέρει από στιγμή σε στιγμή. Η ετερότητα μεταξύ της «χρονικά χρωματισμένης» επιστήμης της Θερμοδυναμικής και της άχρονης Νευτώνειας Φυσικής είναι πλέον πρόδηλη.

Η δεύτερη ουσιώδης συνεισφορά του ήταν η διαφοροποίηση μεταξύ αντιστρεπτών και αναντίστρεπτων διεργασιών, με εργαλείο την εντροπία³⁵. Οι αναντίστρεπτες διεργασίες παράγουν εντροπία, σε αντίθεση με τις αντιστρεπτές, οι

οποίες έχουν μηδενικό εντροπιακό αντίκτυπο στο περιβάλλον. Ο Clausius τοποθέτησε στην καρδιά του αξιώματος την έννοια της αναντιστρεπτότητας {μιλώντας για την ποσότητα «uncompensated transformation»³⁶ σε κάθε πραγματική διεργασία [βλ. παράγραφο I.3.1. και σχέση (I.3.3.)]}. Για πρώτη φορά, η «μη-ιδανική» συμπεριφορά της φύσης συμπεριλαμβάνεται στον μαθηματικό φορμαλισμό μιας θεωρίας.

Αναπότρεπτα όμως, η «μηχανιστική σκέψη» που γέννησε το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα, καταδίκασε την αναντιστρεπτότητα ως τροχοπέδη στην κατάκτηση της βέλτιστης απόδοσης των θερμικών μηχανών. Έτσι, οι μελέτες της Θερμοδυναμικής περιορίστηκαν αυστηρά στις καταστάσεις που επιδέχονται «αντιστρεπτής μεταχείρισης», τις καταστάσεις ισορροπίας, όντας επικεντρωμένες στην προσπάθεια εξάλειψης των διεργασιών που ευθύνονται για τις ενεργειακές απώλειες.

Πρέπει ακόμη να αναφερθεί, πως η διατύπωση του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος, τόσο από τον Kelvin όσο και από τον Clausius, δεν συνοδεύτηκε από ακριβή περιγραφή του πώς ακριβώς μεταβάλλεται η εντροπία με βάση μεγέθη της άμεσης εποπτείας μας ή γιατί η ποσότητα αυτή δεν μπορεί ποτέ να μειωθεί σε απομονωμένα συστήματα. Βασίζεται στην εμπειρική σειρά παρατηρήσεων που υπαγορεύει ότι η θερμότητα ρέει αυθόρμητα από τα θερμότερα στα ψυχρότερα σώματα και ποτέ αντίθετα, και άρα η κατασκευή των λεγόμενων αεικίνητων δεύτερου είδους είναι αδύνατη. Πρόκειται λοιπόν για έναν καθαρά εμπειρικό νόμο που, ναι μεν δεν έχει ποτέ διαψευστεί, αλλά δεν μπορεί να αποδειχθεί μαθηματικά³⁷. Η συνεπακόλουθη έλλειψη αυστηρής θεμελίωσης του νόμου αποτελεί για κάποιους³⁸ έναν από τους λόγους που οι εφαρμογές της Θερμοδυναμικής περιορίστηκαν προκρούστεια στις καταστάσεις ισορροπίας. Πιθανώς, να εξηγεί και την προσεκτική αποφυγή κάθε αναφοράς σε αναντίστρεπτες διεργασίες* που απαντάται ακόμη και σε έργα-ορόσημα για τη Θερμοδυναμική, όπως το “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” του Josiah Willard Gibbs³⁹ (με το οποίο θεμελιώθηκε η γνωστή στη Θερμοδυναμική σα «σχολή Gibbs»⁴⁰).

Τέλος, ίσως η κομβικότερη (αλλά και προβληματικότερη) προέκταση του νόμου είναι πως περιγράφει τον κόσμο ως διηγεκώς εξελισσόμενο σε όλο και πιο ανοργάνωτο (καθώς η αύξηση της εντροπίας είναι εννοιολογικά ομολογη της αύξησης της αταξίας). Κάτι τέτοιο φυσικά αντίκειται στην οικεία ανθρώπινη εμπειρία ενός όλο και πιο οργανωμένου κόσμου εξελικτικά, τεχνολογικά και υλιστικά. Η φράση του Clausius πως η εντροπία του σύμπαντος συνεχώς αυξάνεται, περιγράφει μια δραματική κούρσα του σύμπαντος προς τον «θερμικό θάνατο», την κατάσταση ισορροπίας. Απεναντίας, η ομόχρονη εισαγωγή εξελικτικών ιδανικών κατά τον 19^ο αιώνα σε επιστήμες όπως η Βιολογία και η Κοινωνιολογία δεν συνοδεύτηκε επ’ ουδενί από τέτοιες προσπάθειες εξάλειψης της συνεχούς διαφοροποίησης και της

* Έχει αναφερθεί πως τόσο η Κβαντομηχανική όσο και η θεωρία του Hawking εισηγήθηκαν πως ο άνθρωπος είναι υπεύθυνος για τη -φαινομενική και μόνο- αναντιστρεπτότητα. Κάτι αντίστοιχο πρότεινε και ο Gibbs που χρησιμοποιώντας το ακόλουθο παράδειγμα ισχυρίστηκε πως η αναντιστρεπτότητα είναι μια ψευδαίσθηση. Αν σε ένα δοχείο με νερό ρίξουμε μία σταγόνα μαύρο μελάνι και ανακατέψουμε τότε το διάλυμα θα γίνει γκρι. Η διεργασία μοιάζει να είναι αναντίστρεπτη. Αν όμως μπορούσαμε να δούμε κάθε μόριο ξεχωριστά θα διαπιστώναμε πως, σε μικροσκοπικό επίπεδο, το μίγμα παραμένει ετερογενές. Άρα, η αναντιστρεπτότητα είναι μια ψευδαίσθηση που οφείλεται και πάλι σε ανθρώπινα ψεγάδια. Σύμφωνα όμως με τον Prigogine (στην παραπομπή 18, p.12), αν και είναι αλήθεια πως το σύστημα παραμένει ετερογενές, η κλίματα της ετερογένειας από μακροσκοπική έχει γίνει μικροσκοπική μια αναντίστρεπτη διαφοροποίηση.

αυξανόμενης πολυπλοκότητας. Η μυωπική αυτή θέαση του φυσικού κόσμου περιγράφεται αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο ενώ, όπως ήδη δεσμευτήκαμε, απώτερος στόχος μας είναι να δείξουμε πως η οργάνωση και η απαράμιλλη τάξη (μείωση της εντροπίας) εντός των (ανοιχτών-πραγματικών) συστημάτων μπορεί να προκύψει μόνο μακριά από την ισορροπία.

3. Η εντροπία

3.1. Υπολογιστική σκοπιά

Έχοντας ήδη αναπτύξει κάποιες πτυχές της έννοιας της εντροπίας, σε αυτήν την παράγραφο παρουσιάζεται ο τρόπος υπολογισμού της, για συγκεκριμένους τύπους συστημάτων, και αναδεικνύονται οι ποικίλοι χρωματισμοί που δίνει η έννοια αυτή στη σύγχρονη επιστήμη.

Μία από τις πολλαπλές όψεις της χρησιμότητας του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος είναι η δυνατότητα υπολογισμού της εντροπίας S_X μιας οποιαδήποτε κατάστασης του συστήματος⁴¹. Απαιτείται ο προσδιορισμός της εντροπίας μιας κατάστασης αναφοράς S_0 , αλλά και η «απαιτητική» παραδοχή πως, λόγω του ότι η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος-συνάρτηση σημείου, εξαρτώμενο μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση, τότε κάθε αναντίστροφη διεργασία μπορεί να προσομοιωθεί με μία οριακά κινούμενη, απείρως αργή, αντιστρεπτή διεργασία. Τότε η μεταβολή της εντροπίας, είτε για αντιστρεπτές είτε για αναντίστροπες διεργασίες, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S_X = S_0 + \int_0^X \frac{dQ}{T} \quad (\text{I.3.1.})$$

Δηλαδή, κάθε αναντίστροφη διεργασία που συμβαίνει στη φύση, μπορεί να επιτευχθεί με μία ίδια αλλά αντιστρεπτή, για την οποία ισχύει η σχέση (I.3.1.)*. Οποιαδήποτε διεργασία όμως λαμβάνει χώρα σε πεπερασμένο χρόνο και αναντίστροπα δεν επιδέχεται υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας χωρίς να επιστρατευτεί η παραδοχή της προειρημένης αντιστοίχισης. Η παραδοχή αυτή όμως, πέραν του ότι δεν συνάδει με πραγματικές μεταβολές, συσκοτίζει και τους δεσμούς που συνδέουν αναντίστροπες διεργασίες και εντροπία. Το νέο παράδειγμα που θα ακολουθήσουμε δεν επιβάλλει την προσφυγή σε τέτοιου είδους παραμορφωτικές σχηματοποιήσεις.

Ο νέος φορμαλισμός ξεκινά από τον, ήδη αναφερθέντα, διαχωρισμό του ρυθμού μεταβολής της εντροπίας σε δύο όρους, που κατ' ουσίαν αποτελεί επέκταση του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος σε μη απομονωμένα συστήματα⁴²:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (\text{I.3.2.})$$

Έχοντας περιγράψει το περιεχόμενο των όρων της (I.3.2.), επόμενο βήμα είναι η εξαγωγή αναλυτικών εκφράσεων για τον υπολογισμό τους, στη βάση πειραματικά μετρήσιμων ποσοτήτων. Όπως θα αναλύσουμε διεξοδικότερα σε επόμενο κεφάλαιο, οι αναντίστροπες διεργασίες μπορούν να περιγραφούν με όρους

* Ο όρος dQ υπολογίζεται με βάση τη θερμοχωρητικότητα, μέσω της σχέσης $dQ=CdT$.

θερμοδυναμικών δυνάμεων (thermodynamic forces) και θερμοδυναμικών ροών (thermodynamic flows). Οι ροές (ή ρυθμοί μεταβολής) J οφείλονται στην ύπαρξη δυνάμεων (βαθμίδων) F , όπως για παράδειγμα μια βαθμίδα θερμοκρασίας είναι υπεύθυνη για την επακόλουθη ροή θερμότητας και μία βαθμίδα συγκέντρωσης είναι υπεύθυνη για την επακόλουθη ροή μάζας. Ο Théophile de Donder εξέφρασε τον ρυθμό παραγωγής εσωτερικής εντροπίας $P = \frac{d_i S}{dt}$ [(ο δεύτερος όρος του δεξιού μέρους της (I.3.2.)) ως γινόμενο μεταξύ δυνάμεων και αναντίστρεπτων ροών* περιλαμβάνοντας την “uncompensated heat”, στην οποία αναφέρθηκε ο Clausius, στον φορμαλισμό του δεύτερου νόμου:

$$d_i S = F \cdot J \quad (I.3.3.)$$

Κατά αυτόν τον τρόπο, όλες οι αναντίστρεπτες διεργασίες μπορούν να περιγραφούν σε όρους δυνάμεων και ροών. Αν στο σύστημα λαμβάνουν χώρα k τέτοιες διεργασίες τότε ο γενικός τύπος υπολογισμού είναι:

$$P = d_i S = \sum_k (F_k J_k) \quad (I.3.4.)$$

Αν λάβουμε υπ’ όψη μας ότι η εσωτερική παραγωγή εντροπίας μπορεί να είναι μόνο θετική ή μηδενική στην ισορροπία, τότε από το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα προκύπτει:

$$d_i S = \sum_k (F_k J_k) \geq 0 \quad (I.3.5.)$$

Οι αναλυτικές σχέσεις υπολογισμού της εσωτερικής εντροπίας $d_i S$ δίνονται στην παράγραφο II.2., καθώς υπόκεινται σε περιορισμούς που αναλύονται στο δεύτερο κεφάλαιο. Κάνοντας ξεχωριστή ανάλυση των όρων της (I.3.2.) σε συνάρτηση με τον τύπο των συστημάτων δίνονται οι θεωρητικοί τύποι υπολογισμού της εντροπίας βασισμένοι στο νέο φορμαλισμό:

i) Σε απομονωμένα συστήματα όπου δεν υπάρχει ανταλλαγή ενέργειας και μάζας με το περιβάλλον ο όρος $d_e S$ είναι μηδενικός. Άρα:

$$d_e S = 0 \text{ και } d_i S \geq 0 \quad (I.3.6.)$$

Γίνεται για άλλη μια φορά σαφές πως η αύξηση της εντροπίας σε απομονωμένα συστήματα είναι αυθόρμητη εξέλιξη του συστήματος και η εντροπία γίνεται ο δείκτης της εξέλιξης αυτής. Για παράδειγμα, ένα αέριο το οποίο είναι τοποθετημένο στο μισό ενός δοχείου (είναι έστω και μερικώς οργανωμένο, αλλά και εκτός ισορροπίας), τείνει αυθόρμητα να καταλάβει όλον το διαθέσιμο χώρο μεγιστοποιώντας την εντροπία του (και καταστρέφοντας την προτέρα οργάνωση). Η τάση αυτή είναι αναντίστρεπτη, δηλαδή κανένα σύστημα δεν θα επιστρέψει

* Στην πραγματικότητα, αναφέρθηκε μόνο στην περίπτωση που σαν δύναμη έχουμε τον όρο A/T (κινητήρια δύναμη για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων, βλ. παράγραφο II.2.) και σαν ροή έχουμε τον ρυθμό μεταβολής της, κατά de Donder, έκτασης της αντίδρασης ξ . Ο Prigogine στο βιβλίο του Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 3rd edition (New York, Wiley 1967) επέκτεινε την ιδέα του De Donder και για άλλους συνδυασμούς δυνάμεων και ροών.

αυθόρμητα στο μισό του δοχείου. Ένα επίσης σημαντικό σημείο, που θα μας απασχολήσει στις χημικές ταλαντώσεις, είναι πως, όπως φαίνεται από την (I.3.6.), ο ρυθμός μεταβολής $d_i S$ είναι γνησίως μονότονη συνάρτηση. Ο ρυθμός αυτός δεν αλλάζει πρόσημο κατά τη μετάβαση στην ισορροπία.

ii) Σε κλειστά συστήματα (στα οποία λαμβάνει χώρα έργο μόνο τύπου pV) όπου υπάρχει ανταλλαγή ενέργειας αλλά όχι μάζας έχουμε:

$$d_e S = \frac{dQ}{T} = \frac{dU - pdV}{T} \text{ και } d_i S \geq 0 \text{ (I.3.7.)}$$

Όπου: dQ το ανταλλασσόμενο μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος ποσό θερμότητας σε χρονικό διάστημα dt και η σχέση $dQ = dU - pdV$ προκύπτει από το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα*.

iii) Σε ανοιχτά συστήματα που ανταλλάζουν εκτός από ενέργεια και μάζα ισχύει:

$$d_e S = \frac{dU - pdV}{T} + (d_e S)_{\mu\acute{\alpha}\zeta\alpha} \text{ και } d_i S \geq 0 \text{ (I.3.8.)}$$

Ο όρος $(d_e S)_{\mu\acute{\alpha}\zeta\alpha}$ που περιγράφει την μεταβολή της εντροπίας λόγω μεταφοράς μάζας αναλύεται σε όρους χημικού δυναμικού.

Με τον τρόπο που περιγράφηκε, η Θερμοδυναμική των συστημάτων εκτός ισορροπίας μάς δίνει τα μέσα για ακριβή υπολογισμό της εντροπίας κάθε είδους συστήματος χωρίς την ανάγκη της αντιστρεπτής παραδοχής. Συγκεκριμένες εφαρμογές του τρόπου υπολογισμού της εντροπίας όπως παρουσιάστηκε εδώ, θα γίνουν στις εφαρμογές που αφορούν στάσιμες καταστάσεις (βλ. παράγραφο II.2.).

3.2. Εννοιολογικές προεκτάσεις

From the point of view of philosophy of science the conception associated with entropy must, I think, be ranked as the great contribution of the nineteenth century to scientific thought. It marked a reaction from the view that everything to which science need pay attention is discovered by a microscopic dissection of objects.

Arthur Stanley Eddington⁴³ (1882-1944)

Το 1872, ο Ludwig Boltzmann, εμπνεόμενος από το έργο του Darwin (τον οποίο και θαύμαζε βαθύτατα^{44,45}), εισήγαγε μια στατιστική προσέγγιση της εξέλιξης των συστημάτων, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία για την ανάλυσή μας. Η στατιστική επιλογή εξελικτικών εναλλακτικών και η αύξηση της οργάνωσης και της πολυπλοκότητας που περιέγραψε ο Darwin, αποτέλεσαν τους θεματικούς άξονες με βάση τους οποίους ο, εκ των θεμελιωτών της κινητικής θεωρίας των αερίων, Boltzmann αποπειράθηκε να εξηγήσει την αύξηση της εντροπίας. Με άλλα λόγια,

* Στη σχέση αυτή, επαφίεται στον χειριστή της εξίσωσης η επιλογή της σύμβασης για το πρόσημο του έργου W (θετικό όταν αυτό προσφέρεται στο σύστημα ή το αντίθετο) σε συνάρτηση με τον ορισμό της πίεσης ως P ή ως $-P$. Το αποτέλεσμα, ορισμένως, είναι το ίδιο, ανεξαρτήτως της παραδοχής που θα ακολουθηθεί.

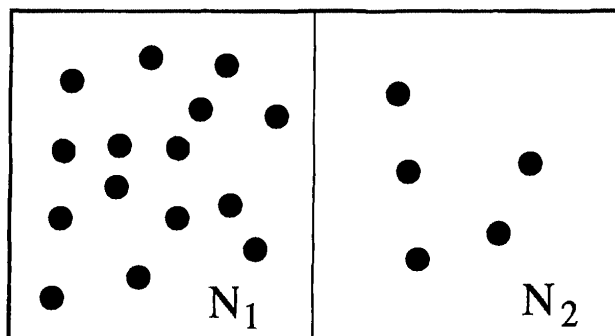
προσπάθησε να εφαρμόσει τα «δαρβινικά ιδεώδη»* στη μελέτη της εντροπίας, μελετώντας την αλληλεπίδραση μεταξύ μεγάλου αριθμού ατόμων και την εξέλιξη του συστήματος με όρους πιθανοτήτων και όχι κάθε ατόμου ξεχωριστά. Ετερογονία των σκοπών ένεκεν, το θεώρημα H (H-theorem) κατέληξε σε συμπεράσματα εντελώς αντίθετα από αυτά του Darwin.

Η -ατελής- προσπάθεια του Boltzmann, ήταν η πρώτη φορά στην ιστορία της επιστήμης που προτάθηκε μια πιθανολογική ερμηνεία της εξέλιξης των συστημάτων. Σε αντιστοιχία με την προσέγγιση του Darwin, ο Boltzmann μελέτησε την πορεία προς την ισορροπία στη βάση πληθυσμών [με αριθμό σωματιδίων της τάξης 10^{23} (όπου 10^{23} η σταθερά του Avogadro)] σωματιδίων ενός υγρού ή αερίου και όχι μεμονωμένων σωματιδίων και αντίστοιχων τροχιών, όπως υπαγόρευε η Κλασική Μηχανική. Η θεωρία στην οποία κατέληξε συνοψίζεται στη σχέση υπολογισμού της εντροπίας:

$$S = k_B \ln W \quad (\text{I.3.9.})$$

Όπου: S η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος, k_B μία σταθερά ίση με $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (που αργότερα ονομάστηκε σταθερά του Boltzmann) και ο «εκκεντρικός» όρος W ο αριθμός των πιθανών μικροκαταστάσεων που μπορούν να υπάρξουν στην κατάσταση με εντροπία S . Το ακόλουθο παράδειγμα επιχειρεί να δια φωτίσει τον όρο W .

Έστω ένα σύστημα που περιέχει δύο υποσυστήματα 1 και 2 με N_1 mol αερίου στο 1 και N_2 mol αερίου στο 2, όπως στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 2

Πηγή: Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): "Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures", John Wiley & Sons (p.92).

Κάθε mol αερίου θα είναι είτε στο 1 είτε στο 2. Το W είναι ο συνολικός αριθμός των πιθανών «τρόπων» με τους οποίους μπορούν να κατανεμηθούν τα (N_1+N_2) mol στα δύο υποσυστήματα. Αυτοί οι «τρόποι» υπολογίζονται για κάθε πιθανό συνδυασμό από τον τύπο:

$$W = \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!} \quad (\text{I.3.10.})$$

* Η δαρβινική, εξελικτική Βιολογία είναι το αρχέτυπο σκέψης με βάση τον χρόνο. Κεντρικό θεωρητικό της σημείο είναι η συνειδητοποίηση πως φυσικές διεργασίες αναπτυσσόμενες μέσα στον χρόνο οδηγούν στη δημιουργία νέων δομών, ειδών ακόμη και νόμων.

Ο Boltzmann υποστήριξε πως όσο μεγαλύτερο είναι το W μιας μικροσκοπικής κατάστασης, τόσο πιο πιθανή είναι η κατάσταση αυτή. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η αναντίστρεπτη αύξηση της εντροπίας αντιστοιχίζεται σε εξέλιξη προς καταστάσεις με μεγαλύτερη πιθανότητα. Στο παραπάνω παράδειγμα, το μέγιστο W , και άρα η πιθανότερη δυνατή κατάσταση, επιτυγχάνεται όταν $N_1=N_2$. Για συστήματα που αποτελούνται από αρκετά μεγάλο αριθμό μορίων, κάθε κατάσταση που διαφέρει από την ισοκατανομή των μορίων είναι στατιστικά απίθανη. Με άλλα λόγια, από τις πιθανές ενεργειακές καταστάσεις που μπορεί να επιλέξει το σύστημα, διαλέγει την κατάσταση που μεγιστοποιεί την εντροπία του. Έτσι, η κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί πάντοτε στη μέγιστη πιθανότητα και όλα τα απομονωμένα συστήματα καταλήγουν νομοτελειακά σε αυτήν, εξαλείφοντας κάθε ασυμμετρία. Με σημερινή ορολογία, η κατάσταση ισορροπίας είναι καθολικός ελκυστής κάθε τέτοιου συστήματος, ανεξάρτητα από τις αρχικές συνθήκες του.

Κάνοντας έναν απολογισμό, η θεωρία του Boltzmann περιέγραψε τις βασικές μικροσκοπικές αρχές που διέπουν την ύλη στις καταστάσεις ισορροπίας, εξηγώντας δόκιμα την πορεία προς αυτές. Μέσω της «μοριακής μετάφρασης» της αναντιστρεπτότητας, η έννοια της πιθανότητας πρωτοεισήλθε στη Θεωρητική Φυσική εξηγώντας την εξέλιξη ενός φυσικού μεγέθους υπό τους όρους της. Η θεωρία συνεχίζει μέχρι και σήμερα να δίνει εξαιρετικά ακριβή αποτελέσματα (για αραιά αέρια).

Αντίθετα όμως με ότι πίστευε ο Boltzmann, η αναντιστρεψιμότητα έχει και τη δυνατότητα να αυξάνει, αντί μόνο να μειώνει, την τάξη σ' ένα σύστημα. Η θεωρία του αδυνατούσε να ανταποκριθεί σε περιπτώσεις μακροχρόνιων αποκλίσεων από την ισορροπία και να εξηγήσει τη μείωση της εντροπίας των μη-απομονωμένων συστημάτων, που ενδέχεται να συμβεί αυθόρμητα, όταν αυτά βρίσκονται μακριά από την ισορροπία. Εκεί, υπό συνθήκες, οι διακυμάνσεις που αναφύονται δεν εξαλείφονται όπως στην κατάσταση ισορροπίας (ή όπως στη γραμμική περιοχή εκτός ισορροπίας που θα αναλυθεί προσεχώς), όπου το σύστημα είναι αρραγές στην όποια ταλάντωση, αλλά, αντιθέτως, πολλαπλασιάζονται και εν τέλει επικρατούν. Οι (αυτοοργανωμένες) δομές έκλυσης που θα μελετηθούν εκτενέστερα, θα χαρακτηριζόντουσαν στατιστικά απίθανες από το μοντέλο του Boltzmann. Συμπερασματικά, όταν απομακρυνόμαστε πέραν ενός συγκεκριμένου σημείου από την κατάσταση ισορροπίας, η θεωρία της τάξης του Boltzmann (Boltzmann's order principle), όπως συχνά αποκαλείται, δεν αποτελεί αξιόπιστη μέθοδο αξιολόγησης της εξέλιξης του συστήματος.

Ανασυντάσσοντας τα συμπεράσματα από την παρούσα όσο και από την, αλληλοσυμπληρούμενη με αυτή, προηγούμενη παράγραφο, παρατηρείται η οικοδόμηση ενός δεύτερου επιστημονικού ιδεώδους (μετά από αυτό του άχρονου, ντετερμινιστικού κόσμου, που η αναντιστρεπτότητα οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα) που απάδει της πραγματικότητας. Αυτού της αδιάκοπης αύξησης της εντροπίας και συνεπακόλουθα της μείωσης της οργάνωσης, της τάξης και της πολυπλοκότητας. Κατά τον 19^ο, κυρίως, αιώνα η Θερμοδυναμική θεμελιώθηκε και αναπτύχθηκε σε βάθος γύρω από καταστάσεις ισορροπίας. Οι αναντίστρεπτες διεργασίες αντιμετωπίστηκαν ως εξαιρέσεις και αποκλίσεις από την κανονικότητα, αποστερούμενες κάθε αξίας για περαιτέρω μελέτη⁴⁶. Αυτό που παραξένευε διαχρονικά τον Prigogine, ήταν πως τη στιγμή που όλες οι κοινωνικές και ανθρωπιστικές επιστήμες στρέφονται προς όλο και πιο περίπλοκες δομές, η σύγχρονη Φυσική παρουσιάζει τον κόσμο ως όλο και πιο ανοργάνωτο. Ο κόσμος της επιστήμης είναι ένας κόσμος που βαίνει προς την απόλυτη ισορροπία-καταστροφή.

Πώς όμως μπορεί ένας ολόενα και πιο «ατακτοποιήτος» κόσμος να συμβιβαστεί με τις όλο και πολυπλοκότερες δομές που παρατηρούμε σε ολόκληρο το φάσμα της αντίληψής μας, είτε πρόκειται για μικροσκοπικά συστήματα όπως ένα ανθρώπινο κύτταρο, είτε για μακροσκοπικά, όπως η καθημερινότητα μιας πόλης ή ενός δάσους; Τα συστήματα αυτά μπορούν και επιβιώνουν ακριβώς επειδή αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον τους. Η μελέτη αυτών των συστημάτων είναι που καθιστά απαραίτητη την εισαγωγή ενός νέου παραδείγματος για την προσέγγιση της δυναμικής τους. Αυτό το νέο παράδειγμα παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο και, παραδόξως, μοιράζεται κοινά θεμέλια με τη θεωρία του Boltzmann.

4. Μία καινοφανής προσέγγιση

Every theory is based on physical concepts expressed through mathematical idealizations. They are introduced to give an adequate representation of the physical phenomena. No physical concept is sufficiently defined without the knowledge of its domain of validity.

Léon Rosenfeld⁴⁷ (1904-1974)

Every element of our experience has to be included in a coherent system of general ideas.

Alfred North Whitehead⁴⁸ (1861-1947)

Prediction is difficult, especially of the future.

Niels Bohr⁴⁹ (1885-1962)

Οι δύο κύριοι άξονες γύρω από τους οποίους ενσαρκώνεται η νέα αντίληψη που περιγράφουμε για τις φυσικές επιστήμες είναι από τη μια πλευρά οι αναντίστροπες διεργασίες και ο μονοκατευθυνόμενος χρόνος και από την άλλη η δυναμική των μη-ολοκληρώσιμων συστημάτων. Οι δύο αυτές θεματικές θα αναλυθούν ξεχωριστά αν και τελούν σε άμεση συσχέτιση.

Στην έννοια της αναντιστρεπτότητας θα προσπαθήσουμε να αναδείξουμε τη δημιουργική πλευρά της, την παρουσία της σε όλες τις πραγματικές διαδικασίες και, συνεπακόλουθα, την ανάγκη εισαγωγής του βέλους του χρόνου (η αναντιστρεπτότητα, όπως έχει ήδη τονιστεί, συνεπάγεται άρση της χρονικής συμμετρίας) στην προσπάθεια κατανόησης των φυσικών νόμων.

Όσον αφορά τον δεύτερο αναφερθέντα άξονα, πρόκειται για μια εξελιγμένη δυναμική περιγραφή των συστημάτων και αποτελεί κομμάτι της θεμελίωσης των σύγχρονων θεωριών του Χάους*. Όπως θα διευκρινιστεί, πρόκειται για επέκταση των κλασικών νόμων και όχι ανατροπή τους. Η ανάγκη για νέους όρους δυναμικής αναπαράστασης των συστημάτων καθοδηγείται από σύγχρονες ανακαλύψεις στη - διεπιστημονική- σπουδή της δυναμικής των συστημάτων, τα οποία στην πλειοψηφία τους είναι μη-γραμμικής φύσεως και παρουσιάζουν χαοτική συμπεριφορά. Τα μαθηματικά εργαλεία για τη νέα δυναμική αναπαράσταση δόθηκαν από τη σύγχρονη φασματική θεωρία. Στις μετέπειτα παραγράφους θα περιοριστούμε σε εφαρμογές της

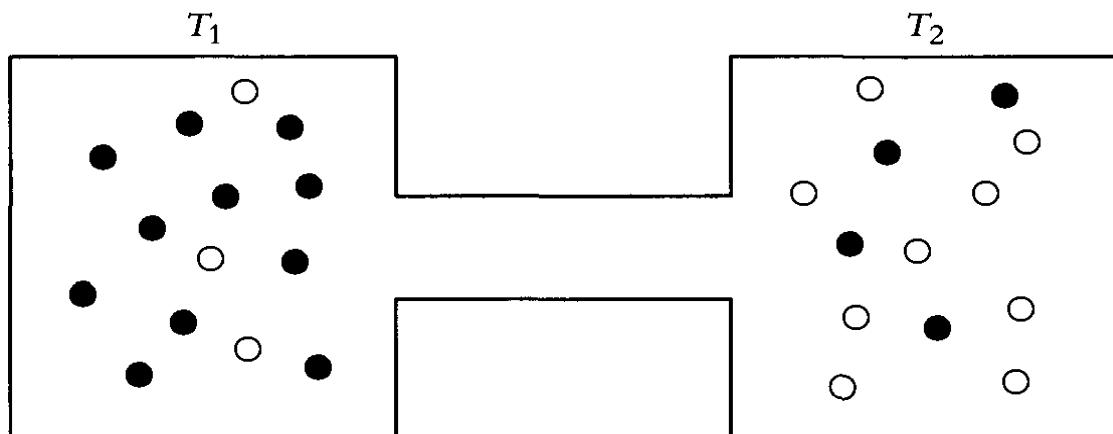
* Όταν αναφερόμαστε στον επιστημονικό κλάδο Χάος τότε θα γράφεται με κεφαλαίο. Όταν γράφεται με μικρό, περιγράφει μία εκ των δυνατών καταστάσεων των δυναμικών συστημάτων, δηλαδή το να παρουσιάζουν χαοτική συμπεριφορά (π.χ. απεριοδικές ταλαντώσεις).

χημικής δυναμικής (δομές έκλυσης, βλ. κεφάλαιο III) όπου η επεξεργασία γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω διαγραμμάτων συγκεντρώσεων (διαγράμματα χώρου φάσης), συγκέντρωσης-χρόνου (χρονικές σειρές) ή παραμέτρου-απόκρισης (διαγράμματα διακλαδώσεων). Συνεπώς, οι τεχνικά δυσανάγωγες θεωρίες περί τοπολογικών προεκτάσεων που περιγράφονται στην παράγραφο I.4.2. δεν θα χρησιμοποιηθούν στα ποσοτικά κομμάτια της μετέπειτα μελέτης μας.

4.1. Αναντιστρεπτότητα-χρόνος

Ο καθηγητής αστρονομίας του Πανεπιστημίου του Cambridge, Arthur Stanley Eddington χαρακτήρισε την εντροπία «το βέλος του χρόνου»⁵⁰. Όπως αναλύθηκε, το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα με τη θεσμοθέτηση της αύξησης της εντροπίας των απομονωμένων συστημάτων, επέβαλε τη μονοκατευθυνόμενη χρονική ροή. Πέρα όμως από την αδιαμφισβήτητη ανάγκη εισαγωγής του βέλους του χρόνου (της θεμελιωδέστερης εκ των διαστάσεων της ανθρώπινης ύπαρξης) στην αποκρυπτογράφηση της φύσης, η προσπάθειά μας είναι να δείξουμε πως η πορεία του δεν πρέπει να σχετίζεται αποκλειστικά με την αύξηση της εντροπίας (ή του σημασιολογικού ομολόγου της, την αταξία). Η αναντιστρεψιμότητα (σε συνδυασμό με το πέρασμα του χρόνου), την οποία ο Pierre Duhem⁵¹ χαρακτήρισε ως *one of the most delicate principles in all of thermodynamics*, κάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες, έχει οργανωτικές ιδιότητες.

Ίσως το απλούστερο δυνατό παράδειγμα όπου η αναντιστρεψιμότητα επιτελεί δημιουργικό ρόλο είναι το ακόλουθο. Έστω ένα δοχείο που περιέχει δύο συστατικά, υδρογόνο και άζωτο, όπως στην εικόνα 3. Το σύστημα είναι απομονωμένο και ξέρουμε πως (με την πάροδο κατάλληλης χρονικής διάρκειας) η εντροπία του έχει λάβει τη μέγιστη τιμή της και άρα τα δύο συστατικά είναι όσο το δυνατόν πιο αναμεμιγμένα. Αν όμως επιβάλλουμε μια θερμοκρασία T_1 στο ένα τμήμα του και μια χαμηλότερη T_2 στο άλλο, τότε θα παρατηρήσουμε πως τα μόρια του ελαφρύτερου εκ των δύο συστατικών (υδρογόνο) θα πλειοψηφούν στη θερμή περιοχή, ενώ τα μόρια του βαρύτερου (άζωτο) θα πλειοψηφούν στη ψυχρή περιοχή. Με λίγα λόγια, μέσω μιας αναντίστρεπτης διεργασίας, όπως είναι η μεταφορά θερμότητας, το σύστημα έγινε πιο διατεταγμένο, μέσω του μερικού διαχωρισμού των συστατικών του. Το πέρασμα λοιπόν του χρόνου οδήγησε σε μείωση της εντροπίας του συστήματος. Η περιγραφείσα διεργασία είναι γνωστή ως θερμική διάχυση (thermal diffusion) ή φαινόμενο Soret (Soret effect) και αποτελεί συνηθισμένο παράδειγμα συστήματος κοντά στην ισορροπία (βλ. παράγραφο II.2.).



Εικόνα 3

Πηγή: Ilya Prigogine (1997): “The End of Certainty. Time, Chaos, and the New Laws of Nature”, The Free Press (p.27).

Γενικεύοντας την ανάλυσή μας, καμία πιθανή έννοια της ζωής όπως τη ξέρουμε δε δύναται να υπάρξει χωρίς τις αναντίστρεπτες διεργασίες. Η ζωή στη Γη αναπτύχθηκε και διατηρείται μέσω συνεχούς ανταλλαγής ενέργειας και μάζας με τον Ήλιο. Τα συστήματα που βρίσκονται μακριά από την κατάσταση ισορροπίας, μέσω των αναντίστρεπτων διεργασιών, είναι ικανά να σχηματίσουν εξαιρετικά περίπλοκες δομές διαδραματίζοντας κεντρικό ρόλο στο φυσικό οικοδόμημα. Παρουσιάζουν πολυσήμαντη συνοχή, παράδειγμα της οποίας αποτελεί η χρονική οργάνωση (χημικές ταλαντώσεις) που είναι και το κύριο θέμα της Δ.Ε. Όλες αυτές οι αυτοοργανωμένες δομές συνεπάγονται σαφώς μείωση της εντροπίας η οποία επιτυγχάνεται μέσω του σχήματος της εικόνας 1. Η εμφάνισή τους είναι αδύνατη σε περιοχές κοντά στην ισορροπία όπου κάθε διαφοροποίηση εξαλείφεται, καθοδηγούμενη από οικουμενικά κριτήρια εξέλιξης [«ακροτατικοποίηση» συγκεκριμένων μεγεθών (βλ. κεφάλαιο II)]. Μόνο μέσω της μελέτης τέτοιων συστημάτων προσεγγίζουμε -έστω και κατ' εικόνας- τις πραγματικές διεργασίες, μελετώντας τη φύση με όρους που ανταποκρίνονται στη δική της πραγματικότητα.

Από τα συμφραζόμενα, εγείρεται αναπόφευκτα το οντολογικής, όσον αφορά την επιστήμη της Θερμοδυναμικής (και όχι μόνο), ερώτημα του αν εκείνη μελετά προβλήματα του αληθινού κόσμου ή αν περιορίζεται σε κατασκευασμένες-εξιδανικευμένες μικρογραφίες του. Φυσικά, οι αντιστρεπτές διεργασίες και οι καταστάσεις ισορροπίας εξακολουθούν να υφίστανται έστω και ως (αναμφισβήτητα χρήσιμες) σχηματοποιήσεις και μελετώνται συνεπώς από τις αρχές της Κλασικής Θερμοδυναμικής ή/και Φυσικοχημείας. Παρ' όλα αυτά, αποτελούν ένα περιορισμένο τμήμα μιας πραγματικότητας που κατακλύζεται από περίπλοκα συστήματα, ανοιχτά στο περιβάλλον τους. Τα ακριβή λόγια του Pippard⁵², όπως διατύπωσε στο βιβλίο του «The Elements of Classical Thermodynamics», αποδίδουν εναργώς αυτήν τη θέση: *Strictly speaking the reversible change is an abstract idealization – all changes that occur in nature are more or less irreversible, and exhibit therefore a preferential tendency.*

4.2. Χαρακτηριστικά της νέας δυναμικής περιγραφής

Το δεύτερο μέρος της καινοφανούς προσέγγισης αφορά τη δυναμική περιγραφή των συστημάτων. Τα συστήματα μακριά από την ισορροπία, ικανά να παρουσιάσουν χαοτική συμπεριφορά, δεν μπορούν να περιγραφούν με όρους μεμονωμένων, αντιστρέψιμων τροχιών όπως προβλέπει η Κλασική Δυναμική. Η αναπαράσταση της χρονικής τους εξέλιξης απαιτεί νέους τοπολογικούς χώρους που πλέον παρέχονται από τη σύγχρονη φασματική θεωρία. Η θεμελίωση και διατύπωση της δυναμικής των χαοτικών συστημάτων γίνεται σε πιθανοκρατικό επίπεδο και είναι συνδεδεμένη με τη συνολική προσπάθεια ανανέωσης της Κλασικής Δυναμικής.

Οι απαρχές της θεωρίας μας τοποθετούνται στα τέλη του 19^{ου} αιώνα όταν ο Julius Henri Poincaré διατύπωσε ένα θεμελιώδες ερώτημα. Είναι ο φυσικός κόσμος ισόμορφος με ένα σύστημα μη-αντιδρώντων μεταξύ τους μερών; Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την κλασική (χαμιλτονιανή) ανάλυση της δυναμικής των (κβαντομηχανικών) συστημάτων κάθε σύστημα χαρακτηρίζεται από το άθροισμα της κινητικής ενέργειας των σωματιδίων που το αποτελούν και της δυναμικής ενέργειας

λόγω της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων αυτών. Το ερώτημα μπορεί να επαναδιατυπωθεί, υπό αυτούς τους όρους, ως: Μπορούμε να απαλείψουμε τις αλληλεπιδράσεις;

Αν η απάντηση είναι ναι, τότε όλες οι δυναμικές κινήσεις είναι παρόμοιες με την κίνηση ελεύθερων μη-αντιδρώντων σωματιδίων (όπως, για παράδειγμα, η κίνηση των μορίων ενός ιδανικού αερίου). Φυσικά, έννοιες όπως χρόνος, αυτοοργάνωση, συνεκτική δομή και περιπλοκότητα δεν δύναται να έχουν καμία φυσική υπόσταση. Τα συστήματα στα οποία μπορούμε να απαλείψουμε τις αλληλεπιδράσεις ονομάζονται ολοκληρώσιμα. Ενδεικτικά, ένας ορισμός των ολοκληρώσιμων συστημάτων, σε μαθηματική ορολογία, είναι: Τα δυναμικά συστήματα N εξισώσεων που -έστω και με κατάλληλο μετασχηματισμό των μεταβλητών- οι εξισώσεις αυτές είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Ένα τυπικό παράδειγμα ολοκληρώσιμου συστήματος είναι το ηλιακό μας σύστημα, αφού η κίνηση κάθε πλανήτη μπορεί να αποσυζευχθεί και να μελετηθεί ξεχωριστά.

Αντίθετα, τα συστήματα στα οποία πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι αλληλεπιδράσεις των επιμέρους μονάδων που τα απαρτίζουν, ονομάζονται μη-ολοκληρώσιμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μη-ολοκληρώσιμου συστήματος είναι το σύστημα που περιγράφει την κίνηση ενός αστέρα μέσα σ' ένα γαλαξία υπό την επίδραση άλλων ουράνιων σωμάτων.

Ο Poincaré και ο Heinrich Bruns απέδειξαν ότι τα δυναμικά συστήματα είναι στη συντριπτική τους πλειοψηφία μη-ολοκληρώσιμα⁵³. Ο λόγος τον οποίο υπέδειξαν ως αιτία είναι ο συντονισμός (resonance) μεταξύ των συχνοτήτων των μερών (σωματιδίων, μορίων κ.λπ.) του συστήματος, έννοια που εκφράζει τον βαθμό της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης. Αν υπάρχουν «αρκετοί» συντονισμοί μεταξύ των συχνοτήτων των μερών του συστήματος τότε δεν μπορούμε να απαλείψουμε τις αλληλεπιδράσεις και το σύστημα είναι μη-ολοκληρώσιμο.

Τη δεκαετία του 1950 οι Kolmogorov, Arnold και Moser (από τα αρχικά των ονομάτων τους η θεωρία που ανέπτυξαν απαντάται στη βιβλιογραφία ως KAM) επέκτειναν* τη σκέψη του Poincaré, αποδεικνύοντας πως η τυχαιότητα βρίσκεται στην καρδιά της μικροσκοπικής δυναμικής των συστημάτων, συντρίβοντας κάθε φιλοδοξία για ντετερμινιστική περιγραφή ακόμη και δυναμικών συστημάτων με δύο μόνο βαθμούς ελευθερίας⁵⁴.

Με αυτές τις ιστορικές καταβολές εισήχθη η θεώρηση περί χαοτικής δυναμικής του Prigogine^{55, 56, 57} που θα περιγράψουμε, ανθολογώντας την αποκλειστικά με ποιοτικούς όρους καθώς η αυστηρή μαθηματική θεμελίωσή της είναι αρκετά τεχνική. Ορισμένως, έχουν προταθεί κατά καιρούς διαφορετικές προτάσεις για τη θεμελίωση των νόμων του Χάους [όπως αυτή του Steve Smale⁵⁸, η οποία βασίζεται στη θεωρία των ομοκλινικών σημείων (homoclinic points)].

Η θεωρία αυτή λοιπόν, μιλά για την περιγραφή της δυναμικής των συστημάτων με όρους στατιστικών συνόλων (statistical ensembles), μια προσέγγιση που πρωτοεισηγήθη (με διαφορετικά κίνητρα) από τον Josiah Gibbs (που, εκτός των άλλων, υπήρξε και εκ των θεμελιωτών της στατιστικής μηχανικής). Τα μη-ολοκληρώσιμα συστήματα υπό μελέτη προσεγγίζονται απευθείας με χρήση πιθανοτήτων μελετώντας την εξέλιξη της κατανομής της πιθανότητάς τους και όχι

* Η θεωρία KAM περιγράφει τη δυναμική συμπεριφορά μιας κλάσης μη-ολοκληρώσιμων συστημάτων. Υπαγορεύει πως όσο μεγαλώνει η ενέργεια του συστήματος, ο χαοτικός του χαρακτήρας τείνει να επικρατήσει.

ξεχωριστές τροχιές των υπομονάδων του^{*}. Κατά αυτόν τον τρόπο, χρησιμοποιούνται κατευθείαν στατιστικά εργαλεία για τη δυναμική περιγραφή ενός συστήματος (πιθανοκρατική θεμελίωση) και όχι αντιστρεπτές τροχιές (Νευτώνεια Μηχανική) ή κυματοσυναρτήσεις (Κβαντομηχανική). Η υστεροβουλία της παρουσίασης της θεωρίας του Boltzmann στην παράγραφο I.3.2. έγκειται στις ομοιότητες της σκέψης του με τον φορμαλισμό που παρουσιάζουμε. Πραγματεύονται και οι δύο σύνολα και όχι μονάδες, μιλώντας για στατιστικά πιθανότερες μελλοντικές καταστάσεις. Με άλλα λόγια, δεν εστιάζουν στην ακριβή γνώση της θέσης ή/και της ταχύτητας ενός σωματιδίου, αντιθέτως, προσπαθούν να υπολογίσουν τις κατά μέσο όρο ιδιότητες του συστήματος (που πλέον αντιμετωπίζεται ολιστικά). Ανεξάρτητα από την αποτυχία της να περιγράψει όλες τις πιθανές καταστάσεις ενός συστήματος η, *avant la lettre*, πιθανοκρατική σκέψη του Boltzmann, είναι προπομπός της σύγχρονης θεωρίας της δυναμικής.

Συγκεκριμενοποιώντας στοιχειωδώς τις σκέψεις αυτές, αναφέρουμε πως η συνήθης δυναμική περιγραφή των συστημάτων (που συμπεριλάμβανε και τα κβαντομηχανικά συστήματα) γινόταν εντός του φορμαλισμού των χώρων Hilbert. Εντός αυτής της περιγραφής η δυναμική ενός συνόλου ανάγεται στη δυναμική του ατόμου. Όμως έξω από το χώρο Hilbert υπάρχουν περιπτώσεις, που ήδη αναφέρθηκε πως είναι και η πλειοψηφία, όπου αυτή η αναγωγή δεν μπορεί να γίνει και άρα η συλλογική περιγραφή δεν ανάγεται στην ατομική συμπεριφορά. Το ερώτημα λοιπόν είναι τότε η πληθυσμιακή δυναμική είναι μη-αναγώγιμη και προσανατολισμένη και τότε όχι. Η απάντηση είναι ότι είναι αναγώγιμη σε απλές περιπτώσεις (πλανητική κίνηση, ιδανικό εκκρεμές κ.λπ.) αλλά γενικώς είναι πάντα μη-αναγώγιμη. Τότε είναι που η πιθανολογική συλλογική περιγραφή γίνεται θεμελιώδης περιγραφή. Έτσι προκύπτει η πιθανολογική και χρονικά προσανατολισμένη θεώρηση του σύμπαντος. Οι χώροι που καλούνται να πραγματώσουν αυτού του είδους την περιγραφή ονομάζονται εξοπλισμένοι χώροι Hilbert (rigged Hilbert spaces) και δεν θα αναλυθούν παραπάνω.

Αναφέρεται επίσης, πως η πραγμάτευση αυτή καταφέρνει να καταστήσει την αναντιστρεψιμότητα ουσιαστικό στοιχείο στην περιγραφή του κόσμου, συμπεριλαμβάνοντάς τη στους δυναμικούς νόμους. Σε αδρές γραμμές, η θεωρία μάς υποδεικνύει πως οι διεργασίες ακόμη και σε μικροσκοπικό επίπεδο μπορούν να συμβούν με συγκεκριμένη χρονική σειρά, εισάγοντας έτσι την έννοια της «χρονικής διαδοχής» των φαινομένων στο κάδρο της στατιστικής περιγραφής. Ένα μακροσκοπικό παράδειγμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, κατ' αναλογία, είναι το εξής. Αν πετάξουμε μια πέτρα σε μια λίμνη τότε στο σημείο όπου βυθίζεται η πέτρα θα σχηματιστούν ομόκεντροι κύκλοι με διαστελλόμενες ακτίνες-περιφέρειες. Η εμπειρία του φυσικού κόσμου μάς υπαγορεύει πως δε θα δούμε ποτέ την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή τους κύκλους να συρρικνώνονται, να σβήνουν σ' ένα κοινό κέντρο και την πέτρα να γυρνάει πίσω. Κατ' αντιστοιχία εισάγεται στην πραγμάτευση της δυναμικής των μικροσκοπικών συγκρούσεων (που είναι η έκφραση της αλληλεπίδρασης των μη-ολοκληρώσιμων συστημάτων) μια χρονική διαδοχή των πιθανών δυναμικών καταστάσεων. Σαφώς η ποιοτική αυτή περιγραφή έχει το μαθηματικό της αντίκρισμα μέσω τροποποίησης ορισμένων εξισώσεων⁵⁹ αλλά δε θα περιγραφεί εδώ.

^{*} Η μη-αναγώγιμη σε ξεχωριστές μονάδες δυναμική αυτών των συστημάτων είναι αντίστοιχη με την προσέγγιση επιστημών όπως η Κοινωνιολογία ή η εξελικτική θεωρία όπου δεν μπορούμε να ανάγουμε τη συμπεριφορά της κοινωνίας ή των μελών ενός είδους στη συμπεριφορά μίας μονάδας τους.

Σε ό,τι αφορά τις δυνατότητες πρόβλεψης της εξέλιξης των μη-ολοκληρώσιμων, ασταθών συστημάτων, ίσως ο δαίμονας του Laplace, που μας στοιχειώνει για δύο περίπου αιώνες, ήρθε η ώρα να ξορκιστεί. Όπως θα ειπωθεί στα επόμενα κεφάλαια, τα συστήματα που διέπονται από μη-γραμμικούς νόμους, καθιστούν αδύνατη την πρόβλεψη της μελλοντικής τους συμπεριφοράς ακόμα και αν είχαμε τις υπερβατικές ικανότητες ενός παντογνώστη δαίμονα. Κάποια από τα πρώτα συμπεράσματα της λεγόμενης θεωρίας τους Χάους αποδεικνύουν πως απλά, ντετερμινιστικά συστήματα με σχετικά μικρό πλήθος ανεξάρτητων μεταβλητών μπορούν να παρουσιάσουν τυχαία συμπεριφορά και οφείλουν να αντιμετωπιστούν με στοχαστικές μεθόδους⁶⁰. Στο κεφάλαιο III θα δούμε, πως καθώς το σύστημα απομακρύνεται από την ισορροπία φτάνει στα λεγόμενα σημεία διακλάδωσης (bifurcation points) όπου η ντετερμινιστική δυνατότητα περιγραφής αποκλείεται αυτομάτως. Η μαθηματική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι οι μη-γραμμικές σχέσεις που διέπουν την δυναμική εξέλιξη της πλειοψηφίας των συστημάτων.

Επιπροσθέτως, ακόμη και, εκ πρώτης όψεως, απλά μη-γραμμικά συστήματα είναι εξαιρετικά ευαίσθητα ως προς τις αρχικές συνθήκες. Δύο αρχικές τιμές παραμέτρων (δηλαδή αρχικές τιμές που δίνουμε σε μια μη-γραμμική, ντετερμινιστική εξίσωση που περιγράφει τη συμπεριφορά ενός συστήματος) που διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα θα ακολουθήσουν εντελώς διαφορετική πορεία. Σε τέτοια συστήματα πρέπει να ξέρουμε με άπειρη ακρίβεια τις αρχικές τους συνθήκες, αλλιώς η προβλεπόμενη, μέσω ντετερμινιστικών εξισώσεων, τιμή των παραμέτρων τους θα διαφέρει παρασάγγας από την παρατηρούμενη. Όμως, ο Heisenberg (με την αρχή της απροσδιοριστίας) κατέστησε σαφές πως είναι φύσει ανυπόστατος ο ισχυρισμός πως μπορούμε να γνωρίζουμε ακριβώς τις αρχικές συνθήκες*. Άρα, σε συστήματα με μη-γραμμικούς μηχανισμούς εξέλιξης (π.χ. καιρικές συνθήκες) είναι αδύνατο να προβλέψουμε από ένα σημείο και μετά τη συμπεριφορά τους^{xvi,xix}.

Μπορούμε, με λίγα λόγια, να πούμε πως η αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg (ή η Κβαντομηχανική, αν θεωρηθεί ότι η αρχή αυτή αποτελεί θεμέλιο λίθο της) αναίρεσε τις προϋποθέσεις του λαπλασιανού δαίμονα, ενώ η επιστήμη του Χάους (και η μη-γραμμική της φύση που προσδίδει εγγενή αδυναμία μακρόπνοης πρόβλεψης) κατέστησε αδύνατο και το απώτερο όνειρο του Laplace.

Αφουγκραζόμενοι όλα τα παραπάνω, πιθανώς η Νευτώνεια Φυσική να δεχτεί ένα ακόμη πλήγμα⁶¹. Το πρώτο ήταν η ανεξαρτησία της πεπερασμένης ταχύτητας του φωτός c από τον παρατηρητή-που οδήγησε στην ανάπτυξη της Ειδικής Θεωρίας της Σχετικότητας. Το δεύτερο η πεπερασμένη φύση της σταθεράς του Planck h -θεμέλιο της Κβαντομηχανικής. Το τρίτο ίσως να είναι η αποδοχή των πεπερασμένων υπολογιστικών και παρατηρησιακών μας δυνατοτήτων. Η Κβαντομηχανική και η Ειδική Σχετικότητα ενδέχεται να υποστούν με τη σειρά τους τις ανάλογες τροποποιήσεις. Η Κβαντομηχανική, από τη μία, είναι αντιστρέψιμη και ντετερμινιστική όσο και η Νευτώνεια Μηχανική καθώς όπως αναφέρθηκε, η κυματοσυνάρτηση εξελίσσεται αέναα πίσω και μπροστά στο χρόνο. Το ίδιο ισχύει και για τις εξισώσεις κίνησης της Ειδικής Σχετικότητας.

* Ακόμα όμως και αν καταφέρουμε μια υψηλή προσέγγιση των αρχικών συνθηκών, τότε η χρήση υπολογιστών που επιστρατεύεται για την εξαγωγή των τιμών των μη-γραμμικών εξισώσεων που καθοδηγούν το σύστημα, θα δημιουργούσε ένα αντίστοιχο πρόβλημα. Αργά ή γρήγορα ο υπολογιστής θα χρειαζόταν να κάνει στρογγυλοποίηση κάποιας τιμής περικόπτοντας μερικά τελικά ψηφία. Λόγω της προειρημένης υπερευαισθησίας στις αρχικές συνθήκες και πάλι θα παρατηρούσαμε απόκλιση μεταξύ προβλεπόμενης και παρατηρούμενης λύσης των εξισώσεων.

Στο επόμενο κεφάλαιο ξεκινά η παρουσίαση των τριών κατηγοριών συστημάτων (ισορροπία, κοντά στην ισορροπία, μακριά από την ισορροπία). Στην τρίτη, κυρίως, κατηγορία (που είναι και το κυρίως θέμα), ενσαρκώνεται το θεωρητικό πανόραμα που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο που τελειώνει εδώ.

Κεφάλαιο II: Στάσιμες Καταστάσεις

Η μελέτη της Δ.Ε. θα περιοριστεί σε χημικά συστήματα. Για τους σκοπούς της ανάλυσής μας ταξινομούμε τα χημικά συστήματα, με κριτήριο την απόστασή τους από την ισορροπία, σε τρία επιμέρους είδη. Συστήματα στην κατάσταση ισορροπίας (equilibrium systems), συστήματα κοντά στην ισορροπία (systems close-to-equilibrium) και συστήματα μακριά από την ισορροπία (systems far-from-equilibrium). Οι δύο πρώτες περιοχές, που υπάγονται στην κατηγορία των στάσιμων καταστάσεων, θίγονται στο κεφάλαιο II, ενώ η τρίτη στο κεφάλαιο III.

1. Η κατάσταση ισορροπίας

Από τις τρεις διακεκριμένες περιοχές της ανάλυσής μας, η πρώτη είναι η κατάσταση ισορροπίας. Στο κεφάλαιο αυτό θα περιοριστούμε στην εξέταση των, ποιοτικών κατά κύριο λόγο, πλευρών της που άπτονται των ενδιαφερόντων μας. Από τη στιγμή μάλιστα που η ισορροπία αποτελεί το κατ' εξοχήν αντικείμενο μελέτης της παραδοσιακής Θερμοδυναμικής, χαρτογραφούνται και μερικές βασικές αρχές της εν λόγω επιστήμης.

Αρκούμενοι λοιπόν σε περιγραφική ανάλυση (με εννοιολογικές αποχρώσεις), ανάλογα με την επιλογή των εντασιακών μεταβλητών που διατηρούνται, μέσω εξωγενών παρεμβάσεων, σταθερές, η κατάσταση ισορροπίας μπορεί να χαρακτηριστεί τόσο μαξιμαλιστικά (στην έννοια της μεγιστοποίησης μιας χαρακτηριστικής συνάρτησης) όσο και μινιμαλιστικά (στην έννοια της ελαχιστοποίησης μιας χαρακτηριστικής συνάρτησης).

Η μαξιμαλιστική εκδοχή είναι ήδη γνωστή από το προηγούμενο κεφάλαιο και απαντάται σε απομονωμένα συστήματα όπου ανεξαρτήτως από πού ξεκινά, το σύστημα καταλήγει πάντοτε στην κατάσταση η οποία μεγιστοποιεί την εντροπία του. Οι συναρτήσεις που, για σταθερές τις (φυσιο)λογικές μεταβλητές τους, παρουσιάζουν σχετικό μέγιστο στην κατάσταση ισορροπίας, ονομάζονται και συναρτήσεις Massieu⁶², αλλά δεν θα μας απασχολήσουν άλλες πέραν της εντροπίας.

Το μεγάλο όμως ερμηνευτικό πλεονέκτημα της κατάστασης ισορροπίας είναι πως δύναται να χαρακτηριστεί με βάση παραμέτρους πιο εύκολα μετρήσιμους (σε σχέση με τη μη-μετρήσιμη -αλλά υπολογίσιμη- ποσότητα της εντροπίας). Στη μινιμαλιστική εκδοχή λοιπόν, αν θέσουμε περιορισμούς σε εντασιακές μεταβλητές της επιλογής μας (σε κλειστά συστήματα και όχι μόνο σε απομονωμένα) η εξέλιξη του συστήματος προς την ισορροπία αντιστοιχεί στην πορεία προς την

ελαχιστοποίηση μιας εκάστοτε συνάρτησης. Οι συναρτήσεις που στην κατάσταση ισορροπίας, για σταθερές τις (φυσιο)λογικές τους μεταβλητές, εμφανίζουν σχετικό ελάχιστο ονομάζονται θερμοδυναμικά δυναμικά.

Παρατίθεται η απόδειξη για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs υπό σταθερά p και T και με τον ίδιο τρόπο εξάγονται αντίστοιχα συμπεράσματα για άλλα θερμοδυναμικά δυναμικά. Τα συμπεράσματα αυτά είναι άμεση απόρροια του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος.

Η ενέργεια Gibbs ορίζεται⁶³ (και) ως:

$$G = U + pV - TS \quad (\text{II.1.1.})$$

Λαμβάνοντας το ολικό διαφορικό της παραπάνω σχέσης έχουμε:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (\text{II.1.2.})$$

Από το 1^ο θερμοδυναμικό αξίωμα ισχύει ότι $dU = dQ - pdV$. Ακόμη, λόγω του ότι η ανταλλασσόμενη θερμότητα σε κλειστό σύστημα είναι ίση με Td_eS , η συνολική μεταβολή της εντροπίας ίση με $dS = d_eS + d_iS$ και υπό σταθερά p ($dp=0$) και T ($dT=0$) που αποτελούν τις (φυσιο)λογικές μεταβλητές της ενέργειας Gibbs, έχουμε:

$$dG = Td_eS - pdV + pdV + Vdp - Td_eS - Td_iS - SdT \quad (\text{II.1.3.})$$

$$\text{Άρα } dG = -Td_iS \leq 0 \quad (\text{II.1.4.})$$

Άρα, υπό σταθερά p και T , η ενέργεια Gibbs παρουσιάζει ακρότατο στην κατάσταση ισορροπίας (όπου $d_iS=0$), και μάλιστα ελάχιστο. Η συνάρτηση Gibbs λοιπόν είναι γνησίως μονότονη κατά τη μετάβασή της προς την ισορροπία (συμπέρασμα που θα μας απασχολήσει κατά την πραγμάτευση των χημικών ταλαντώσεων). Αντίστοιχα, υπό σταθερά S και V , στην κατάσταση ισορροπίας ελαχιστοποιείται η εσωτερική ενέργεια U . Για σταθερά p και S ελαχιστοποιείται η ενθαλπία H . Για σταθερά V και T ελαχιστοποιείται η ενέργεια Helmholtz. Η απόδειξη για καθένα από αυτά είναι αντίστοιχη με αυτήν που παραθέσαμε και μπορεί να βρεθεί στην βιβλιογραφία⁶⁴. Η ελαχιστοποίηση ενός θερμοδυναμικού δυναμικού δεν συνεπάγεται την ελαχιστοποίηση όλων των υπολοίπων θερμοδυναμικών δυναμικών ή τη μεγιστοποίηση όλων των συναρτήσεων Massieu. Απεναντίας, τελεί υπό την εξάρτηση των εντασιακών παραμέτρων που θα διατηρηθούν σταθερές.

Στη δική μας ανάλυση η κατάσταση ισορροπίας θα περιγράφεται μέσω της μεγιστοποίησης της εντροπίας ή την ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs. Ένας απλός, περιγραφικός ορισμός της θα μπορούσε να την αποδίδει ως την κατάσταση στην οποία βαίνει αναντίστρεπτα, και αναπόδραστα θα καταλήξει, ένα απομονωμένο σύστημα ανεξάρτητα από το πού ξεκινάει. Χαρακτηρίζεται από την ομοιομορφία των εντασιακών του μεταβλητών (π.χ. θερμοκρασία T , πίεση P , χημικό δυναμικό μ , ηλεκτρικό δυναμικό Φ) σε όλο το εύρος του. Στην κατάσταση αυτή μηδενίζονται οι ροές J , οι δυνάμεις F και ο ρυθμός παραγωγής εσωτερικής εντροπίας d_iS , ενώ η τιμή της εσωτερικής εντροπίας μεγιστοποιείται. Εν γένει, η κατάσταση ισορροπίας αποτελεί υποκατηγορία των στάσιμων καταστάσεων [η στάσιμη κατάσταση αποτελεί συνθήκη αναγκαία (αλλά όχι ικανή) για κατάσταση ισορροπίας] και ως τέτοια, είναι χρονικά αμετάβλητη, εάν δεν διαταραχθεί.

Η ευστάθεια της κατάστασης αυτής μάλιστα αποτελεί σημαντική παράμετρο για τη μελέτη μας. Άπαξ το σύστημα φτάσει στην ισορροπία δεν θα ξεφύγει ποτέ

αυθόρμητα από εκείνη. Σε μακροσκοπικά συστήματα που αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μορίων που κινούνται αδιαλείπτως, είναι επόμενο οι εντασιακές τους μεταβλητές να υπόκεινται σε μικροσκοπικές ταλαντώσεις. Στα συστήματα που βρίσκονται στην κατάσταση ισορροπίας, οι μεταβλητές αυτές δεν ξεφεύγουν ποτέ από την καθορισμένη τιμή τους και κάθε τέτοια διακύμανση εξαλείφεται. Η ύπαρξη ενός εξελικτικού κριτηρίου (ακροτατικοποίηση είτε συναρτήσεων Massieu είτε θερμοδυναμικών δυναμικών) είναι εγγυητής της σταθερότητας απέναντι σε μικροσκοπικές αυξομειώσεις από την κατάσταση ισορροπίας και όσο το σύστημα παραμένει απομονωμένο (ή κλειστό, και υπό συγκεκριμένους περιορισμούς) πάντοτε θα οδηγεί σε μηδενισμό της παράγωγου κάποιας εκ των χαρακτηριστικών συναρτήσεων (ελαχιστοποίηση των θερμοδυναμικών δυναμικών, μεγιστοποίηση των συναρτήσεων Massieu). Η κατάσταση ισορροπίας λοιπόν είναι πάντοτε σταθερή σε μικροσκοπικό επίπεδο τόσο απέναντι σε εσωτερικές όσο και σε εξωτερικές διακυμάνσεις. Ο θερμοδυναμικός κλάδος (όρος στον οποίο θα αναφερθούμε κατά την ανάλυση των διακλαδώσεων) στην κατάσταση αυτή δεν θα είναι ποτέ ασταθής.

Αναψηλαφώντας, τέλος, τις εννοιολογικές προεκτάσεις της κατάστασης ισορροπίας είναι σαφές πως η ύλη στην περιοχή αυτή είναι υπό μία έννοια «τυφλή» προς εξωτερικά ερεθίσματα και δεν δύναται να αλληλεπιδράσει με το περιβάλλον της. Η μελλοντική εξέλιξη των συστημάτων που ισορροπούν είναι εύκολα προβλέψιμη, ενώ οι αρχικές συνθήκες από τις οποίες ξεκινούν «ξεχνιούνται», από τη στιγμή που η «ειμαρμένη» τους είναι μονοσήμαντα καθορισμένη.

Μια τέτοια περιγραφή αδυνατεί να ανταποκριθεί στα χαρακτηριστικά που συναντάμε στον πραγματικό κόσμο που βρίθει διακυμάνσεων και αυξομειώσεων μεταξύ -σχεδόν αποκλειστικά- ανοιχτών συστημάτων. Καμία εξελικτική διαδικασία δεν μπορεί να λάβει χώρα όταν το παρελθόν δεν παίζει κανένα ρόλο στον συγκαθορισμό του μέλλοντος (προσαρμογή των ζωντανών οργανισμών στις συνθήκες του περιβάλλοντος-δαρβινική εξέλιξη των ειδών) και κανένα οργανωμένο φυσικό σύστημα δεν θα μπορούσε να ζήσει και να αναπτυχθεί στην κατάσταση ισορροπίας.

2. Συστήματα εκτός ισορροπίας-η γραμμική περιοχή

Το αντίξουν συμφέρον και εκ των διαφερόντων καλλίστην αρμονίαν και πάντα κατ' έριν γίνεσθαι.

Ηράκλειτος (DK 8)

Η περιοχή που χαρακτηρίζεται ως περιοχή κοντά στην ισορροπία καλείται γραμμική. Οι εντασιακές μεταβλητές του συστήματος παύουν να έχουν την ίδια τιμή σε όλο το εύρος του λόγω της εμφάνισης βαθμίδων δυνάμεων (θερμοκρασίας, συγκέντρωσης, πίεσης κ.λπ.) οι οποίες οδηγούν στον σχηματισμό αντίστοιχων ροών (θερμότητας, μάζας, όγκου κ.λπ.). Το χαρακτηριστικό γνώρισμα της εν λόγω κατάστασης είναι πως η σχέση μεταξύ των δυνάμεων F και των ροών (ή ρυθμών ροής) J είναι γραμμική, λόγω του ότι οι επιβαλλόμενες βαθμίδες είναι «ασθενείς». Φαινομενολογικοί νόμοι όπως του Fourier (αγωγή θερμότητας) και του Fick (διάχυση) είναι εμπειρικοί γραμμικοί νόμοι-εφαρμογές αυτής της θεωρίας. Στην πρώτη περίπτωση ο ρυθμός ροής θερμότητας είναι ανάλογος της βαθμίδας θερμοκρασίας και στη δεύτερη ο ρυθμός διάχυσης ανάλογος της βαθμίδας συγκέντρωσης. Η θεωρία της γραμμικής περιοχής, όπως θεμελιώθηκε τις πρώτες δεκαετίες του προηγούμενου αιώνα από τον Lars Onsager και αργότερα από τον Ilya

Prigogine, τοποθετεί αυτές τις σχέσεις στο κάδρο ενός ολοκληρωμένου θεωρητικού οικοδομήματος^{*}, την επιστήμη της Θερμοδυναμικής των αναντίστρεπτων διεργασιών. Πρόκειται με λίγα λόγια για επέκταση της Κλασικής Θερμοδυναμικής ώστε να συμπεριλαμβάνει και τις (αναντίστρεπτες) πραγματικές διεργασίες στη μακροσκοπική περιγραφή των συστημάτων.

Οι γραμμικοί νόμοι που συνδέουν δυνάμεις και ροές είναι της μορφής:

$$J_1 = L_{11} F_1 \quad (\text{II.2.1.})$$

Όπου J η ροή, F η αντίστοιχη δύναμη και L μια φαινομενολογική σταθερά. Λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των δυνάμεων και των ροών μέσα στο σύστημα η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$J_i = \sum_j L_{ij} F_j \quad (\text{II.2.2.})$$

Οι συντελεστές L_{ij} καλούνται φαινομενολογικοί συντελεστές, καθορίζονται από την εσωτερική δομή του μέσου και εξαρτώνται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η πίεση⁶⁵. Όταν δύο ή περισσότερες διεργασίες, ανεξάρτητες μεταξύ τους, επιδρούν σε ένα σύστημα, τότε η αλληλεπίδρασή τους γεννά ένα νέο φαινόμενο. Η παρατηρούμενη αυτή αλληλεπίδραση μεταξύ διαφορετικών δυνάμεων και ροών έχει επίσης μελετηθεί πριν την ολοκληρωμένη θεμελίωση της γραμμικής περιοχής⁶⁶ της Θερμοδυναμικής· και πάλι όμως για μεμονωμένες περιπτώσεις και όχι στο πλαίσιο μίας ολοκληρωμένης θεωρίας. Στις περιπτώσεις αυτές, αναφερόμαστε σε σύζευξη μεταξύ διαφορετικών ζευγών δυνάμεων και ροών. Η σύζευξη αυτή, όπως θα δούμε παρακάτω, υπόκειται σε συγκεκριμένους περιορισμούς.

Σημαντικό επίσης γνώρισμα της θεωρίας της γραμμικής περιοχής είναι η δυνατότητα υπολογισμού του ρυθμού παραγωγής εντροπίας, έννοια που παρουσιάστηκε στην παράγραφο I.3.1. Τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξε ο Prigogine για τη γραμμική περιοχή μάς επιτρέπουν να υπολογίσουμε τον όρο $d_i S$ (όταν αναφέρεται στην γραμμική περιοχή συνήθως συμβολίζεται με σ) με βάση τις διεργασίες που συμβαίνουν στο εσωτερικό του συστήματος. Ο ρυθμός παραγωγής εσωτερικής εντροπίας σ κοντά στην ισορροπία λοιπόν είναι το άθροισμα των γινομένων των δυνάμεων και των ροών που δρουν εντός του συστήματος⁶⁷, δηλαδή:

$$\sigma = \sum_i F_i J_i \quad (\text{II.2.3.})$$

Έτσι, ταυτοποιώντας τις ροές και τις δυνάμεις μέσα στο σύστημα, με την προϋπόθεση πως οι γραμμικοί φαινομενολογικοί νόμοι ισχύουν και αξιοποιώντας τις σχέσεις του Onsager που αναφέρονται παρακάτω, μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή του σ . Για τον όρο αυτό με βάση το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα ισχύει:

$$\sigma \geq 0 \quad (\text{II.2.4.})$$

Οι αναντίστρεπτες διεργασίες, που αναφέρονται ενδεικτικά ως παραδείγματα, είναι η ροή θερμότητας, η διάχυση και οι χημικές αντιδράσεις. Σε κάθε μία από αυτές αντιστοιχεί μία κινητήρια δύναμη που αποτελεί την αιτία για την εμφάνισή της. Με

^{*} Η συνολική μορφοποίηση του κλάδου έγινε για πρώτη φορά από τον De Groot στο βιβλίο του S. R. De Groot (1952): “Thermodynamics of Irreversible Processes”, Interscience Publishers

βάση αυτά τα φαινόμενα καλούμαστε να υπολογίσουμε τον ρυθμό παραγωγής (εσωτερικής) εντροπίας σ κοντά στην ισορροπία.

Φαινόμενο	Δύναμη F	Ροή(ρυθμός) J
Αγωγή Θερμότητας	$\nabla \frac{1}{T}$	Ροή Θερμότητας J_q
Διάχυση	$-\nabla \frac{\mu_k}{T}$	Ροή Μάζας J_m
Χημικές Αντιδράσεις	$\frac{A_j}{T}$	Ρυθμός αντίδρασης ν

Πίνακας 1

Χαρακτηριστικότερες περιπτώσεις αναντίστρεπτων διεργασιών-γραμμική περιοχή.

Ένα παράδειγμα της προειρημένης σύζευξης είναι αυτό μεταξύ ροής θερμότητας και μάζας*. Οι δύο ροές του φαινομένου αυτού, με βάση τη σχέση (II.2.2.) και τον πίνακα 1, αποδίδονται ως εξής:

$$J_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + L_{qm} \left[-\nabla \left(\frac{\mu_k}{T}\right)\right] \quad (\text{II.2.5.})$$

$$J_m = L_{mm} \left[-\nabla \left(\frac{\mu_k}{T}\right)\right] + L_{mq} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.2.6.})$$

Όπου τα L_{qq} , L_{qm} , L_{mm} , L_{mq} είναι τα L_{ij} της σχέσης (II.2.2.) και πειραματικά μετρήσιμες ποσότητες. Η αντίστοιχη παραγωγή εντροπίας υπολογίζεται από τη σχέση (II.2.3.):

$$\sigma = diS = J_q \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + J_m \left(-\nabla \frac{\mu_k}{T}\right) \quad (\text{II.2.7.})$$

Φυσικά, πέρα από τις τρεις πιο συχνά εμφανιζόμενες περιπτώσεις που αναφέρθηκαν, υπάρχουν η ηλεκτρική ροή I , η ροή όγκου J_M κ.ά. Ανάμεσα σε όλες αυτές τις διεργασίες παρατηρείται η σύζευξη που χαρακτηρίζεται από τις σχέσεις αμοιβαιότητας της επόμενης παραγράφου.

2.1. Σχέσεις αμοιβαιότητας του Onsager

Το 1931 ο Lars Onsager⁶⁸ αποτύπωσε τις πρώτες γενικές σχέσεις της Θερμοδυναμικής των καταστάσεων εκτός ισορροπίας. Οι σχέσεις αυτές αναφέρονται στην περίπτωση που έχουμε συνδυασμό-σύζευξη μεταξύ δυνάμεων και ροών. Η περιοχή ισχύς τους είναι αποκλειστικά η περιοχή που πραγματευόμαστε, δηλαδή εκεί που η συσχέτιση μεταξύ δυνάμεων και ροών είναι γραμμική. Ισχύουν ανεξαρτήτως της φυσικής κατάστασης (στερεό, υγρό, αέριο, κ.λπ.) του μέσου στο οποίο δρουν οι αναντίστρεπτες διεργασίες.

* Η διάδραση μεταξύ θερμότητας και μάζας έχει ως αποτέλεσμα δύο φαινόμενα. Το φαινόμενο Soret, όπου η ροή θερμότητας οδηγεί σε ροή μάζας (καλείται και θερμική διάχυση, αναφέρθηκε στην παράγραφο I.4.1.) και το φαινόμενο Dufour, όπου η βαθμίδα συγκέντρωσης οδηγεί σε ροή θερμότητας.

Για την ανακάλυψή του ο Onsager βραβεύτηκε με νόμπελ χημείας το 1968. Η διατύπωση των ομώνυμων σχέσεων υπήρξε καθοριστική για τη στροφή του ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας του 20^{ου} αιώνα στη μελέτη των καταστάσεων εκτός ισορροπίας. Σε συνδυασμό με τη μεταγενέστερη θεωρία του Prigogine για τις δομές έκλυσης, κατέστησε την επιστήμη της Θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας από καβαλιστικής φύσεως ενασχόληση, σε πεδίο άξιο ενδιαφέροντος.

Η θεωρία του Onsager* λοιπόν υπαγορεύει πως οι μικτοί φαινομενολογικοί συντελεστές L_{ij} ($i \neq j$) δύο ή περισσότερων συζευγμένων δυνάμεων εντός του συστήματος είναι ίσοι. Το απλούστερο δυνατό παράδειγμα (δύο μόνο συζευγμένα φαινόμενα) είναι το εξής. Έστω οι ροές J_1 και J_2 και οι αντίστοιχες δυνάμεις F_1 και F_2 . Οι δύο ροές, σύμφωνα με την (II.2.2.), είναι:

$$J_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2 \quad (\text{II.2.8.})$$

$$J_2 = L_{22}F_2 + L_{21}F_1 \quad (\text{II.2.9.})$$

Τότε, σύμφωνα με τον Onsager, ισχύει ότι $L_{12} = L_{21}$. Στο παράδειγμα της προηγούμενης παραγράφου δηλαδή ισχύει πως $L_{qm} = L_{mq}$. Αν έχουμε πάνω από δύο συζευγμένα γραμμικά φαινόμενα τότε ο πίνακας L_{ij} είναι συμμετρικός.

Μία ποιοτική περιγραφή του θεωρήματος αυτού είναι: Έστω ότι σε ένα σύστημα συναντάμε μία βαθμίδα θερμοκρασίας A_1 και μία βαθμίδα συγκέντρωσης B_1 . Οι ροές που αυτές προκαλούν είναι η ροή θερμότητας A_2 και η διάχυση (ροή μάζας) B_2 . Αν η δύναμη A_1 επηρεάζει τη ροή B_2 , τότε και η δύναμη B_1 επηρεάζει στον ίδιο βαθμό την ροή A_2 .

Δεν μπορούν όμως να συζευχθούν οποιαδήποτε φαινόμενα. Οι περιορισμοί τίθενται από το θεώρημα της επόμενης παραγράφου.

2.2. Θεώρημα Curie-Prigogine

Η εξάρτηση της σύζευξης βαθμωτών και διανυσματικών μεγεθών από τη χωρική συμμετρία πρωτομελετήθηκε από τον Pierre Curie⁶⁹, ο οποίος εισήγαγε και την υπό συζήτηση θεωρία, για διαφορετικές όμως περιπτώσεις από αυτές που μας αφορούν εδώ (μελετούσε φαινόμενα της φυσικής των κρυστάλλων όπως το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο⁷⁰). Ο Prigogine⁷¹ εφάρμοσε τα συμπεράσματα του Curie σε φυσικοχημικά συστήματα εκτός ισορροπίας, και έτσι το θεώρημα συνήθως απαντάται στη βιβλιογραφία ως θεώρημα Curie-Prigogine [μπορεί να βρεθεί και ως «θεώρημα συμμετρίας» (symmetry principle)].

Το θεώρημα αυτό υπαγορεύει πως οι μακροσκοπικές αιτίες έχουν πάντα μικρότερο ή -το πολύ- ίδιο βαθμό συμμετρίας με τα αποτελέσματά τους. Με άλλα λόγια, ένα μέγεθος με μεγάλη συμμετρία δεν μπορεί να παράξει ένα αποτέλεσμα με μικρότερη συμμετρία από αυτό. Κατά αυτόν τον τρόπο, τίθενται περιορισμοί στη σύζευξη μεταξύ δυνάμεων και ροών καθώς δεν μπορεί για παράδειγμα μια αιτία με υψηλή ισοτροπική συμμετρία (όπως οι χημικές αντιδράσεις) να έχει ως αποτέλεσμα μια ροή (όπως η ροή θερμότητας) με χαμηλότερη συμμετρία.

* Οι προϋποθέσεις και η αναλυτική της απόδειξη (που δεν παρατίθενται), εκτός από την αυθεντική τους πηγή (παραπομπή 68), μπορούν να βρεθούν και σε απλουστευτικά άρθρα όπως το: Howard J. M. Hanley (1964): “An Introduction to Nonequilibrium Thermodynamics”, *J. Chem. Ed.*, vol.41, no.12, p.647-653.

Πιο συγκεκριμένα, ο Curie θεμελίωσε^{xv} την ανάλυση αυτή πάνω σε τέσσερις παρατηρήσεις:

i) Εάν κάποιες αιτίες προκαλούν κάποια αποτελέσματα, τα στοιχεία συμμετρίας των αιτιών πρέπει να περιλαμβάνονται στα προκλιθέντα συμβάντα.

ii) Εάν τα αποτελέσματα παρουσιάζουν κάποια ασυμμετρία αυτή θα πρέπει να εμπεριέχεται και στα αίτια που τα προκαλούν.

iii) Τα αποτελέσματα, ενδεχομένως, να παρουσιάζουν μεγαλύτερη συμμετρία από τα αίτια που τα προκάλεσαν.

iv) Η συμμετρία ενός μέσου στο οποίο λαμβάνει χώρα ένα φαινόμενο δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από τη συμμετρία του φαινομένου.

Είναι λοιπόν σαφές ότι τα μακροσκοπικά αποτελέσματα απαιτούν την ύπαρξη συγκεκριμένου βαθμού ασυμμετρίας. Χωρίς αυτήν είναι αδύνατη η εμφάνιση των φαινομένων. Αν ένα μέσο έχει υψηλή συμμετρία τότε για να παράξει ένα φαινόμενο, πρέπει να «χαμηλώσει» τον βαθμό συμμετρίας του. Η διάρρηξη της συμμετρίας (symmetry breaking) γεννά το φαινόμενο. Η θεωρία έχει πολυσχιδείς βιολογικές προεκτάσεις αλλά δεν θα αναφερθούμε περαιτέρω σε αυτές (βλ. παραπομπή 82).

Σε ό,τι αφορά το «ζευγάρωμα» των δυνάμεων που μας απασχολεί εδώ, μπορεί να λάβει χώρα αποκλειστικά ανάμεσα σε:

i) Διανυσματικές δυνάμεις.

ii) Βαθμωτές δυνάμεις.

Ποτέ ανάμεσα σε μία βαθμωτή και μία διανυσματική δύναμη. Υπογραμμίζεται πως οι αναντίστροφες διεργασίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Τα βαθμωτά φαινόμενα (π.χ. χημικές αντιδράσεις κ.ά.) και τα διανυσματικά (π.χ. ροή θερμότητας, διάχυση κ.ά.). Οι βαθμωτές διεργασίες έχουν μεγαλύτερο βαθμό συμμετρίας από τις διανυσματικές. Άρα αυτά τα φαινόμενα δεν μπορούν να συζευχθούν σε ένα ισοτροπικό μέσο*. Αν λοιπόν υποθέταμε πως οι σχέσεις (II.2.8.) και (II.2.9.), αναφερόντουσαν σε χημική αντίδραση και μεταφορά θερμότητας, τότε οι συντελεστές L_{12} , L_{21} θα ήταν μηδενικοί καθώς σύμφωνα με το θεώρημα Curie-Prigogine, δεν υφίσταται αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο αυτών φαινομένων.

Αναφέρεται επίσης πως κλασικά φαινόμενα σύζευξης είναι το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο⁷², το φαινόμενο Soret και το φαινόμενο Dufour⁷³, σύζευξη κατά την διάχυση διαφορετικών χημικών ειδών⁷⁴, σύζευξη διαφορετικών χημικών αντιδράσεων⁷⁵, θερμοόσμωση⁷⁶, ηλεκτροόσμωση⁷⁷, ηλεκτροεναπόθεση⁷⁸ κ.ο.κ.

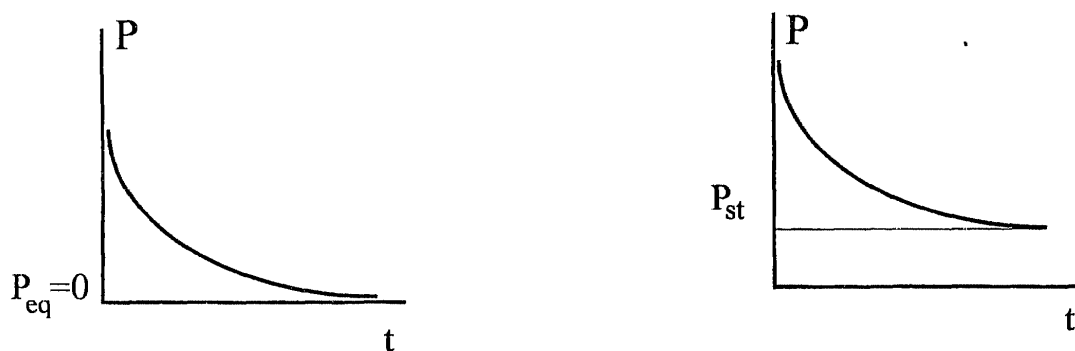
2.3. Θεώρημα ελάχιστης παραγωγής εντροπίας-γενικές παρατηρήσεις για τη γραμμική περιοχή

Κατ' αντιστοιχία με την περιγραφή της κατάστασης ισορροπίας μέσω μεγιστοποίησης ή ελαχιστοποίησης μεγεθών, στη γραμμική περιοχή εκτός ισορροπίας εισάγεται μία ανάλογη συνάρτηση. Η συνάρτηση αυτή είναι ο ρυθμός παραγωγής εσωτερικής εντροπίας σ που αναλύθηκε παραπάνω. Όταν το σύστημα κατασταλάζει σε στάσιμη κατάσταση εκτός ισορροπίας (σταθερές επιβαλλόμενες βαθμίδες δυνάμεων) αλλά εντός της ισχύος των σχέσεων του Onsager (δηλαδή εντός

* Τα συστήματα ισορροπίας και τα συστήματα κοντά στην ισορροπία είναι πάντοτε ισοτροπικά.

της γραμμικής περιοχής), η συνάρτηση σ λαμβάνει την ελάχιστη δυνατή τιμή της και τη διατηρεί, όσο οι συνθήκες που του έχουν επιβληθεί παραμένουν αμετάβλητες. Δηλαδή, οι επιβαλλόμενες βαθμίδες παραμένουν αμετάβλητες και τότε, αν και οι τιμές των εντασιακών μεταβλητών μπορεί να μεταβάλλονται κατά μήκος του συστήματος (το σύστημα είναι εκτός ισορροπίας), είναι παρ' όλα αυτά χρονικά ανεξάρτητες. Το σύστημα βρίσκεται σε χρονικά ανεξάρτητη, στάσιμη κατάσταση.

Οι στάσιμες αυτές καταστάσεις εκτός ισορροπίας είναι σταθερές. Η σταθερότητα αυτή εξασφαλίζεται από την ύπαρξη της συνθήκης ελαχιστοποίησης της παραγωγής εντροπίας σ . Συμπερασματικά, όπως στην ισορροπία κάθε διακύμανση φθίνει, οδηγώντας το σύστημα ξανά στην κατάσταση μέγιστης εντροπίας, έτσι ακριβώς εξαλείφεται και κάθε αυξομείωση στα συστήματα εντός της γραμμικής περιοχής, οδηγώντας το σύστημα ξανά στην κατάσταση ελαχιστοποίησης του ρυθμού σ .



Εικόνα 4

Χρονική εξέλιξη της παραγωγής εντροπίας P . Στο διάγραμμα αριστερά απεικονίζεται κατάσταση ισορροπίας όπου η παραγωγή εντροπίας (P_{eq}) μηδενίζεται. Στο διάγραμμα δεξιά απεικονίζεται στάσιμη γραμμική κατάσταση, όπου ο ρυθμός παραγωγής εντροπίας δεν μηδενίζεται αλλά παίρνει την ελάχιστη δυνατή τιμή του (P_{st}).

Πηγή: Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): “Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures”, John Wiley & Sons (p.404).

Με λίγα λόγια, όταν οι συνθήκες που καθορίζουν το σύστημα το επιτρέπουν, το σύστημα καταλήγει στην κατάσταση που μηδενίζει την παραγωγή εντροπίας, την κατάσταση ισορροπίας. Όταν επιβάλλονται ασθενείς εξωτερικές βαθμίδες δυνάμεων κάνει το «μη χειρόν βέλτιστων», ελαχιστοποιώντας την παραγωγή εντροπίας, καταλήγοντας δηλαδή όσο πιο κοντά γίνεται στην ισορροπία. Συγκριτικά διαγράμματα εξέλιξης της παραγωγής (εσωτερικής) εντροπίας στην ισορροπία (equilibrium) και στη στάσιμη κατάσταση κοντά στην ισορροπία (stationary state) οπτικοποιούν αυτά τα συμπεράσματα (εικόνα 4).

Η σημαντικότερη όμως εννοιολογική παράμετρος που απασχολεί και στη γραμμική περιοχή είναι η δυνατότητα εξέλιξης και αυτοοργάνωσης των συστήματος. Καθίσταται σαφές, πως από τη στιγμή που ένα «αυστηρό» εξελικτικό κριτήριο, ομόλογης φύσεως με αυτό της κατάστασης ισορροπίας, ποδηγετεί το μέλλον των συστημάτων όπου* δρουν αυτές οι «χαλαρές» δυνάμεις, τότε αυτό το μέλλον είναι και πάλι μονοσήμαντα καθορισμένο. Παρ' όλο που η παραγωγή εντροπίας δεν μηδενίζεται, το σύστημα οδηγείται στην κατάσταση της ελάχιστης δυνατής δραστηριότητας, καθ' υπαγόρευση των οριακών συνθηκών που του τίθενται.

* Πρέπει να αναφερθεί, πως ο ακριβής προσδιορισμός του εύρους ισχύος των γραμμικών φαινομενολογικών σχέσεων, εμπίπτει στο πεδίο της στατιστικής μηχανικής.

Άρα, και υπό συνθήκες κοντά στην ισορροπία, το σύστημα κατά την πορεία του προς τη στάσιμη κατάσταση εξαλείφει κάθε διαφοροποίηση και οργάνωση. Συνεπάγεται λοιπόν, πως ούτε στη γραμμική περιοχή μπορεί να υπάρξει η αναζητούμενη από εμάς -κατ' αναλογία- ταύτιση μεταξύ χημικών συστημάτων και οργανωμένων φυσικών κατασκευών. Η μόνη από τις τρεις καταστάσεις των συστημάτων που επιτρέπει αυτήν την οργάνωση είναι η αυτή που αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο, η περιοχή μακριά από την ισορροπία.

Κεφάλαιο III: Συστήματα Μακριά από την Ισορροπία

Καταλείποντας τις στάσιμες καταστάσεις, η επόμενη διακεκριμένη περιοχή, και σημείο ενδιαφέροντος της Δ.Ε., χαρακτηρίζεται περιφραστικά ως «κατάσταση μακριά από την ισορροπία». Το σύστημα φτάνει εκεί όταν εξωγενείς παράμετροι ελέγχου μεταβάλλονται κατάλληλα. Οι βαθμίδες επαυξάνονται και έτσι οι δυνάμεις παύουν να είναι γραμμικές συναρτήσεις των ροών· το σύστημα εισέρχεται στη μη-γραμμική περιοχή. Όσο το σύστημα βρίσκεται εκεί, είναι προφανές πως δεν μπορεί να φτάσει ποτέ σε κατάσταση ισορροπίας. Μπορεί μόνο υπό περιορισμούς (ανοιχτό σύστημα με συνεχή ανατροφοδότηση και διατήρηση παραμέτρων ελέγχου) να καταλήξει σε στάσιμη κατάσταση. Η στάσιμη αυτή κατάσταση ενδέχεται, για πρώτη φορά στη μέχρι τώρα ανάλυση, να είναι ασταθής απέναντι σε διακυμάνσεις και έτσι το σύστημα να βρεθεί σε μια τελείως διαφορετική μορφή.

Καθώς λοιπόν οδηγούμε ένα σύστημα μακριά από την ισορροπία εμφανίζονται χωροχρονικά οργανωμένες δομές οι οποίες ονομάστηκαν «δομές έκλυσης * » (dissipative structures) από τον Ilya Prigogine. Εντυπωσιακό χαρακτηριστικό των δομών έκλυσης είναι η συνοχή και η οργάνωσή τους, κάτι που επιτυγχάνεται μέσω επικοινωνίας τόσο των μικροσκοπικών κομματιών μεταξύ τους όσο και του συστήματος με το περιβάλλον. Το σύστημα παρουσιάζει «ομαδική συμπεριφορά» μέσω της αυθόρμητης μετάβασης από την αταξία και το θερμικό χάος (ισορροπία) σε μορφές υψηλής οργανωτικής δομής-τάξης. Παραδείγματα των δομών αυτών είναι η δισταθής και πολυσταθής ισορροπία, οι χημικές ταλαντώσεις, τα χημικά κύματα, τα στατικά μοτίβα, το ντετερμινιστικό χάος κ.ά. Ακόμη και γνώριμες περιπτώσεις όπως η μετάβαση ενός ρευστού από τη στρωτή στην τυρβώδη ροή με τον περίπλοκο σχηματισμό δινών και στροβίλων, απαιτεί την παρουσία ανάλογης μακροσκοπικής συνεργασίας των επιμέρους μερών του συστήματος. Συνολικά, τα φαινόμενα αυτά άπτονται του πεδίου της μη-γραμμικής δυναμικής και θα ήταν αδύνατο να συμβούν χωρίς την αλληλεπίδραση συστήματος-περιβάλλοντος· δημιουργούν και συντηρούν την υψηλή εσωτερική τους οργάνωση μέσω της εισροής ενέργειας από το περιβάλλον και της εξαγωγής εντροπίας σε αυτό. Από την πλειάδα πιθανών περιπτώσεων, εμείς θα εστιάσουμε στις χημικές ταλαντώσεις που για τον χημικό, αποτελούν το χαρακτηριστικότερο παράδειγμα δομής έκλυσης.

Αρχέτυπο όμως της αυτοοργάνωσης μακριά από την ισορροπία θεωρείται η συναγωγή κατά Bénard⁷⁹. Η πειραματική διάταξη για την παρατήρηση του φαινομένου περιέχει ένα δοχείο γεμάτο με υγρό το οποίο θερμαίνεται στην κατώτερη επιφάνειά του. Λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας, εμφανίζεται ροή θερμότητας κινούμενη από κάτω προς τα πάνω. Η μεταφορά αυτή αρχικά πραγματοποιείται μόνο μέσω αγωγής. Όσο όμως αυξάνεται η επιβαλλόμενη βαθμίδα, για μία κρίσιμη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του ανώτερου και του κατώτερου μέρους του υγρού, η κατάσταση του διαφοροποιείται ακαριαία. Όταν εκτός της αγωγής, η θερμότητα αρχίζει να μεταφέρεται και μέσω συναγωγής, εμφανίζονται συνεκτικές, εξαγωνικές δίνες σωματιδίων συγκεκριμένου μεγέθους, αυξάνοντας τον ρυθμό μεταφοράς θερμότητας. Παρατηρείται, με άλλα λόγια, σύνθετη χωρική οργάνωση του συστήματος, καθώς αυτό απομακρύνεται από την ισορροπία. Αν προσπαθήσουμε να ερμηνεύσουμε τη συμπεριφορά αυτή με βάση το μοντέλο του Boltzmann, θα δούμε πως αυτή απάδει εντελώς των προβλέψεών του. Σύμφωνα με τον Boltzmann, το σύστημα βαίνει προς την κατάσταση με τον μεγαλύτερο αριθμό πιθανών μικροκαταστάσεων W . Ο αριθμός αυτός είναι μέγιστος στην κατάσταση ισορροπίας. Εντούτοις, βλέπουμε μία περίπτωση που, σύμφωνα με το μοντέλο του Boltzmann, έχει απειροελάχιστες πιθανότητες να «επιλεγεί».

Ένα αξιοσημείωτο επίσης χαρακτηριστικό είναι πως καθώς απομακρυνόμαστε από την κατάσταση ισορροπίας ξεφεύγουμε από το επαναλαμβανόμενο και το καθολικό. Οι νόμοι που διέπουν τις καταστάσεις γύρω από την ισορροπία, όπως ήδη ειπώθηκε, είναι αμετάβλητοι σε όλο το φάσμα των πιθανών

* Στα ελληνικά μπορούν να αποδοθούν και ως εκλυτογενείς δομές, δομές απόσβεσης ή δομές διασκορπισμού. Προτιμήθηκε ο όρος δομές έκλυσης. Ο Prigogine επέλεξε τον όρο *dissipative structures* για να τονίσει πως τα φαινόμενα αυτά εμφανίζονται και διατηρούνται μέσω «διασκορπιστικών (dissipative)» διεργασιών, όπως χημικές αντιδράσεις, διάχυση κ.ο.κ. (Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): “Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures”, John Wiley&Sons, p.427). Οι διεργασίες αυτές, αντίθετα με τον εξισορροπητικό ρόλο που επιτελούν στις καταστάσεις ισορροπίας εξαλείφοντας κάθε ανομοιογένεια, μακριά από την ισορροπία έχουν δημιουργικές ικανότητες, οικοδομώντας οργανωμένες καταστάσεις.

συστημάτων. Αντιθέτως, στις καταστάσεις μακριά από την ισορροπία, συναντάται ποικιλία εναλλακτικών επιλογών που συγκαθορίζουν την πιθανή εξέλιξη στο φυσικοχημικό γίνεσθαι του συστήματος. Δεν υπάρχει γενικός νόμος-κριτήριο εξέλιξης που να καθοδηγεί τη συμπεριφορά του. Ένα σύστημα μπορεί να αντιδράσει με πολλούς διαφορετικούς τρόπους στις νέες συνθήκες που αντιμετωπίζει. Απεναντίας, είδαμε πως στην κατάσταση ισορροπίας υφίσταται το κριτήριο μεγιστοποίησης της εντροπίας ενώ στη γραμμική περιοχή, το κριτήριο ελαχιστοποίησης του ρυθμού παραγωγής εντροπίας. Για την κάθε περίπτωση ξεχωριστά, τα κριτήρια αυτά είναι υπεύθυνα τόσο για τη μονοσήμαντη εξέλιξη των συστημάτων που βρίσκονται εντός τους, όσο και για την οχύρωσή τους απέναντι σε οποιαδήποτε διαταραχή, εξασφαλίζοντας την ευστάθειά τους. Τα συστήματα μακριά από την ισορροπία όμως, δεν υπακούν σε κάποιο αντίστοιχο κριτήριο και δεν είναι πάντοτε ευσταθή. Για συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων τους, ενδέχεται η στάσιμη κατάστασή τους να γίνει ασταθής και, υπό την επίδραση πολύ μικρών (συχνά εκτός πειραματικού ελέγχου) διαταραχών, να ξεφύγουν από αυτήν και να εξελιχθούν σε μία από τις αναφερθείσες δομές. Η πρόβλεψη του πού θα καταλήξει ένα σύστημα που ξεφεύγει από μία ασταθή στάσιμη κατάσταση είναι εφικτή μόνο στα απλούστερα των συστημάτων⁸⁰.

Αναλύοντας τεχνικότερα τα χαρακτηριστικά της περιοχής, για να απομακρυνθεί ένα φυσικοχημικό σύστημα σε κατάλληλη «απόσταση» από την κατάσταση ισορροπίας πρέπει να μεταβληθεί κάποια από τις παραμέτρους ελέγχου. Πρακτικά, όπως θα αναφερθεί και στην παράγραφο III.2.6., όταν χειριζόμαστε έναν CSTR οδηγούμε το σύστημα μακριά από την ισορροπία μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία, κάποια ή κάποιες εκ των συγκεντρώσεων εισόδου, την ογκομετρική παροχή κ.ο.κ. Για τις διάφορες τιμές των παραμέτρων αυτών, παρατηρούμε διαφορετικά φαινόμενα. Τηρουμένων των αναλογιών, η απόσταση από την ισορροπία γίνεται παράγοντας για την περιγραφή των συστημάτων, όπως η θερμοκρασία στα συστήματα ισορροπίας. Ένα απλό φυσικό παράδειγμα απομάκρυνσης ενός συστήματος από την ισορροπία δίνεται στην παράγραφο III.2.2.

Δομές έκλυσης, παρ' όλα αυτά, μπορούν να δημιουργηθούν και σε κλειστά συστήματα (π.χ. ποτήρι ζέσεως, πιάτο Petri, δοκιμαστικός σωλήνας, αντιδραστήρας τύπου batch) αλλά θα είναι πάντοτε παροδικές καταστάσεις στην πορεία προς τον καθολικό ελκυστή κάθε κλειστού συστήματος, την κατάσταση ισορροπίας (βλ. παράγραφο III.2.6.).

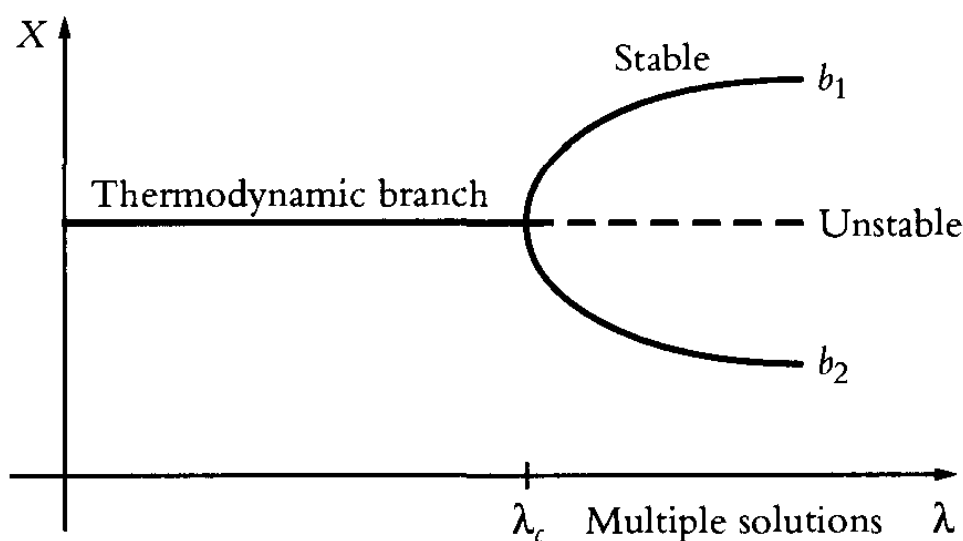
Σε αυτό το τρίτο κατά σειρά, και κεντρικό κεφάλαιο της Δ.Ε., εστιάζουμε σε μία αντίδραση που, λόγω του μη-γραμμικού της χαρακτήρα και της κατάλληλης απόστασης από την ισορροπία, εμφανίζει σχεδόν όλες τις πιθανές δομές έκλυσης. Από τις δομές αυτές, αναλύουμε αποκλειστικά τις χημικές ταλαντώσεις και τον μηχανισμό πραγματοποίησής τους.

1. Σημεία διακλάδωσης

Καθώς ένα σύστημα απομακρύνεται από την κατάσταση ισορροπίας, η πρώτη έννοια που συναντάται -και εκ των κεντρικότερων όλου του γνωσιοθεωρητικού φάσματος των καταστάσεων μακριά από την ισορροπία- είναι η έννοια των διακλαδώσεων (bifurcations). Ένας γενικός ορισμός της διακλάδωσης θα μπορούσε να την αποδίδει ως μια ποιοτική διαφοροποίηση στη φύση των λύσεων των (μη-γραμμικών) εξισώσεων που περιγράφουν το σύστημα. Όταν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο αυτό, διαρρηγνύεται ακαριαία η χρονική ή/και η χωρική συμμετρία του

συστήματος. Το παρελθόν του διαφέρει από το μέλλον του μέσω μιας αναντίστροφης διαφοροποίησης.

Η απλούστερη δυνατή μορφή διακλάδωσης είναι η πιρουνοειδής (pitchfork bifurcation). Όπως ήδη αναφέρθηκε, μέσω της μεταβολής μιας παραμέτρου ελέγχου (π.χ. κινητικές σταθερές, θερμοκρασία, συγκεντρώσεις εισόδου, ογκομετρική παροχή, ρυθμός ανάδευσης, ένταση ακτινοβολίας, χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα κ.ά.) το σύστημα μεταφέρεται σε συγκεκριμένη απόσταση από την ισορροπία. Για κάποια κρίσιμη τιμή αυτής της παραμέτρου (με την προϋπόθεση πως το σύστημα έχει τα απαραίτητα «μη-γραμμικά χαρακτηριστικά» που θα αναφερθούν παρακάτω) εμφανίζονται διακλαδώσεις και το σύστημα καλείται να επιλέξει ανάμεσα σε έναν ή περισσότερους πιθανούς κλάδους.



Εικόνα 5

Το διάγραμμα αυτό ανήκει στον τύπο διαγραμμάτων που καλούνται διαγράμματα παραμέτρου-απόκρισης⁸¹. Η παράμετρος λ θα μπορούσε να είναι η ογκομετρική ροή, κάποια συγκέντρωση εισόδου, ο ρυθμός ανάδευσης κ.λπ. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν σε σταθερές καταστάσεις ενώ οι ασυνεχείς σε ασταθείς καταστάσεις. Ένα σύστημα δεν μπορεί ποτέ να παρατηρηθεί πειραματικά σε έναν ασταθή κλάδο, καθώς ακόμα και η απειροελάχιστη διακύμανση θα το μετακινήσει ακαριαία σε έναν ευσταθή.

Πηγή: Ilya Prigogine (1997): “The End of Certainty. Time, Chaos, and the New Laws of Nature”, The Free Press (p.69).

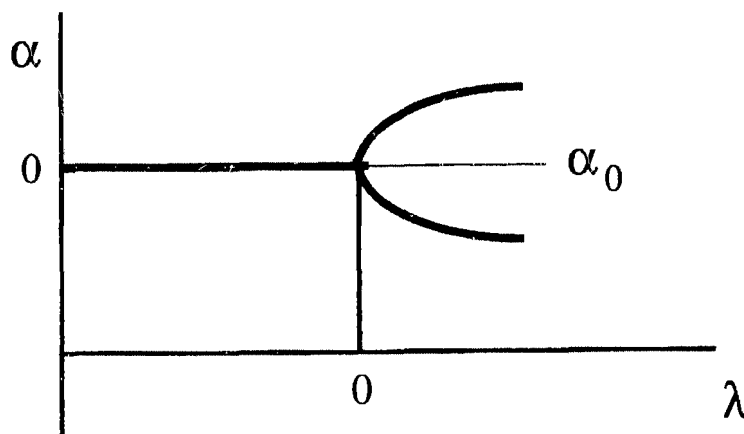
Ο θερμοδυναμικός κλάδος είναι η κατάσταση ενός συστήματος στην ισορροπία και για συγκεκριμένες περιοχές κοντά σε αυτήν (σε εξάρτηση από τους δυναμικούς νόμους που κανοναρχούν το σύστημα), όντας μονοσήμαντα καθορισμένος στις συνθήκες αυτές. Στο διάγραμμα της εικόνας 5, είναι ο μόνος σταθερός κλάδος για λ από 0 μέχρι λ_c , και στην περιοχή αυτήν το σύστημα μπορεί να βρίσκεται αποκλειστικά σε αυτόν. Ο θερμοδυναμικός κλάδος από το σημείο λ_c και μετά, γίνεται ασταθής και η οσοδήποτε μικρή διακύμανση (π.χ. λόγω βαρυτικού ή μαγνητικού πεδίου) θα οδηγήσει το σύστημα σε έναν από τους δύο νέους σταθερούς κλάδους. Κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, το σύστημα ενδέχεται να είναι σε μία εκ των δύο πιθανών καταστάσεων b_1 και b_2 : το φαινόμενο αυτό καλείται δισταθής ισορροπία (bistability). Το σημείο επαμφοτερισμού λ_c καλείται σημείο διακλάδωσης. Η διφυής αυτή υπόσταση του συστήματος είναι προφανώς αδύνατη σε συνθήκες που

τελούν υπό την κυριαρχία μονοσήμαντων εξελικτικών κριτηρίων, όπως η κατάσταση ισορροπίας και η γραμμική περιοχή.

Ένα απλοϊκό παράδειγμα δίνεται μέσω της επίλυσης της μη-γραμμικής εξίσωσης:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha^3 + \lambda\alpha \quad (\text{III.1.1.})$$

Τα σημεία μηδενισμού (λύσεις) της εξίσωσης είναι τα $\alpha = 0$ και $\alpha = \pm \sqrt{\lambda}$. Η διαγραμματική αναπαράσταση της σχέσης μεταξύ α και λ είναι:



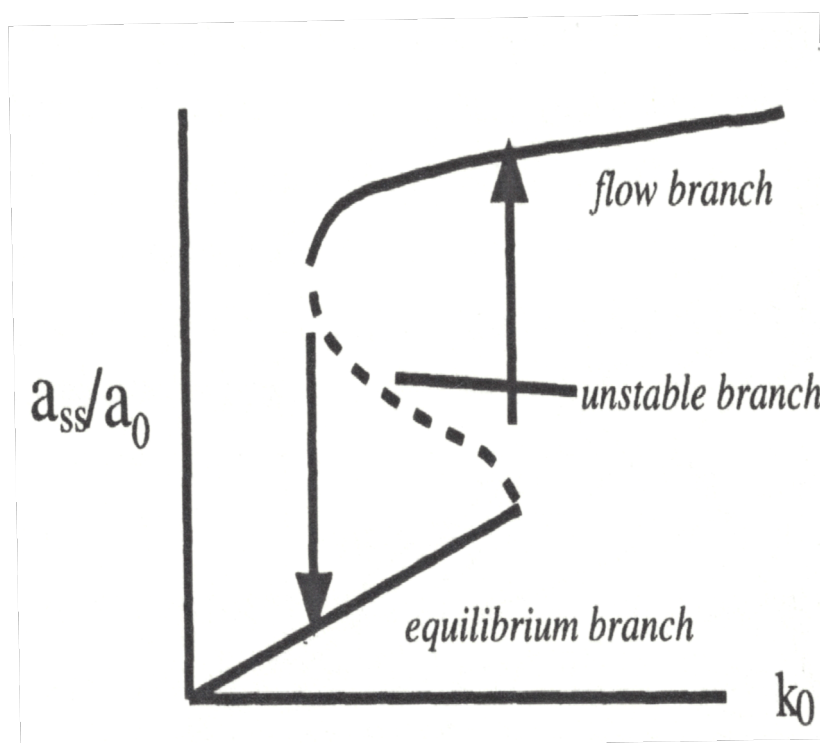
Εικόνα 6

Διάγραμμα των λύσεων της μη-γραμμικής εξίσωσης $\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha^3 + \lambda\alpha$ ως συνάρτηση του συντελεστή λ .

Πηγή: Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): “Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures”, John Wiley & Sons (p.429).

Το διάγραμμα είναι παρόμοιο με αυτό της εικόνας 5, συγκεκριμενοποιημένο σε μία μη-γραμμική εξίσωση. Για τιμές του λ μέχρι και το 0 υπάρχει μόνο μία (σταθερή) λύση. Για $\lambda=0$ όμως η λύση γίνεται ασταθής και δύο νέοι (σταθεροί) κλάδοι, που αντιστοιχούν στις λύσεις $\pm \sqrt{\lambda}$, αναφύονται. Είναι φανερό, πως το μαθηματικό υπόβαθρο όλης της θεωρίας των διακλαδώσεων εδράζεται στις κανονικές, μη-γραμμικές εξισώσεις. Αυτές περιγράφουν την κινητική των χημικών αντιδράσεων που μελετώνται, και σε αυτές οφείλονται τα δυναμικά χαρακτηριστικά των δομών έκλυσης. Αντίστοιχα με τη δισταθή ισορροπία ενδέχεται, αν οι λύσεις των εξισώσεων το υπαγορεύουν, να έχουμε πολυσταθή ισορροπία με παραπάνω από δύο σταθερές στάσιμες καταστάσεις.

Αν η μελέτη ενός δυναμικού συστήματος, αντίστοιχο με αυτό της εικόνας 6, γίνει σε CSTR, τότε η δισταθής ισορροπία συνδυάζεται με το φαινόμενο της υστέρησης (hysteresis).



Εικόνα 7

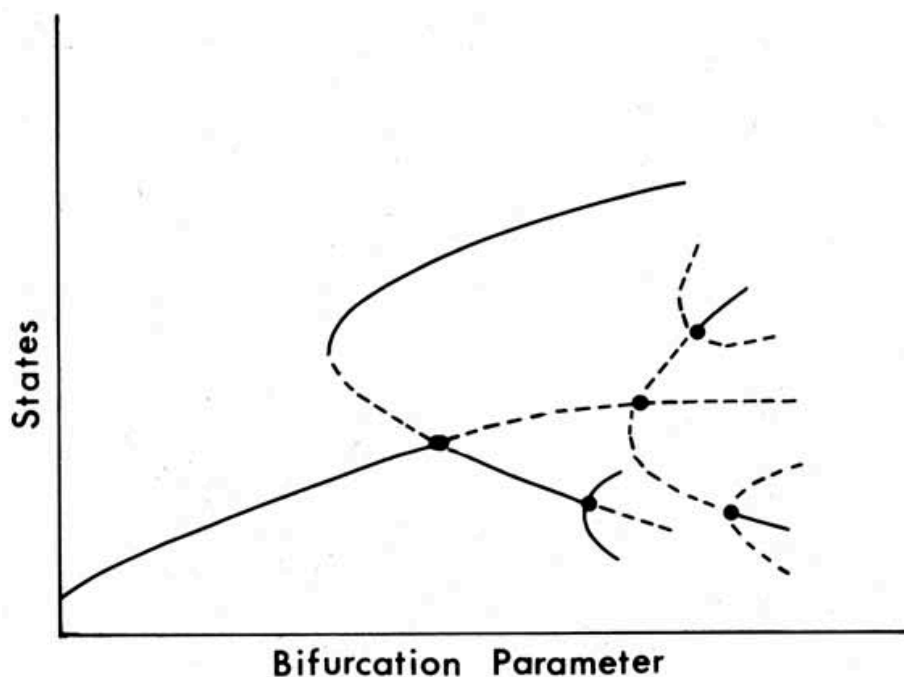
Στον κάθετο άξονα a_{ss}/a_0 , αναπαριστάται μία συγκέντρωση, ενώ το k_0 του οριζόντιου άξονα αναπαριστά μία παράμετρο ελέγχου (π.χ. ογκομετρική ροή).

Πηγή: Irving R. Epstein and John A. Pojman (1998): “An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos”, Oxford University Press (p.32).

Στο παραπάνω διάγραμμα, απεικονίζεται η απόκριση της συγκέντρωσης συναρτήσει μιας μεταβλητή ελέγχου. Οι συμπαγείς γραμμές συμβολίζουν και πάλι σταθερές καταστάσεις και οι διακεκομμένες συμβολίζουν ασταθείς, μη-πειραματικά παρατηρήσιμες καταστάσεις. Για τις ενδιάμεσες τιμές του k_0 (έστω ογκομετρική ροή) το σύστημα έχει δύο πιθανές επιλογές. Το σε ποια από τις δύο θα βρεθεί εξαρτάται από τις αρχικές συνθήκες. Αν το σύστημα ξεκινήσει από χαμηλές τιμές k_0 τότε φτάνοντας στο σημείο όπου ο κλάδος γίνεται ασταθής θα μεταπηδήσει (σύμφωνα με το βελάκι) στον σταθερό κλάδο αυξάνοντας απότομα τη συγκέντρωσή του. Αν, με το σύστημα βρισκόμενο στον επάνω κλάδο, μειώσουμε την ογκομετρική ροή, τότε για μια κρίσιμη τιμή της θα μεταπηδήσει στον κάτω κλάδο, μειώνοντας απότομα τη συγκέντρωσή του. Άρα, το σε ποιον κλάδο βρίσκεται το σύστημα στις περιοχές που έχει δύο επιλογές, εξαρτάται από το πού ξεκίνησε. Κατά κάποιον τρόπο, το σύστημα «θυμάται» τις αρχικές του συνθήκες. Αυτό είναι το φαινόμενο της υστέρησης και αποτελεί ένα (έστω και υποτυπώδες) παράδειγμα προσαρμογής-διάδρασης του συστήματος με το περιβάλλον του.

Σημαντική εννοιολογική προέκταση είναι επίσης πως στην έννοια των διακλάδωσεων αντανακλάται η ανεπάρκεια της ντετερμινιστικής περιγραφής. Ορισμένως, για περιοχές κοντά στην ισορροπία όπου η κατάσταση του συστήματος είναι μονοσήμαντα καθορισμένη (δηλαδή, κάτω υπό τις εκάστοτε συνθήκες, μπορεί να προκύψει μία μοναδική κατάσταση), είναι εφικτή μια ντετερμινιστική περιγραφή. Στα σημεία διακλάδωσης όμως αυτομάτως καταρρέει. Μόνο μέσω στοχαστικών διαδικασιών μπορούμε να προσεγγίσουμε το μέλλον του συστήματος. Για παράδειγμα, αν μιλάμε για ιδανική διακλάδωση (σχεδόν ανύπαρκτη στην

πραγματικότητα⁸²⁾ τότε υπάρχουν μοιρασμένες, 50%, πιθανότητες το σύστημα να βρεθεί σε κάθε έναν από τους δύο κλάδους. Το σίγουρο όμως είναι πως αντιμετωπίζουμε μια κατάσταση την οποία διαδέχονται δύο ή περισσότερα διακριτά μελλοντικά ενδεχόμενα και για το μέλλον της μπορούμε μόνο να πιθανολογήσουμε. Όταν το σύστημα βρεθεί πάλι σε έναν σταθερό κλάδο, τότε, μέχρι την επόμενη διακλάδωση, κυριαρχείται ξανά από ντετερμινιστικούς νόμους. Αυτό το ετερογενές «μίγμα» (που σαν παράδειγμά του κατατίθεται το σύστημα της εικόνας 8) αιτιοκρατίας και πιθανοκρατίας καθορίζει ένθεν και εκείθεν, το παρελθόν και το μέλλον, των συστημάτων που απομακρύνονται από την ισορροπία. Η, αναφερόμενη στον τίτλο της Δ.Ε., αυτοοργάνωση, έγκειται στην επιλογή από μέρους του συστήματος μεταξύ δύο ή περισσότερων πιθανών λύσεων που εμφανίζονται σε ένα σημείο διακλάδωσης και καθορίζονται από πιθανολογικούς νόμους.



Εικόνα 8

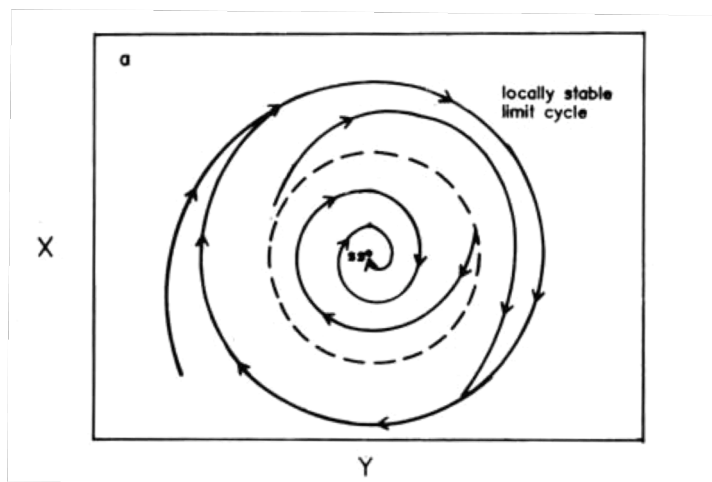
Ένας χάρτης διαδοχικών διακλαδώσεων καθώς αυξάνεται η παράμετρος ελέγχου. Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν και πάλι σταθερές καταστάσεις ενώ οι ασυνεχείς ασταθείς καταστάσεις.

Πηγή: Glasser, L. (1989): “Order, Chaos, and All That!”, *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.12, p.997-1001.

Συνολικά, η θεωρία των διακλαδώσεων, που εδώ αναλύεται ακροθιγώς, εργαλειοποιείται για όλα τα μη-γραμμικά φαινόμενα μακριά από την ισορροπία. Έτσι, τα συστήματα ενδιαφέροντος, που εμφανίζουν περιοδική συμπεριφορά (χημικοί ταλαντωτές), για συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων ελέγχου, υφίστανται μία ίδιας φύσεως, αλλά διαφορετικού τύπου, διακλάδωση. Οι διακλαδώσεις αυτές οδηγούν στη δημιουργία οριακού κύκλου (limit cycle). Οριακός κύκλος καλείται ο ελκυστής* ενός

* Ελκυστής^{xvii} ενός δυναμικού συστήματος είναι ένας μαθηματικός υποχώρος του χώρου φάσεων στον οποίο συγκλίνουν οι τροχιές. Παραδείγματα ελκυστών είναι η κατάσταση ισορροπίας για ένα απομονωμένο σύστημα, η κατάσταση ελαχιστοποίησης της παραγωγής (εσωτερικής) εντροπίας για ένα σύστημα κοντά στην ισορροπία και ο οριακός κύκλος για ένα ταλαντούμενο σύστημα. Αυτά τα παραδείγματα ανήκουν στην κατηγορία των μη-χαοτικών ελκυστών. Οι μη-χαοτικοί ελκυστές, σε αντίθεση με τους χαοτικούς ελκυστές, έχουν ακέραια

ταλαντούμενου δυναμικού συστήματος στο χώρο φάσεων. Οι διακλαδώσεις που οδηγούν στον σχηματισμό οριακού κύκλου (έναρξη περιοδικής ταλάντωσης) καλούνται διακλαδώσεις Hopf (Hopf bifurcations). Χωρίζονται σε δύο είδη, τις υποκρίσιμες (subcritical Hopf bifurcations) και τις υπερκρίσιμες (supercritical Hopf bifurcations). Οι υποκρίσιμες διακλαδώσεις Hopf (που εμφανίζονται στην αντίδραση Belousov-Zhabotinsky και μάς αφορούν) έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ταλαντώσεων με μέγιστο αρχικό πλάτος το οποίο (αν δεν αντικατασταθούν τα αντιδρώντα) βαίνει μειούμενο. Σε αυτές, μια στάσιμη κατάσταση βρίσκεται σε δισταθή ισορροπία με ένα ζευγάρι οριακών κύκλων (εικόνα 9). Ο εσωτερικός οριακός κύκλος είναι ασταθής και ο εξωτερικός είναι ευσταθής. Το πού θα καταλήξει το σύστημα εξαρτάται από το από πού ξεκινάει. Σε αυτήν την περίπτωση τόσο η στάσιμη κατάσταση όσο και ο εξωτερικός οριακός κύκλος καλούνται τοπικά σταθεροί.



Εικόνα 9

Διάγραμμα χώρου φάσης δύο συγκεντρώσεων (ενδιάμεσων χημικών ειδών). Για κάποιες ενδιάμεσες (οριακές) τιμές των συγκεντρώσεων και των υπόλοιπων παραμέτρων ελέγχου, λαμβάνει χώρα η διακλάδωση που απεικονίζεται. Η στάσιμη κατάσταση (ss, στο κέντρο του σχήματος) είναι τοπικά σταθερή και περικυκλωμένη από έναν ασταθή (μη-παρατηρήσιμο πειραματικά) οριακό κύκλο (διακεκομμένη γραμμή) και έναν τοπικά σταθερό οριακό κύκλο (συνεχής γραμμή). Σύμφωνα με τα βελάκια, οι τροχιές που ξεκινάνε εσωτερικά του ασταθούς οριακού κύκλου θα καταλήξουν στη στάσιμη κατάσταση. Τροχιές που ξεκινάνε εξωτερικά του ασταθούς οριακού κύκλου θα καταλήξουν στον τοπικά σταθερό οριακό κύκλο. Το διάγραμμα περιγράφει το ενδιάμεσο στάδιο μετάβασης σε ταλάντωση.

Αποτελεί μεγέθυνση ενός πολύ μικρού τμήματος του διαγράμματος διακλαδώσεων (διάγραμμα με άξονες δύο ή περισσότερους παραμέτρους ελέγχου).

Πηγή: Field, R.J. and Schneider, F. W. (1989): "Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics", *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.3, p.195-204.

Αυτό που απασχολεί τη θεωρία των διακλαδώσεων (και εξακριβώνεται πειραματικά), είναι οι κρίσιμες τιμές των παραμέτρων ελέγχου και των συγκεντρώσεων για τις οποίες, μέσω μιας τοπικής αλλαγής στη σταθερότητα μιας κατάστασης, εμφανίζεται μια περιοδική τροχιά γύρω από την κατάσταση αυτή και έτσι το σύστημα εισέρχεται σε μία διακλάδωση Hopf (ή υπόκειται αντίστοιχα σε κάποιου άλλου είδους διακλάδωση εμφανίζοντας διαφορετικά φαινόμενα). Για ποιες

διάσταση και δεν παρουσιάζουν ευαισθησία στις αρχικές συνθήκες· δύο πολύ κοντινές τροχιές θα παραμείνουν τέτοιες για μεγάλο χρονικό διάστημα.

τέτοιες τιμές δηλαδή εμφανίζεται ταλάντωση (ή άλλα υπό μελέτη φαινόμενα). Για την αναζήτηση αυτή, χρησιμοποιείται η γραμμική ανάλυση σταθερότητας (linear stability analysis). Σκοπός της, είναι η εξέταση της σταθερότητας των στάσιμων καταστάσεων. Το σημείο όπου εμφανίζεται μια διακλάδωση Hopf είναι το σημείο όπου η στάσιμη κατάσταση γίνεται ασταθής (δεν έλκει πλέον όλες τις τροχιές) και μια διαταραχή ενδέχεται να μεταβάλλει ποιοτικά τη συμπεριφορά της. Η σταθερότητα εξετάζεται μέσω της επιβολής μιας διαταραχής στην περιοχή της στάσιμης κατάστασης. Αν το σύστημα επιστρέφει πάντοτε στη στάσιμη κατάσταση τότε η κατάσταση αυτή είναι σταθερή. Αν δεν επιστρέφει, τότε η κατάσταση αυτή είναι ασταθής.

Η διαδικασία της γραμμικής ανάλυσης σταθερότητας είναι η παρακάτω. Για κάθε χημική αντίδραση, αν γνωρίζουμε έναν μηχανισμό της, μπορούμε να καταγράψουμε τις (μη-γραμμικές για την πραγμάτευσή μας) πολυωνυμικές διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν τη δυναμική της. Τα σημεία μηδενισμού αυτών των εξισώσεων αντιστοιχούν σε στάσιμες καταστάσεις, οι οποίες εξετάζονται ως προς τη σταθερότητα. Αντικαθιστούμε στις διαφορικές εξισώσεις διαταραχές της μορφής $X = X_0 + xe^{\lambda_1 t}$, $Y = Y_0 + ye^{\lambda_2 t}$ (κ.ο.κ., για όσες ακόμη ανεξάρτητες μεταβλητές υπάρχουν στο σύστημα). Οι μεταβλητές X_0 , Y_0 είναι οι συγκεντρώσεις της στάσιμης κατάστασης, x και y είναι οι επιβαλλόμενες διαταραχές και λ_1 , λ_2 είναι οι ιδιοτιμές του προβλήματος. Στην εξέταση των ιδιοτιμών λ_1 και λ_2 επικεντρώνεται η γραμμική ανάλυση σταθερότητας.

Γενικώς, οι ιδιοτιμές λ_j είναι συνήθως μιγαδικές, της μορφής $a_j \pm b_j i$. Το πρόσημο του πραγματικού μέλους καθορίζει το εάν η εκάστοτε διαταραχή θα αυξηθεί. Αν έστω και ένα εκ των a_j είναι θετικό, τότε κάθε απειροελάχιστη διαταραχή θα αυξηθεί και άρα το σύστημα είναι ασταθές. Αν όλα τα a_j είναι αρνητικά, τότε η στάσιμη κατάσταση υπό εξέταση είναι σταθερή. Τότε, σε συνάρτηση με το φανταστικό μέρος της ιδιοτιμής, προσδιορίζεται η τροχιά γύρω από τη σταθερή στάσιμη κατάσταση. Αν αυτό είναι πάντα μηδενικό (δηλαδή όλες οι ιδιοτιμές είναι πραγματικές), η κίνηση γύρω από τη στάσιμη κατάσταση θα είναι μονότονη και η κατάσταση καλείται κόμβος (node). Αν έστω και μία από τις ιδιοτιμές διαθέτει μη-αρνητικό φανταστικό μέρος, τότε η τροχιά γύρω από τη στάσιμη κατάσταση είναι ταλαντωτική και η κατάσταση ονομάζεται εστία (focus). Και στις δύο περιπτώσεις, η κατάσταση στην οποία καταλήγει εν τέλει το σύστημα καλείται ελκυστής.

Όπως προαναφέραμε, σκοπός της θεωρίας των διακλαδώσεων είναι να προσδιορίσει για ποιες τιμές των παραμέτρων κάνουν την εμφάνισή τους. Το μαθηματικό ομολόγο αυτής της ποιοτικής διαφοροποίησης της δυναμικής εξέλιξης μέσω μίας διακλάδωσης, απαντάται στη γραμμική ανάλυση σταθερότητας. Καθώς μεταβάλλεται μια παράμετρος ελέγχου, η σταθερή στάσιμη κατάσταση ενδέχεται να γίνει ασταθής. Τη στιγμή που συμβαίνει αυτό, το πραγματικό μέρος μιας ιδιοτιμής του συστήματος από αρνητικό γίνεται θετικό. Αυτή η ανατροπή της σταθερής φύσης της στάσιμης κατάστασης είναι η διακλάδωση. Κατ' αντιστοιχία, η διακλάδωση Hopf που προαναφέραμε λαμβάνει χώρα όταν το πραγματικό μέρος μιας μιγαδικής ιδιοτιμής περνάει από το μηδέν, αλλάζοντας πρόσημο.

Η έννοια της σταθερότητας βρίσκεται στην καρδιά της ανάλυσης των μη-γραμμικών φαινομένων μακριά από την ισορροπία. Η δυνατότητα αυτοοργάνωσης των δομών έκλυσης εμφανίζεται μόνο όταν η στάσιμη κατάσταση γίνει ασταθής. Η μόνη περιοχή που επιτρέπει να συμβεί κάτι τέτοιο είναι η περιοχή μακριά από την ισορροπία. Η εξελικτική εναλλακτική που μάς αφορά είναι η μετάβαση σε οριακό κύκλο που αναφέραμε παραπάνω. Τότε, το φασικό πορτρέτο των συγκεντρώσεων (η

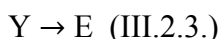
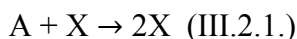
τροχιά τους στο διάγραμμα χώρου φάσης) είναι κλειστός βρόγχος (ταλαντωτική απεικόνιση).

2. Χημικές ταλαντώσεις

Το 1828, ο Fechner⁸³ περιέγραψε ένα ηλεκτροχημικό κελί που παρήγαγε ταλαντούμενο ρεύμα. Πρόκειται για την πρώτη δημοσιευμένη αναφορά ταλαντωτικής συμπεριφοράς σε χημικό σύστημα^{84,85}. Λόγω του ότι τόσο το σύστημα που παρουσίασε ο Fechner, όσο και οποιοδήποτε ανακαλυφθέν μέχρι και περίπου έναν αιώνα αργότερα περιοδικής φύσεως χημικό σύστημα, ήταν ετερογενές, θεωρούνταν αδύνατο να εμφανιστεί αντίστοιχη συμπεριφορά σε ομοιογενή συστήματα. Όπως θα παρουσιαστεί εκτενώς, η κατάσταση έχει πλέον διαφοροποιηθεί. Σε αυτήν την παράγραφο, θίγονται οι ιστορικές καταβολές της επιστημονικής σκέψης σχετικά με τις χημικές ταλαντώσεις και τα βιβλιογραφικώς επιφανέστερα μοντέλα ταλαντώσεων πέραν της αντίδρασης Belousov-Zhabotinsky. Περιγράφονται επίσης κάποια χαρακτηριστικά και προεκτάσεις αυτών των δομών έκλυσης.

Η πρώτη ομοιογενής, ισόθερμη χημική ταλάντωση ανακαλύφθηκε αθέλητα από τον William Bray⁸⁶. Σε μια αντίδραση καταλυτικής διάσπασης υπεροξειδίου του υδρογόνου, ο Bray παρατήρησε πως η συγκέντρωση κάποιων στοιχείων της αυξομειωνόταν σχεδόν περιοδικά με τον χρόνο. Για τα επόμενα πενήντα χρόνια (καίτοι δημοσίευσε την εργασία του σε «πρωτοκλασάτο» επιστημονικό περιοδικό⁸⁷) οι χημικοί θα αγνοούσαν το εύρημά του. Σε όσους κίνησε το ενδιαφέρον, υποστήριζαν πως η αντίδραση αυτή δεν είναι στην πραγματικότητα ομοιογενής και πως οι ταλαντώσεις ήταν αποτέλεσμα είτε ετερογενών προσμίξεων⁸⁸ (π.χ. σκόνης) είτε ετερογενών σχηματισμών^{89,90} (π.χ. φυσαλίδων). Κύρια αφορμή για δυσπιστία ήταν η αδυναμία του Bray να προτάξει έναν αξιόπιστο μηχανισμό που να δικαιολογεί τις ταλαντώσεις. Η δικαίωση για την αντίδρασή του θα ερχόταν πενήντα χρόνια αργότερα, όταν ο Noyes και οι συνεργάτες του (συνεπικουρούμενοι από τη θεμελίωση της Θερμοδυναμικής των αναντίστρεπτων διεργασιών από τους Onsager και Prigogine) πρότειναν έναν λειτουργικό μηχανισμό, αποδεικνύοντας έτσι ότι το μοντέλο του εκτελεί πράγματι ομοιογενείς χημικές ταλαντώσεις⁹¹.

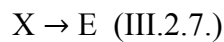
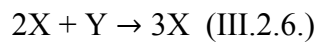
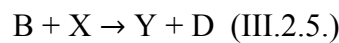
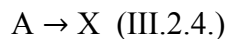
Σχεδόν ταυτόχρονα με την ανακάλυψη του Bray, ο Alfred Lotka⁹² πρότεινε ένα (θεωρητικής φύσεως) χημικό σχήμα που εμφάνιζε διατηρούμενη ταλαντωτική συμπεριφορά. Αποτελούνταν από δύο αυτοκαταλυτικά βήματα και τρεις συνολικά αντιδράσεις.



Το σύστημα εμφανίζει διατηρούμενες (αν υπάρχει συνεχής ανατροφοδότηση A) ταλαντώσεις στις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων X και Y. Σημαντικό στοιχείο του είναι η κατάδειξη πως ο Lotka αφουγκράστηκε τη σημασία της ύπαρξης μηχανισμών ανατροφοδότησης για την εμφάνιση ταλαντώσεων, συμπεριλαμβάνοντας δύο αυτοκαταλυτικά βήματα [τα (III.2.1.) και (III.2.2.)] στο μοντέλο του. Παρ' όλα αυτά, το σχήμα αυτό δεν είναι εφαρμόσιμο σε χημικά

συστήματα. Συγκεκριμένα, το «σφάλμα» του μοντέλου του Lotka είναι πως αποδεικνύεται πολύ αποδοτικό στην παραγωγή ταλαντώσεων. Παρουσιάζει ταλαντωτική συμπεριφορά για οποιεσδήποτε τιμές κινητικών σταθερών και αρχικών συγκεντρώσεων (με διαφοροποιημένο κάθε φορά πλάτος και συχνότητα). Τα αληθινά χημικά συστήματα δεν συμπεριφέρονται έτσι. Αντιθέτως, υπόκεινται σε ταλαντώσεις για πολύ συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων τους. Γι' αυτό και το μοντέλο αυτό, αν και προτάθηκε για μοντελοποίηση χημικών συστημάτων, βρήκε τελικά εφαρμογή στην οικολογία (γνωστό πλέον ως μοντέλο κυνηγού-θηράματος ή Lotka-Volterra).

Το πρώτο «χημικά σεβαστό»* μοντέλο ταλάντωσης προτάθηκε⁹³ από τους Prigogine και Lefever και βαφτίστηκε Brusselator (από την πόλη του Βελγίου, όπου και μελετήθηκε, και την αγγλική λέξη oscillator που σημαίνει ταλαντωτής) από τον Tyson⁹⁴. Το μοντέλο αυτό είναι:



Τα A, B, D και E αποτελούν τις μεταβλητές ελέγχου και τα X και Y τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Ο Prigogine και οι συνεργάτες του απέδειξαν με αναλυτικές και αριθμητικές μεθόδους πως το σύστημα εμφανίζει ταλαντώσεις στις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων χημικών ειδών X και Y για συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων ελέγχου (οι τιμές αυτές βρίσκονται και πάλι μέσω της γραμμικής ανάλυσης σταθερότητας, εκεί όπου η στάσιμη κατάσταση γίνεται ασταθής⁹⁵). Πρόκειται για το απλούστερο δυνατό σχήμα (με δύο μόνο ανεξάρτητες μεταβλητές) που -θεωρητικά μόνο⁹⁶- μπορεί να αποδώσει τέτοια φαινόμενα. Όπως αναφέρθηκε, μια αυτοκαταλυτική αντίδραση [όπως η τριμοριακή (III.2.6.)] είναι αναπόσπαστο στοιχείο κάθε διεργασίας που επιδεικνύει ταλαντωτική συμπεριφορά⁹⁷. Ο Brusselator αποτέλεσε το θεωρητικό εφαλτήριο για την ανάπτυξη του μηχανισμού της αντίδρασης Belousov-Zhabotinsky, καθώς βασικά του χαρακτηριστικά αξιοποιήθηκαν στον μηχανισμό FKN (βλ. παράγραφο III.2.4.). Κεφαλαιώδης ήταν επίσης η συνεισφορά του στη συνολική επέκταση της επιστήμης της Θερμοδυναμικής σε καταστάσεις εκτός ισορροπίας, που αποτέλεσε το θεωρητικό κάδρο των ταλαντούμενων συστημάτων (αλλά και όλων των δομών έκλυσης).

Διατρέχοντας κριτικά τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των χημικών ταλαντώσεων, χαρακτηριστικότερο εξ αυτών είναι ότι αντίθετα με τη συνηθισμένη συμπεριφορά των αντιδρώντων συστημάτων, εμφανίζεται μια «χρονική τάξη». Αντί να έχουμε μονότονη μετατροπή αντιδρώντων σε προϊόντα, παρατηρείται περιοδική εναλλαγή σε κάποιες συγκεντρώσεις [τόσο ακριβής μάλιστα ανά περίοδο (με σχετική

* Όπως έχει ήδη ειπωθεί, ειδοποιό γνώρισμα που καθιστά ένα προτεινόμενο χημικό μοντέλο ή μια αντίδραση (με ιδιάζοντα χαρακτηριστικά) καλώς ορισμένο είναι ένας επεξηγηματικός μηχανισμός. Κανένα από τα προεισαχθέντα μοντέλα δεν προέτασε έναν χημικά αποδεκτό μηχανισμό αντίδρασης. Υπό αυτήν την έννοια, ο Brusselator χαρακτηρίζεται ως «χημικά σεβαστό» μοντέλο καθώς ήταν αυτό που έπεισε (μέσω της συστηματικής ανάλυσής του από τη «Σχολή των Βρυξελλών») τους χημικούς του καιρού, ότι οι χημικές ταλαντώσεις σε ομοιογενή συστήματα δεν παραβιάζουν κάποιο φυσικό νόμο (βλ. και παράγραφο III.2.3.).

ακρίβεια της τάξης⁹⁸ των 5×10^{-3}) ώστε οι χημικοί ταλαντωτές να αποκαλούνται και «θερμοδυναμικά ρολόγια»⁹⁹], η οποία μάλιστα είναι σήμα-κατατεθέν πλήθους διεργασιών που απαντώνται στη φύση [το πρώτο αναγνωρισμένο, βιολογικό σύστημα στο οποίο ταυτοποιήθηκε η χρονική ταλάντωση των συστατικών του είναι ο γλυκολυτικός κύκλος (glycolytic cycle)¹⁰⁰, ενώ ανάλογες λειτουργικές δομές διέπουν τη μετάδοση νευρικών σημάτων¹⁰¹, τους χτύπους της καρδιάς¹⁰² κ.ά.]. Μάλιστα, ακόμη και πριν την αυστηρή θεμελίωση του κλάδου της Θερμοδυναμικής των καταστάσεων εκτός ισορροπίας, ταλαντωτική συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί και μελετηθεί από βιοχημικούς και βιοφυσικούς σε πραγματικά συστήματα¹⁰³.

Έτσι, η μελέτη χημικών συστημάτων με πολυσχιδείς αυτοοργανωτικές ικανότητες μάς φέρνει πιο κοντά στην αποκρυπτογράφηση της λειτουργίας του φυσικού κόσμου. Διεξοδικότερη ανάλυση αυτών των περιοχών (πέραν της μελέτης των χημικών ταλαντώσεων στην οποία περιορίζεται η Δ.Ε.) εμπίπτει στο πεδίο της γενικότερης μελέτης των μη-γραμμικών δυναμικών συστημάτων (βλ. παράγραφο III.3.2.). Το κύριο θέμα μας είναι η αντίδραση που εγκαινίασε τη σπουδή του διεπιστημονικού κλάδου της μη-γραμμικής δυναμικής στα χημικά συστήματα.

2.1. Η αντίδραση Belousov-Zhabotinsky (BZ)

2.1.1. Ιστορική πορεία

Πρόκειται για το εραλδικό των χημικών ταλαντώσεων. Η πλέον πολυμελετημένη -ταλαντωτικής φύσεως- χημική αντίδραση που πυροδότησε τη μελέτη της μοντέρνας μη-γραμμικής χημικής δυναμικής. Ανακαλύφθηκε τυχαία από τον Ρώσο χημικό Boris Pavlovich Belousov¹⁰⁴ στις αρχές της δεκαετίας του 1950¹⁰⁵. Τότε, κατά τη μελέτη του κύκλου του κιτρικού οξέος (κύκλος του Krebs*), προς μεγάλη του έκπληξη, παρατήρησε στον δοκιμαστικό του σωλήνα ότι η (κίτρινου χρώματος) αντίδραση υδατικού, θειούχου διαλύματος κιτρικού οξέος και βρωμικών ιόντων καταλύομενη από δημήτριο, εναλλάσσεται από κίτρινη σε άχρωμη και το αντίστροφο. Το φαινόμενο διατηρούνταν για περίπου μία ώρα (σε θερμοκρασία δωματίου), εκλύοντας παράλληλα διοξείδιο του άνθρακα.

Ο Belousov προσπάθησε να δημοσιοποιήσει το εύρημά του δύο φορές. Την πρώτη φορά, το 1951, ο εκδότης του επιστημονικού περιοδικού τον συμβούλεψε πως η “supposedly discovered discovery” που έκανε ήταν αδύνατη και τον έπεμψε να κομίσει περισσότερες αποδείξεις σχετικά με την εγκυρότητά της. Όπως αναφέρθηκε, η θεωρία του καιρού (βλ. επίσης παράγραφο III.2.4.) δεν προέβλεπε την ύπαρξη χημικών ταλαντώσεων σε ομοιογενή συστήματα. Σύμφωνα με τη γνώση της εποχής, κάτι τέτοιο θα σήμαινε πως η αντίδραση δεν βαίνει ομαλώς προς την ισορροπία, ερχόμενη σε αντίθεση με το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Ο Belousov αφοσιώθηκε στην προσπάθεια να αποκρυπτογραφήσει τον μηχανισμό της αντίδρασης. Έξι χρόνια αργότερα, ο επίμονος και εργατικός Ρώσος θα ξαναστείλει την εργασία του με αναλυτική δικαιολόγηση (χωρίς όμως να καταφέρει να προτείνει κάποιο μηχανισμό), σε άλλο επιστημονικό περιοδικό. Αυτήν τη φορά, ο εκδότης προσφέρθηκε να δημοσιεύσει μόνο ένα μέρος αυτής και μάλιστα μόνο ως ισχυρισμό(!), πετσοκομμένη

* Κύκλος του Krebs ή κύκλος του κιτρικού οξέος: Το τελικό στάδιο αποδόμησης των υδατανθράκων, των λιπών και των αμινοξέων που προσλαμβάνονται με την διατροφή. Αποτελεί μέρος της αερόβιας αναπνοής και σημαίνουσα μεταβολική διαδικασία.

στο μέγεθος ενός γράμματος προς τον εκδότη και χωρίς τις νέες αποδείξεις που κατέθεσε ο Belousov. Πήρε τότε την απόφαση να μην προσπαθήσει να ξαναδημοσιεύσει ποτέ¹⁰⁶.

Κάποιες σημειώσεις του, σχετικές με την αντίδραση, κυκλοφορούσαν μεταξύ πανεπιστημίων και έτσι ανατέθηκε σε έναν απόφοιτο με το όνομα Anatol Zhabotinsky να εξετάσει το ίδιο σύστημα. Μετά από χρόνια μελετών και βελτιώσεων, ο Zhabotinsky παρουσίασε τα αποτελέσματά του σε ένα συνέδριο στην Πράγα, η δημοσιοποίηση¹⁰⁷ των πρακτικών του οποίου κινητοποίησε την επιστημονική κοινότητα προς τη μελέτη τέτοιου είδους φαινομένων. Η πρώτη δημοσίευση περί της αντίδρασης BZ στη Δύση έγινε το 1967 από τον Δανό βιοχημικό Hans Degn¹⁰⁸. Η αντίδραση εξακολουθούσε να αντιμετωπίζεται με σκεπτικισμό μέχρι το 1972, όταν τρεις επιστήμονες πρότειναν έναν μηχανισμό που, από τα αρχικά τους, ονομάστηκε FKN και αναλύεται στην παράγραφο III.2.4. Το 1980 το βραβείο Lenin απονεμήθηκε στους B. P. Belousov, A. M. Zhabotinsky, V.I. Krinsky, G.R. Ivanitsky και A. Zaikin για την εργασία τους πάνω στην αντίδραση. Ο Belousov είχε πεθάνει δέκα χρόνια νωρίτερα.

2.1.2. Στοιχεία της αντίδρασης

Η αντίδραση BZ είναι κατ' ουσίαν η οξείδωση ενός οργανικού υποστρώματος από βρωμικά ιόντα μέσα σε ισχυρώς όξινο υδατικό διάλυμα καταλυόμενη από ιονομεταλλικό καταλύτη. Η συγκέντρωση των ιόντων βρωμίου (Br^-) είναι ο κινητήριο μοχλός όλης της αντίδρασης καθώς είναι υπεύθυνη τόσο για την αναγωγή του βρωμικού ιόντος (BrO_3^-) [βλ. αντίδραση (III.2.19.), κεφάλαιο III.2.4.], όσο και για την παραγωγή βρωμίου (Br_2), που είναι ο πραγματικός οξειδωτικός παράγοντας του οργανικού είδους $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ [βλ. αντίδραση (III.2.23.), κεφάλαιο III.2.4.]. Ακριβής πειραματικός σχεδιασμός είναι διαθέσιμος στην βιβλιογραφία^{109, 110}. Υπάρχουν πολυάριθμες τροποποιήσεις των αντιδρώντων της. Έχουν επίσης γίνει προσπάθειες συγκέντρωσης μέρους αυτών των εναλλακτικών που έχουν εισαχθεί από τις διάφορες επιστημονικές ομάδες¹¹¹. Ανεξάρτητα από τις παραλλαγές, οι αρχικές συγκεντρώσεις των βρωμικών ιόντων και του μηλονικού οξέος (συνήθως αυτά είναι τα δύο κύρια αντιδρώντα της αντίδρασης) είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων, ταλαντούμενων προϊόντων.

Αναλυτικότερα, τα επιμέρους συστατικά της αντίδρασης BZ, οι επιφανέστερες παραλλαγές αυτών, ο ρόλος που επιτελούν και σημαντικά στοιχεία του εξοπλισμού κατά την πραγματοποίησή της, είναι τα εξής:

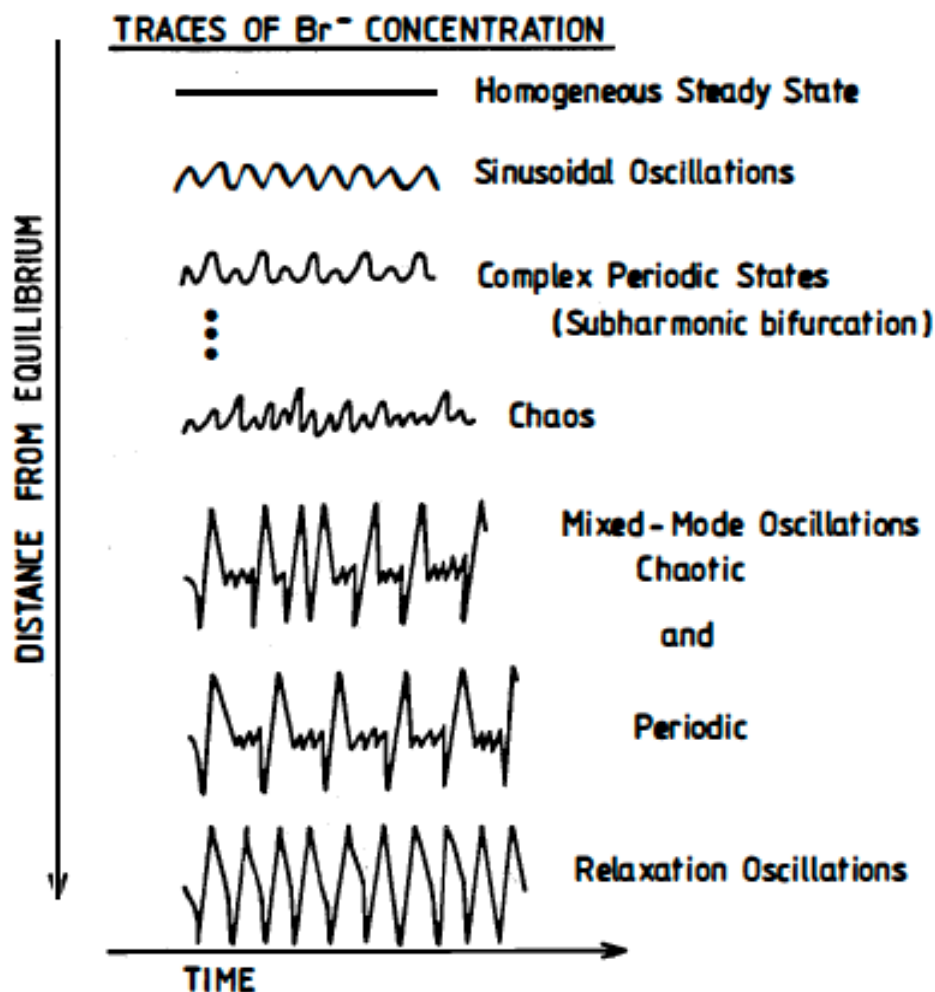
- ❖ Ένα οργανικό υπόστρωμα που υφίσταται οξείδωση. Για τον Belousov ήταν το κιτρικό οξύ. Ο Zhabotinsky αντικατέστησε το κιτρικό οξύ με μηλονικό οξύ και η αντίδραση, συνήθως, μελετάται με αυτό. Έχει αποδειχτεί¹¹² επίσης πως μηλοϊνικό, βρωμομηλονικό, διβρωμομαλονικό, μηλικό οξύ και οποιαδήποτε οργανική ένωση περιέχει μια μεθυλοομάδα¹¹³ (ή σχηματίζει εύκολα μια τέτοια κατά την οξείδωσή της) μπορούν να χρησιμοποιηθούν.
- ❖ Ένα μεταβατικό ιόν μετάλλου με δύο οξειδωτικές καταστάσεις (που διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο) το οποίο καταλύει την αντίδραση. Συνήθως διατηρείται η πρωτότυπη επιλογή, αυτή του δημητρίου. Ο Belousov χρησιμοποίησε σε μερικά πειράματα και τον οξειδοαναγωγικό δείκτη φερροΐνη (ferroin) για να υπερτονίσει τη χρωματική διαφοροποίηση του διαλύματος. Η φερροΐνη μετατρέπεται από κόκκινη σε μπλε κατά την

οξειδωσή της, αλλαγή πιο ευδιάκριτη από την εναλλαγή απαλού κίτρινου και διαφανούς δημητρίου. Αργότερα αποδείχτηκε¹¹⁴ ότι η φερροΐνη είναι αρκετή για την κατάλυση της αντίδρασης από μόνη της, ακόμη και χωρίς τη χρήση δημητρίου. Στις σύγχρονες εφαρμογές, η χρήση φερροΐνης, είτε ως μοναδικού καταλύτη είτε ως επιπρόσθετου, είναι σχεδόν καθολική. Ο Zhabotinsky¹¹⁵ χρησιμοποίησε επίσης μαγγάνιο ως καταλύτη.

- ❖ Βρωμικά ιόντα, που επιτελούν τον καθ' εαυτών σκοπό της αντίδρασης, την οξείδωση του οργανικού υποστρώματος. Δεν έχει βρεθεί κάτι που να μπορεί να αντικαταστήσει αυτό το αντιδρών και είναι το στοιχείο που χαρακτηρίζει την «οικογένεια» των ταλαντωτών αυτού του είδους (άλλη τέτοια «οικογένεια» είναι για παράδειγμα αυτή που αντί για βρώμιο χρησιμοποιεί ιώδιο, και αποτελείται από απογόνους-παραλλαγές του μοντέλου του Bray, βλ. παράγραφο III.2.). Τα βρωμικά ιόντα συνήθως λαμβάνονται μέσω της διάλυσης βρωμιούχου καλίου ή βρωμιούχου νατρίου σε απιονισμένο νερό.
- ❖ Υδατικό, ισχυρώς όξινο διάλυμα, συνήθως θεικού οξέος. Έχει αποδειχθεί πως στις απαιτήσεις ανταποκρίνονται εξίσου καλά φωσφορικό και νιτρικό οξύ¹¹⁶.
- ❖ Μέσα για την εποπτεία και καταγραφή των δεδομένων. Πέραν των εμφανών χρωματικών διαφοροποιήσεων (π.χ. του δημητρίου, της φερροΐνης ή άλλου δείκτη) επιστρατεύονται συνήθως ποτενσιομετρικές μέθοδοι για την παρακολούθηση των ταλαντώσεων. Χρησιμοποιείται εκλεκτικό ως προς τα ταλαντούμενης συγκέντρωσης ιόντα βρωμίου ηλεκτρόδιο (Br^- selective electrode) και ηλεκτρόδιο πλατίνας για τη μέτρηση της αλλαγής του οξειοαναγωγικού δυναμικού (που οφείλεται στην οξείδωση και στην αναγωγή του καταλύτη). Και στις δύο περιπτώσεις για τη συσχέτιση του δυναμικού με τη συγκέντρωση χρησιμοποιείται η εξίσωση του Nerst. Εναλλακτικά, φασματομετρικές τεχνικές έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τη δυναμική μελέτη των συγκεντρώσεων. Παραδείγματα είναι η χρήση ανιχνευτή τύπου UV-vis¹¹⁷ (οι ιονομεταλλικοί καταλύτες δημητρίου και φερροΐνης απορροφούν και οι δύο στο ορατό φάσμα¹¹⁸, κάτι που διευκολύνει τη χρήση του) και τύπου NMR¹¹⁹. Έχει επίσης προταθεί η μέτρηση της διαπερατότητας του διαλύματος¹²⁰ για καταγραφή των ταλαντώσεων.
- ❖ Μέσο ανάδευσης. Η ανάδευση του διαλύματος είναι απαραίτητη για την παρατήρηση χημικών ταλαντώσεων.

Στη σύγχρονη βιβλιογραφία χρησιμοποιείται επί το πλείστον ο όρος «οικογένεια χημικών ταλαντωτών με βάση το βρώμιο» σαν περιγραφή της αντίδρασης BZ. Στην παρακάτω παρουσίαση λαμβάνονται ως οργανικό υπόστρωμα το μηλονικό οξύ $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$, ως οξειδωτικός παράγοντας τα βρωμικά ιόντα (BrO_3^-), ως καταλύτης το ζεύγος των οξειδωτικών καταστάσεων του δημητρίου $[\text{Ce(IV)}, \text{Ce(III)}]$ και ως παράγοντας για τη δημιουργία ισχυρά όξινου περιβάλλοντος το θειικό οξύ (H_2SO_4). Αυτή είναι η κλασικότερη μορφή της BZ. Στα διαγράμματα που παρατίθενται ο τρόπος μέτρησης των συγκεντρώσεων καταγράφεται ξεχωριστά για το καθένα.

Τέλος, αν και θα μελετηθούν μόνο οι χημικές ταλαντώσεις στη BZ αυτό δεν είναι το μοναδικό φαινόμενο που είναι ικανή να επιδείξει. Η αντίδραση ανάλογα με τις συνθήκες, το είδος του αντιδραστήρα και την απόσταση από την ισορροπία μπορεί να φιλοξενήσει όλα τα φαινόμενα που παρουσιάστηκαν (ισορροπία, γραμμική περιοχή, πολυσταθής ισορροπία, ταλαντώσεις) αλλά και αυτά που θα αναφερθούν παρακάτω (χημικά κύματα^{121,122}, στατικά μοτίβα¹²³, χημικό χάος¹²⁴). Μια σχηματική απόδοση των διάφορων -ταλαντωτικών μόνο- εναλλακτικών, είναι η παρακάτω.



Εικόνα 10

Αναπαράσταση των διαδοχικών φαινομένων, που αντιστοιχούν σε ποιοτικές διαφοροποιήσεις των ταλαντώσεων της συγκέντρωσης ιόντων βρωμίου, καθώς το σύστημα απομακρύνεται από την ισορροπία. Η αντίδραση BZ μπορεί να επιδείξει σχεδόν όλες τις γνωστές μορφές δυναμικής συμπεριφοράς μακριά από την ισορροπία. Τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν την ύπαρξη ακόμη πιο περίπλοκων συχνοτήτων από ότι η σχηματική αυτή αναπαράσταση.

Πηγή: Ilya Prigogine and Isabelle Stengers (1988): “Order Out Of Chaos”, Flamingo (p.168).

2.2. Απαιτήσεις για την εμφάνιση χημικών ταλαντώσεων

Δύο αναγκαίες -αλλά όχι ικανές- συνθήκες απαιτούνται για την εμφάνιση χημικών ταλαντώσεων¹²⁵. Η πρώτη είναι θερμοδυναμικής φύσεως και έχει ήδη υπερτονιστεί: το σύστημα πρέπει να βρίσκεται μακριά από την ισορροπία (συνθήκη που αναλύεται περαιτέρω στην παράγραφο III.2.6.). Η δεύτερη αναγκαία συνθήκη είναι κινητικής φύσεως και υπαγορεύει πως για να γίνει ασταθής μία στάσιμη κατάσταση (αφορμή για την εμφάνιση δομών έκλυσης), πρέπει ο δυναμικός νόμος της αντίδρασης να είναι μη-γραμμικός. Πρέπει με άλλα λόγια, να περιέχει είτε γινόμενο δύο ή περισσότερων συγκεντρώσεων ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης ή τη συγκέντρωση τέτοιων χημικών ειδών, υψωμένη σε δύναμη μεγαλύτερη του ένα. Η κινητική αυτή φύσεως απαίτηση άπτεται του μηχανισμού της

αντίδρασης ο οποίος πρέπει¹²⁶ να περιλαμβάνει* αυτοκατάλυση (σε κάποιο ή κάποια ενδιάμεσα είδη) συζευγμένη με αυτοανάσχεση (ανάδραση μεταξύ αντιδράσεων), διασταυρούμενη κατάλυση (cross-catalysis), ή τουλάχιστον τρία ενδιάμεσα είδη (όταν στον μηχανισμό της αντίδρασης υπάρχουν μόνο μονό- και δι-μοριακά βήματα¹²⁷). Ορισμένως, οι παραπάνω απαιτήσεις δεν εγγυώνται την εμφάνιση ταλαντώσεων¹²⁸ καθώς, αν και η παραγωγή νέων χημικών ταλαντωτών μέσω της χρήσης CSTR έχει συστηματοποιηθεί (βλ. κεφάλαιο III.2.6.), δεν έχουν βρεθεί οι ικανές συνθήκες για την εμφάνισή τους¹²⁹. Σε όλα τα συστήματα, υπάρχουν συνδυασμοί αρχικών συγκεντρώσεων αντιδρώντων και θερμοκρασιών (η θερμοκρασία καθορίζει τις τιμές των κινητικών σταθερών) που δεν προκαλούν ταλαντώσεις.

Οι Field και Schneider¹³⁰ δίνουν μία ευφυή φυσική αναλογία των δύο αυτών αναγκαίων συνθηκών. Έστω ένα γεμάτο μπουκάλι μπίρας το οποίο τοποθετείται όρθιο πάνω σε ένα τραπέζι. Δίνοντας κλίση στο μπουκάλι το σύστημα δεν είναι πια σε ισορροπία. Η πορεία προς τη νέα κατάσταση ισορροπίας σηματοδοτείται από τη ροή μπίρας εκτός μπουκαλιού. Αν η κλίση είναι μικρή, τότε η μπίρα θα ρέει ομαλά. Η δύναμη που την αναγκάζει να κινηθεί είναι ασθενής. Η κατάσταση αυτή αντιστοιχεί, τηρουμένων των αναλογιών, στη γραμμική περιοχή κοντά στην ισορροπία που περιγράφηκε στην παράγραφο II.2. Σε κανένα τέτοιο σύστημα δεν είναι εφικτή η εμφάνιση ταλαντωτικής συμπεριφοράς.

Αν όμως γείρουμε κι άλλο το μπουκάλι, τότε αυξάνουμε την απόσταση από την ισορροπία. Τελικώς, μπορεί να υπάρξει ένα σημείο όπου η ροή της μπίρας δεν είναι πια ομαλή. Αντιθέτως, τη βλέπουμε να αναβλύζει απότομα, με ταλαντούμενη ροή. Το ακριβές σημείο όπου καθίσταται δυνατή αυτή η συμπεριφορά, εξαρτάται από το σχήμα του μπουκαλιού, που καθορίζει τον «τρόπο» με τον οποίο πορεύεται το σύστημα προς τη νέα κατάσταση ισορροπίας. Ο ρόλος αυτός στις χημικές αντιδράσεις αναλογεί στον αντίστοιχο δυναμικό νόμο. Σε αντίθεση με τα μπουκάλια μπίρας όμως, που η συντριπτική τους πλειοψηφία παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά, ελάχιστες χημικές αντιδράσεις κυβερνώνται από δυναμικούς νόμους που οδηγούν σε ταλαντώσεις.

2.3. 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα και χημικές ταλαντώσεις-η αμφισβήτηση

Πριν, αλλά ακόμα και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της αντίδρασης BZ, ένα πλήθος μελετών¹³¹ χαρακτήριζε αδύνατη μια τέτοιου είδους συμπεριφορά (το ίδιο ίσχυε και για την προγενέστερη αντίδραση του Bray, βλ. παράγραφο III.2.). Στα 1972, ο Hans Degn¹³² σημείωνε: *It is hard to think of any other question which already occupied chemists in the nineteenth century and still has not received a satisfactory answer.* Η πλειοψηφία των αμφισβητητών έθετε θέμα παραβίασης του 2^{ου} θερμοδυναμικού αξιώματος. Είναι γνωστό πως, σε κάθε κλειστό σύστημα η εντροπία, ή όποια άλλη χαρακτηριστική συνάρτηση (υπό τις εκάστοτε προϋποθέσεις για την κάθε μία, βλ. παράγραφο II.1), πρέπει να μεταβάλλεται μονότονα κατά την πορεία του συστήματος προς την τελική κατάσταση ισορροπίας. Μια αντίδραση είναι αδύνατο να διέρχεται συνεχώς από το σημείο ισορροπίας της εκπληρώνοντας κάποιου είδους κυκλική διεργασία (ταλάντωση). Αυτό που λανθασμένα συμπεράναν οι αντιφρονούντες (πιθανώς έχοντας κατά νου ανάλογα παραδείγματα από τη Φυσική όπως το ταλαντούμενο εκκρεμές ή την κίνηση μιας μάζας

* Εδώ εννοείται συνδυασμός των παρακάτω και όχι αναγκαστικά όλα μαζί.

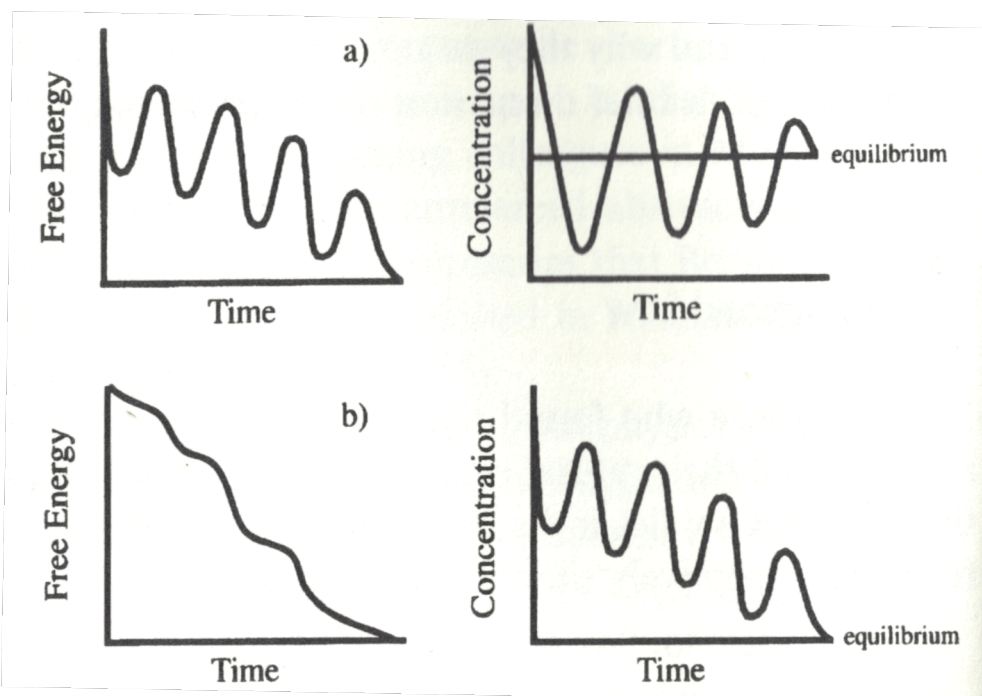
προσδεδεμένης σε ελατήριο) ήταν πως κατά τη διάρκεια της περιοδικής εναλλαγής χρωμάτων, τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα και τα προϊόντα πάλι σε αντιδρώντα. Κάτι τέτοιο θα σήμαινε πως θερμοδυναμικά δυναμικά όπως, για παράδειγμα, η ενέργεια Gibbs ταλαντώνονταν γύρω από το σημείο ισορροπίας.

Στην πραγματικότητα όμως, κατά τη χημική ταλάντωση το σύστημα δεν περνά ποτέ από το σημείο ισορροπίας. Αντιθέτως, οι χημικές ταλαντώσεις είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει μακριά από την ισορροπία. Σε χημικούς όρους, αυτό μεταφράζεται αναλύοντας τη συμπεριφορά αντιδρώντων, ενδιάμεσων προϊόντων και τελικών προϊόντων. Σε μια συνηθισμένη χημική αντίδραση, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συνεχώς μειώνονται, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων συνεχώς αυξάνονται και οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων προσεγγίζουν οιονεί στάσιμες καταστάσεις (όπου ο ρυθμός παραγωγής τους ισούται με το ρυθμό καταπόσής τους). Σε μια ταλαντούμενη χημική αντίδραση, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και πάλι μειώνονται συνεχώς, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων και πάλι αυξάνονται συνεχώς, αλλά οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων προϊόντων, ή/και των καταλυτικών ειδών, αυξάνονται και μειώνονται περιοδικά.

Για καλύτερη παρουσίαση, η ανάλυση συγκεκριμενοποιείται στην αντίδραση BZ. Αν αναλογιστούμε πως οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων, ταλαντούμενων χημικών ειδών (Br^- , BrO_2^- , HBrO_2 , HOBr , Br_2 , κ.ά.) είναι κατά πολύ μικρότερες των αρχικών αντιδρώντων, αποδίδουμε όλη τη χημική αντίδραση με βάση μόνον τα στοιχειομετρικώς σημαντικά είδη ως:



Η παραπάνω σχέση καθοδηγεί τη συνολική αντίδραση και τις εμφανιζόμενες ταλαντώσεις. Η αντίδραση εξελίσσεται μονότονα προς τα δεξιά, όπως κάθε άλλη, μέχρι να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας. Οι ταλαντώσεις δεν αφορούν αντιδρώντα και προϊόντα της αντίδρασης γύρω από το σημείο ισορροπίας (κάτι που πράγματι θα παραβίαζε το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα). Αντιθέτως, είναι ταλαντώσεις (ασήμαντων ποσοτικά) συγκεντρώσεων κάποιων ενδιάμεσων χημικών ειδών (που δεν εμφανίζονται στη συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης) γύρω από οιονεί στάσιμα στάδια εκτός ισορροπίας. Οι ταλαντώσεις αυτές εξαλείφονται πολύ πριν το σύστημα φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας και η ενέργεια Gibbs μειώνεται μονότονα, καθοδηγούμενη από την (III.2.8.), όπως αποδίδεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 11

Τα δύο επάνω διαγράμματα απεικονίζουν ταλαντώσεις γύρω από το σημείο ισορροπίας χωρίς μονότονη μείωση της ενέργειας Gibbs-ασυμβίβαστες με το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Αντιθέτως, στα δύο κάτω διαγράμματα απεικονίζονται ταλαντώσεις συνεπείς στο 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα.

Πηγή: Irving R. Epstein and John A. Pojman (1998): “An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos”, Oxford University Press, p.10.

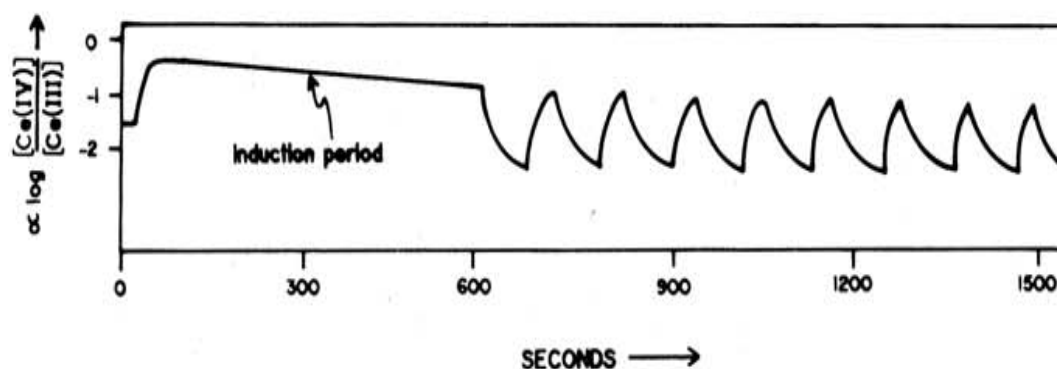
Η θεωρία που εξηγεί την ταλαντωτική συμπεριφορά, αλλά και συνολικά την παρατηρούμενη μείωση της εντροπίας και αύξηση της ποικιλότητας οργάνωσης που εκδηλώνουν όλες οι δομές έκλυσης, είναι η Θερμοδυναμική των καταστάσεων εκτός ισορροπίας (non-equilibrium Thermodynamics). Η θεμελίωση της Θερμοδυναμικής και σε καταστάσεις μη-ισορροπίας οφείλεται αρχικά στους Onsager και Prigogine και έχει ήδη παρουσιαστεί (βλ. παράγραφο II.2.). Η, υπό τον Prigogine, «Σχολή των Βρυξελλών», προεκτείνοντας την ανάλυσή της στο φάσμα της απόστασης από την ισορροπία, απέδειξε ότι τα συστήματα μπορούν και οργανώνονται, καθώς η τοπική μείωση της εντροπίας εντός των ορίων τους ισοφαρίζεται (και με το παραπάνω) από τη συνολική αύξηση της εντροπίας του περιβάλλοντος. Κατόρθωσαν έτσι να ευθυγραμμίσουν τη λειτουργία των αληθινών, ανοιχτών συστημάτων με το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Στην περίπτωση των χημικών ταλαντώσεων, οι συγκεντρώσεις κάποιων ενδιάμεσων προϊόντων ταλαντώνονται, ενώ ταυτόχρονα η ενέργεια Gibbs να μειώνεται μονότονα. Κάθε παράλληλη μείωση της εντροπίας λόγω αύξησης της (εν προκειμένω χρονικής) οργάνωσης, αποζημιώνεται μέσω της αποβολής εντροπίας ($d_e S$, βλ. παράγραφο I.2.1. και εικόνα 1) στο περιβάλλον. Έτσι, οι χημικοί ταλαντωτές δεν παραβιάζουν το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα καθώς η εντροπία του περιβάλλοντος κατά την πραγμάτωσή τους αυξάνεται συνεχώς.

Μια ακόμη αφορμή για αμφισβήτηση των ταλαντούμενων αντιδράσεων ήταν η έλλειψη ενός χημικά αποδεκτού μηχανισμού που να δικαιολογεί κάποια εξ αυτών που προτάθηκαν. Όπως αναφέρθηκε, ο -θεωρητικής μόνον ισχύος- Brusselator ήταν ο πρώτος που έκαμψε αυτές τις αντιδράσεις αποτελώντας το μέσο θεμελίωσης όλων

των δομών έκλυσης. Ο μηχανισμός όμως που εξάλειψε κάθε αμφισβήτηση ως προς την εγκυρότητα των χημικών ταλαντώσεων και εξήγησε την ποιοτική τους συμπεριφορά με βάση αποδεκτές, ορθόδοξες προσεγγίσεις της Χημικής Κινητικής και της Θερμοδυναμικής, ήταν ο FKN και αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο.

Ανακεφαλαιώνοντας, το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα πράγματι υπογορεύει πως σε κάθε κλειστό ομοιογενές σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, κάθε αυθόρμητη χημική μετατροπή πρέπει να συνοδεύεται από μονότονη μείωση της ενέργειας Gibbs. Αυτό συνεπάγεται πως οι ταλαντώσεις γύρω από το σημείο ισορροπίας που παρατηρούνται συχνά σε φυσικά συστήματα, όπως το ιδανικό εκκρεμές, είναι αδύνατο να συμβούν σε χημικά συστήματα. Οι χημικές ταλαντώσεις όμως είναι διαφορετικής φύσεως φαινόμενα καθώς διαδραματίζονται σε περιοχές μακριά από την ισορροπία. Εμπειρικής ισχύος κανόνας είναι επίσης πως οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων ειδών που παράγονται κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης είτε φτάνουν γρήγορα σε μια σταθερή τιμή είτε παρουσιάζουν ένα μοναδικό σημείο καμπής (μέγιστο ή ελάχιστο). Ωστόσο, η συμπεριφορά αυτή δεν είναι αναγκαστική σύμφωνα με το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα¹³³. Η παρουσία αυτοκαταλυτικών αντιδράσεων στο πλαίσιο ενός περίπλοκου μηχανισμού οδηγεί σε μη-γραμμικούς κινητικούς νόμους που ενδέχεται να επιφέρουν ταλαντώσεις στις συγκεντρώσεις κάποιων ενδιάμεσων ειδών.

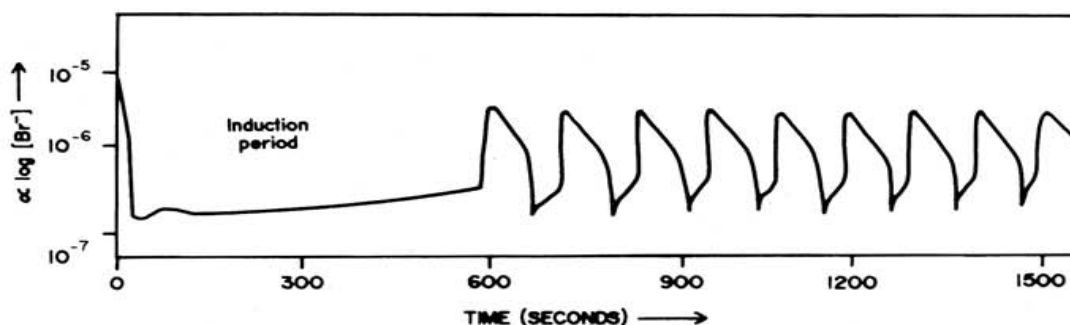
2.4. Ένας¹³⁴ μηχανισμός της αντίδρασης-FKN



Εικόνα 12

Κλασικού τύπου, σχεδόν περιοδικές ταλαντώσεις του λόγου των συγκεντρώσεων των δύο οξειδωτικών μορφών του δημητρίου στην BZ. Το δυναμικό του, που μετρήθηκε με ηλεκτρόδιο πλατίνας, είναι ανάλογο του λογάριθμου του πηλίκου των συγκεντρώσεων (η συσχέτιση προκύπτει μέσω της εξίσωσης του Nerst). Παρατηρείται εισαγωγική περίοδος (induction period) πριν την έναρξη των ταλαντώσεων, η προέλευση της οποίας εξηγείται παρακάτω. Οι αρχικές συγκεντρώσεις, εν προκειμένω, είναι: $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.032 \text{ M}$, $[\text{KBrO}_3] = 0,063 \text{ M}$, $[\text{KBr}] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_5] = 0,001 \text{ M}$ και $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,8 \text{ M}$.

Πηγή: Field, R.J. and Schneider, F. W. (1989): “Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics”, *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.3, p.195-204.



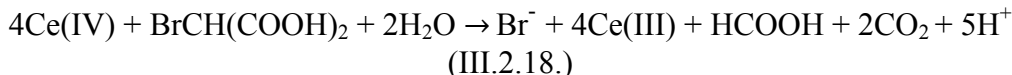
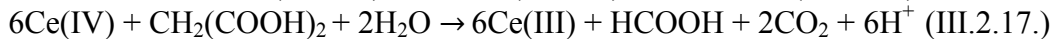
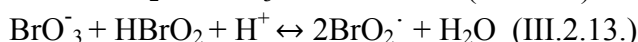
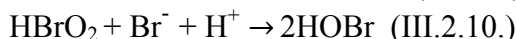
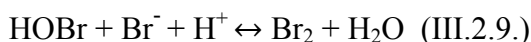
Εικόνα 13

Κλασικού τύπου ταλαντώσεις της συγκέντρωσης των ιόντων βρωμίου στην BZ. Το δυναμικό μετρήθηκε με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων βρωμίου. Παρατηρείται μικρή ελάττωση της περιόδου καθώς καταναλώνονται τα αρχικά αντιδρώντα $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ και BrO_3^- . Οι τιμές των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων είναι ίσες με αυτές τις εικόνας 12.

Πηγή: Field, R.J. and Schneider, F. W. (1989): "Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics", *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.3, p.195-204.

Τρεις επιστήμονες, ο Field, ο Körös και ο Noyes, μελέτησαν την BZ καταφέροντας να προτείνουν έναν μηχανισμό^{135,136} για την εξαιρετικά περίπλοκη αυτή αντίδραση. Το μοντέλο τους -που καλείται FKN- δικαιολόγησε πλήρως τις παρατηρούμενες ταλαντώσεις των συγκεντρώσεων, με βάση κινητικές και θερμοδυναμικές παραμέτρους. Έχοντας υποστεί τις κατάλληλες βελτιώσεις, αποτελεί μέχρι και σήμερα τον πλέον αποδεκτό μηχανισμό της αντίδρασης. Η έλευση ενός βασίμου μηχανισμού που δικαιολογούσε την αποκλίνουσα συμπεριφορά της BZ (στηριζόμενος σε κοινώς αποδεκτούς χημικούς νόμους), έθεσε τις θεωρητικές βάσεις για όλες τις ταλαντωτικές φύσεως αντιδράσεις.

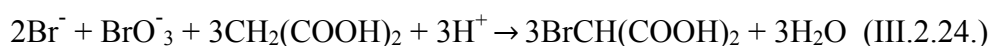
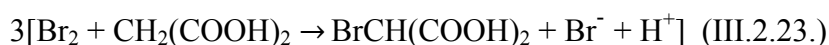
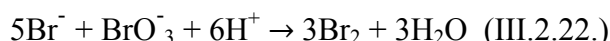
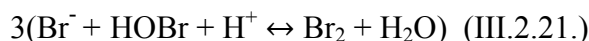
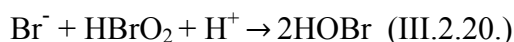
Όταν πρωτοεισηγήθηκε¹³⁷, ο FKN αποτελούνταν από δέκα αντιδράσεις. Κάθε μία από αυτές θεωρείται στοιχειώδης αντίδραση ή έστω αντίδραση με καλά προσδιορισμένα κινητικά χαρακτηριστικά. Ενδεικτικά, αυτές είναι οι παρακάτω:



Οι στοιχειώδεις αυτές αντιδράσεις σήμερα φτάνουν τις 80-περιλαμβάνοντας 26 ανεξάρτητα χημικά είδη¹³⁸. Ο μηχανισμός FKN τοποθετεί αυτές τις αντιδράσεις σε δύο ξεχωριστές διεργασίες, τις A και B. Μία τρίτη διεργασία, η διεργασία Γ, αλληλεπιδρά με αυτές, εναλλάσσοντας την κυριαρχία του συστήματος μεταξύ των A και B. Το κρίσιμο ενδιάμεσο που εργαλειοποιείται για την πραγμάτωση αυτής της εναλλαγής είναι η συγκέντρωση του Br^- . Το Br^- καθορίζει αν στο σύστημα επικρατεί

η διεργασία A (υψηλή συγκέντρωση Br^-) ή η διεργασία B (χαμηλή συγκέντρωση Br^-). Οι διεργασίες αυτές είναι οι εξής:

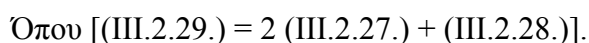
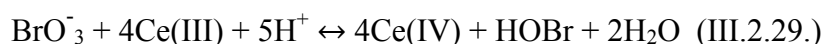
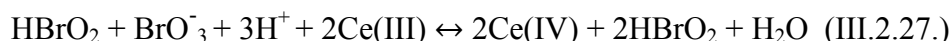
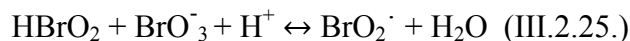
Διεργασία A:



Η διεργασία A περιλαμβάνει την αντίδραση του ιόντος βρωμίου (Br^-) και του ιόντος βρωμιδίου (BrO_3^-) προς παραγωγή βρωμίου (Br_2). Το βρώμιο αντιδρά γρήγορα με το μηλονικό οξύ [$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$] οξειδώνοντάς το σε βρωμομηλονικό οξύ [$\text{BrCH}(\text{COOH})_2$]. Η συνολική συνεισφορά της διεργασίας A είναι η παραγωγή $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ μέσω της απομάκρυνσης (του κρίσιμου) Br^- . Κατά τη διάρκεια της διεργασίας A, σχηματίζεται επίσης βρωμιώδες οξύ (HBrO_2) μέσω της (III.2.19.) το οποίο απομακρύνεται μέσω της (III.2.20.). Μέσω της σύμπραξης των δύο αυτών αντιδράσεων, το HBrO_2 αποκτά μια οιονεί στάσιμη συγκέντρωση (της τάξης του 10^{-8} M για τις αρχικές συγκεντρώσεις που καταγράφονται στις εικόνες 12 και 13) για όσο διαρκεί η διεργασία A.

Όταν όμως το Br^- , το οποίο συνεχώς καταναλώνεται κατά τη διεργασία A, φτάσει σε μια οριακή τιμή, τότε η ανταγωνιστική (ως προς το HBrO_2) με την (III.2.20.), (III.2.25.) ξεκινά, δίνοντας το έναυσμα για την κυριαρχία της διεργασίας B.

Διεργασία B:



Όπως αναφέρθηκε, η διεργασία Β γίνεται κυρίαρχη μόνο όταν η συγκέντρωση του Br^- φτάσει σε μια κατώτερη κρίσιμη τιμή και μπορέσει το HBrO_2 να αξιοποιηθεί από την διεργασία Β. Τότε, το HBrO_2 μέσω της αυτοκαταλυτικής (ως προς αυτό) αντίδρασης (III.2.27.) και της καταστροφής του μέσω της (III.2.28.) αυξάνεται εκθετικά φτάνοντας σε μια νέα -οιονεί- στάσιμη συγκέντρωση (της τάξης του 10^{-6} M για τις αρχικές συγκεντρώσεις που καταγράφονται στις εικόνες 12 και 13). Η διεργασία Β πέραν της αυτοκατάλυσης (όπου έτσι εκπληρώνεται και η συνθήκη μη-γραμμικότητας) περιλαμβάνει την ταχεία οξείδωση του Ce(III) σε Ce(IV) από BrO_2^- , που είναι υπεύθυνη για την παρατηρούμενη χρωματική εναλλαγή.

Αυτό που απαιτείται ώστε να γίνει η ταλάντωση είναι η ύπαρξη μιας διεργασίας που να επαναφέρει το σύστημα στη διεργασία Α, απενεργοποιώντας την Β μέσω της αύξησης της συγκέντρωσης Br^- και ανάγοντας το Ce(IV) ξανά σε Ce(III) . Αυτόν τον υπαρξιακού χαρακτήρα (για την ταλαντωτική φύση της αντίδρασης) ρόλο διαδραματίζει η διεργασία Γ, η οποία μετά από ένα χρονικό διάστημα, καθώς συσσωρεύονται Ce(IV) και HOBr , δηλητηριάζει τη διεργασία Β μέσω αυτών των δύο προϊόντων της. Η ίδια διεργασία ανάγει επίσης το Ce(IV) σε Ce(III) ώστε να μπορέσει να ξαναχρησιμοποιηθεί, κατά τον επόμενο κύκλο, από τη διεργασία Β. Έτσι, ολοκληρώνεται ένας μηχανισμός αρνητικής ανατροφοδότησης, με χρόνο υστέρησης¹³⁹.

Διεργασία Γ*:



Κάποιες ελεύθερες ρίζες που παράγονται μέσω της αντίδρασης του Ce(IV) με $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ και $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ ενεργοποιούν τις αντιδράσεις (III.2.31.) και (III.2.32.) παράγοντας ακόμη περισσότερο Br^- αλλά και (όπως παρατήρησε εξ αρχής και ο Belousov) μεγάλες ποσότητες CO_2 .



Η διεργασία Γ, μέσω της παραγωγής του κρίσιμου για την αντίδραση Br^- [από τα προϊόντα HOBr και Ce(IV) της διεργασίας Β], καθιστά και πάλι κυρίαρχη τη διεργασία Α. Χωρίς αυτήν το σύστημα δεν θα παρουσίαζε ταλαντωτική συμπεριφορά. Όσο εξελίσσεται η διεργασία Α, η διεργασία Γ εξακολουθεί να ανάγει το Ce(IV) σε Ce(III) επιτρέποντας έτσι, μόλις Br^- ελαττώσει και πάλι (μέσω της διεργασίας Α) τη συγκέντρωσή του, να ξεκινήσει πάλι η αντίδραση Β.

Η συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης [(III.2.8.)], προκύπτει ως άθροισμα των τριών διεργασιών Α, Β και Γ:

$$7(\text{III.2.8.}) = 5(\text{III.2.24.}) + (\text{III.2.29.}) + (\text{III.2.30.}) + 4(\text{III.2.31.}) + (\text{III.2.32.})$$

* Η διεργασία Γ είναι προφανές πως δεν είναι τόσο καλά κατανοημένη σε επίπεδο μηχανισμού όσο οι Α και Β. Γι' αυτό και αντί για αναλυτικό μηχανισμό αναπαρίσταται από τη στοιχειομετρία της (III.2.30.).

Για την έναρξη των ταλαντώσεων (δηλαδή της διεργασίας Γ) μέσω της παραγωγής Br^- , σύμφωνα με την (III.2.30.), απαιτείται $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ [καθώς αυτό στην πραγματικότητα οξειδώνεται από το $\text{Ce}(\text{IV})$ (ανάγοντάς το) και όχι το μηλονικό οξύ]. Συνήθως, μια κρίσιμη τιμή συγκέντρωσης του $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ πρέπει να συσσωρευτεί πριν αρχίσει η ταλάντωση και έτσι ερμηνεύεται¹⁴⁰ η εισαγωγική περίοδος που διαφαίνεται στις εικόνες 12 και 13 (αλλά και στην πλειοψηφία των διαγραμματικών αναπαραστάσεων είτε των πειραματικών εφαρμογών είτε της μαθηματικής ολοκλήρωσης του Oregonator που μελετάται αμέσως μετά). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την αρχική προσθήκη $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$.

Ακόμη, είναι εμφανές πως τα αρχικά αντιδρώντα δεν αναγεννώνται σε κάποια από τις χημικές αντιδράσεις. Καταναλώνονται, σε πολύ μικρές ποσότητες, σε κάθε κύκλο. Παρ' όλα αυτά, οι αρχικές τους συγκεντρώσεις είναι συντριπτικά μεγαλύτερες (συνήθως από 4 έως 9 τάξεις μεγέθους) συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων ειδών. Κατά τη μελέτη της δυναμικής των μη-γραμμικών συστημάτων είναι σύνηθες να λαμβάνονται ως σταθερές ορισμένες τιμές παραμέτρων (όπως των συγκεντρώσεων) -για χρονική κλίμακα μερικών κύκλων ταλάντωσης^{xviii}- προς διευκόλυνση της επεξεργασίας. Έτσι, κατά τη δυναμική επεξεργασία είτε του FKN, είτε του Oregonator που παρουσιάζεται παρακάτω (ακόμα και σε αντιδραστήρες τύπου batch), οι συγκεντρώσεις των βρωμικών ιόντων και του μηλονικού οξέος θεωρούνται σταθερές, καθώς οι αλλαγές στη συγκέντρωσή τους είναι πολύ μικρές κατά την πορεία της αντίδρασης. Η χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλύτη είναι επίσης εξαιρετικά χαμηλή*.

Οι δύο οξειδωτικές καταστάσεις του δημητρίου [$\text{Ce}(\text{III}), \text{Ce}(\text{IV})$], το ιόν βρωμίου (Br^-) και το βρωμομηλονικό οξύ [$\text{BrCH}(\text{COOH})_2$] εμφανίζονται ενίοτε ως αντιδρώντα και άλλοτε ως προϊόντα αντιδράσεων. Οι συγκεντρώσεις (κάποιων εξ) αυτών των χημικών ειδών είναι που υφίσταται ταλάντωση, τελώντας υπό την εξάρτηση της εκάστοτε κυρίαρχης διεργασίας (διεργασία Α ή διεργασία Β) του συστήματος. Ορισμένως, οι ταλαντώσεις αυτές παύουν όταν καταναλωθούν τα αντιδρώντα.

Όσον αφορά τον συνολικό μηχανισμό και την αντίδραση πρέπει να αναφερθεί πως η εμφάνιση ταλαντώσεων που μπορούν να παρατηρηθούν (σε μακροσκοπικούς χρόνους) οφείλεται στο ότι η (III.2.8.), που καθοδηγεί συνολικά την αντίδραση, είναι εξαιρετικά αργή. Όλη συνεπώς η ανάλυση του μηχανισμού FKN καθίσταται δυνατή λόγω ακριβώς αυτής της ιδιαιτερότητας της αντίδρασης BZ.

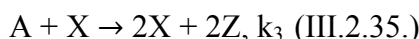
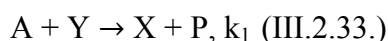
Τέλος, είναι πρόδηλο πως ο μηχανισμός που παρουσιάστηκε είναι δύσκολο να κατανοηθεί διαισθητικά. Ακόμη προβληματικότερη είναι η εξαγωγή των κανονικών διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τη δυναμική του εξέλιξη. Για το λόγο αυτό, προτάθηκε μια απλοποιημένη εκδοχή του, ο Oregonator της επόμενης παραγράφου.

2.5. Oregonator

Δύο εκ των δημιουργών του FKN, οι Field και Noyes, εισήγαγαν¹⁴¹ ένα μοντέλο-σκελετό του μηχανισμού αυτού. Το μοντέλο αυτό ονομάστηκε Oregonator (από την πολιτεία Oregon, σε πανεπιστήμιο της οποίας αναπτύχθηκε¹⁴², και το oscillator). Κύριος σκοπός της εισαγωγής του ήταν η απόδοση του *modus operandi* του εξαιρετικά πολύπλοκου, κυρίως κατά τη μαθηματοποίησή του, FKN. Η ορατή

* Η αρχική συγκέντρωση $\text{Ce}(\text{IV})$ είναι μία ή δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ και BrO_3^- .

απλότητά του καθιστά σαφές πως δεν περιγράφει με ακρίβεια όλες τις πτυχές της αντίδρασης BZ. Περιλαμβάνει όμως κάθε ένα από τα ξεχωριστά χαρακτηριστικά της, που ευθύνονται για τις ταλαντώσεις των συγκεντρώσεων, ενώ η μαθηματική του μοντελοποίηση (μέσω των διαφορικών εξισώσεων που εξάγονται) είναι πιο προσιτή. Πρόκειται κατ' ουσίαν για παρόμοιο μοντέλο με τον Brusselator που παρουσιάστηκε στην παράγραφο III.2, όντας σαφώς πιο σύνθετο. Χρησιμοποιεί τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές συγκέντρωσης και πέντε αναντίστρεπτα βήματα για την απόδοση ολόκληρου του FKN:



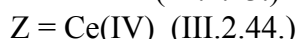
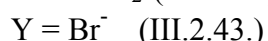
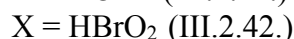
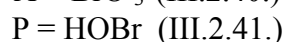
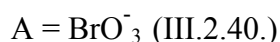
Τα βήματα (III.2.33) και (III.2.34) είναι συνυπεύθυνα για τη διεργασία A:



Δύο φορές η (III.2.35) προστιθέμενη στην (III.2.36) συναποτελούν τη διεργασία B:



Η διεργασία Γ αντιστοιχεί στην (III.2.37), ενώ οι μεταβλητές αντιστοιχίζονται ως:



Η συγκέντρωση του A (BrO_3^-) λόγω του ότι, όπως αναφέρθηκε, μεταβάλλεται ελάχιστα σε κάθε κύκλο λαμβάνεται ως σταθερή, ενώ το P θεωρείται «τερματικό» προϊόν (dead-end product) και η δυναμική του εξέλιξη δεν μελετάται. Τα κυρίως μεταβαλλόμενα είδη του μοντέλου είναι το HBrO_2 , το Br^- και το Ce(IV) (δηλαδή τα X, Y και Z). Η αντιστοίχιση του Oregonator με τον FKN γίνεται μέσω της αναγνώρισης κάθε βήματός του ως ένα εκ των δομικών στοιχείων του μηχανισμού FKN {η (III.2.33.) \equiv (III.2.19.), η (III.2.34.) \equiv (III.2.20.), η (III.2.35.) \equiv (III.2.27.) με την παραδοχή πως η συγκέντρωση του Ce(III) είναι σταθερή, η (III.2.36.) \equiv (III.2.28.) και η (III.2.37.) \equiv διεργασία Γ με την παραδοχή πως οι συγκεντρώσεις των $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ και $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ είναι σταθερές και αγνοώντας το υποβρωμιώδες οξύ [η (III.2.37.) αντιπροσωπεύει συνολική στοιχειομετρία και όχι απλώς χημική αντίδραση]}. Οι κινητικές σταθερές $k_1 - k_4$ έχουν την ίδια τιμή με τις σταθερές των εξισώσεων του FKN που αντιστοιχούν σε καθεμία εξίσωση Oregonator. Ο f είναι στοιχειομετρικός παράγοντας που εξαρτάται, ανάμεσα σε άλλα, από τη συγκέντρωση

βρωμικών ιόντων και συγκεκριμένες μόνον τιμές του δίνουν ταλαντώσεις (συνήθως επιλέγεται μια τιμή κοντά στο 0,6). Για κάθε τιμή του παράγοντα f αντιστοιχεί μια συγκεκριμένη ανώτατη τιμή της κινητικής σταθεράς k_5 πάνω από την οποία δεν εμφανίζονται ταλαντώσεις¹⁴³ και παρακάτω θα παρουσιαστεί ο τρόπος με τον οποίο εξάγονται αυτές οι τιμές.

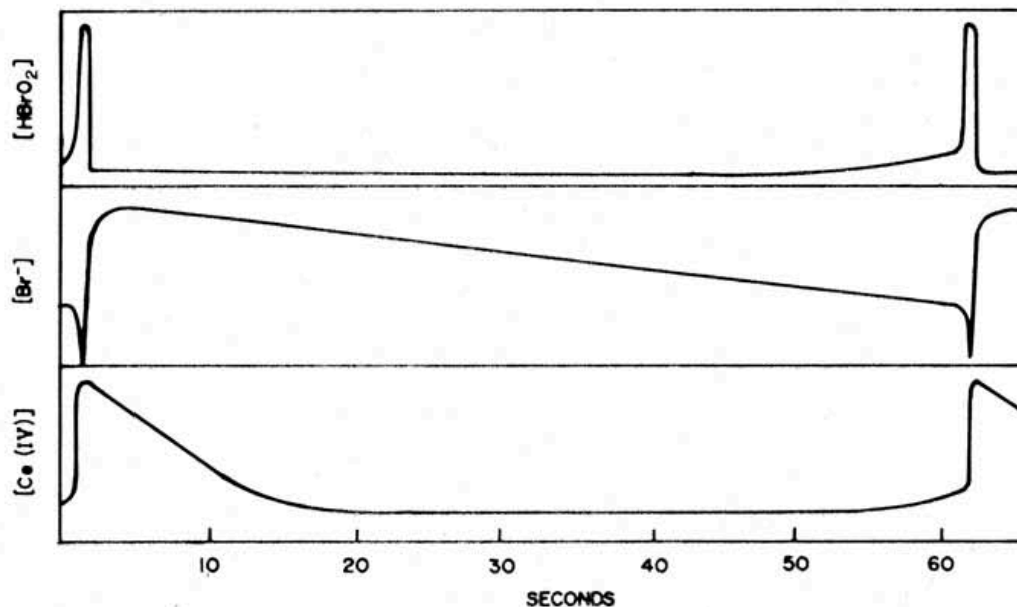
Μέσω των (III.2.33.)-(III.2.37.), καταγράφονται οι εξισώσεις που περιγράφουν τη δυναμική συμπεριφορά καθενός εκ των τριών σημαντικών ειδών του μοντέλου (X, Y και Z):

$$\frac{dX}{dt} = k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 \quad (\text{III.2.45.})$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1AY - k_2XY + fk_5Z \quad (\text{III.2.46.})$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_3AX - k_5Z \quad (\text{III.2.47.})$$

Οι μη-γραμμικοί όροι των εξισώσεων είναι όσοι περιέχουν είτε γινόμενο μεταξύ συγκεντρώσεων ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης, είτε συγκεντρώσεις ενδιάμεσων ειδών υψωμένες στο τετράγωνο, δηλαδή οι k_2XY , $2k_4X^2$ και k_2XY . Η μαθηματική ολοκλήρωση των τριών εξισώσεων απεικονίζει τη χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων των τριών χημικών ειδών. Οι τροχιές που προκύπτουν παρουσιάζουν την ίδια ποιοτικά συμπεριφορά με τις καταγεγραμμένες ταλαντώσεις των συγκεντρώσεων (π.χ. εικόνες 12,13) στην αντίδραση BZ (με μόνη διαφορά πως ο Oregonator δεν είναι ικανός να αποδώσει την εισαγωγική περίοδο που παρατηρείται πειραματικά¹⁴⁴).

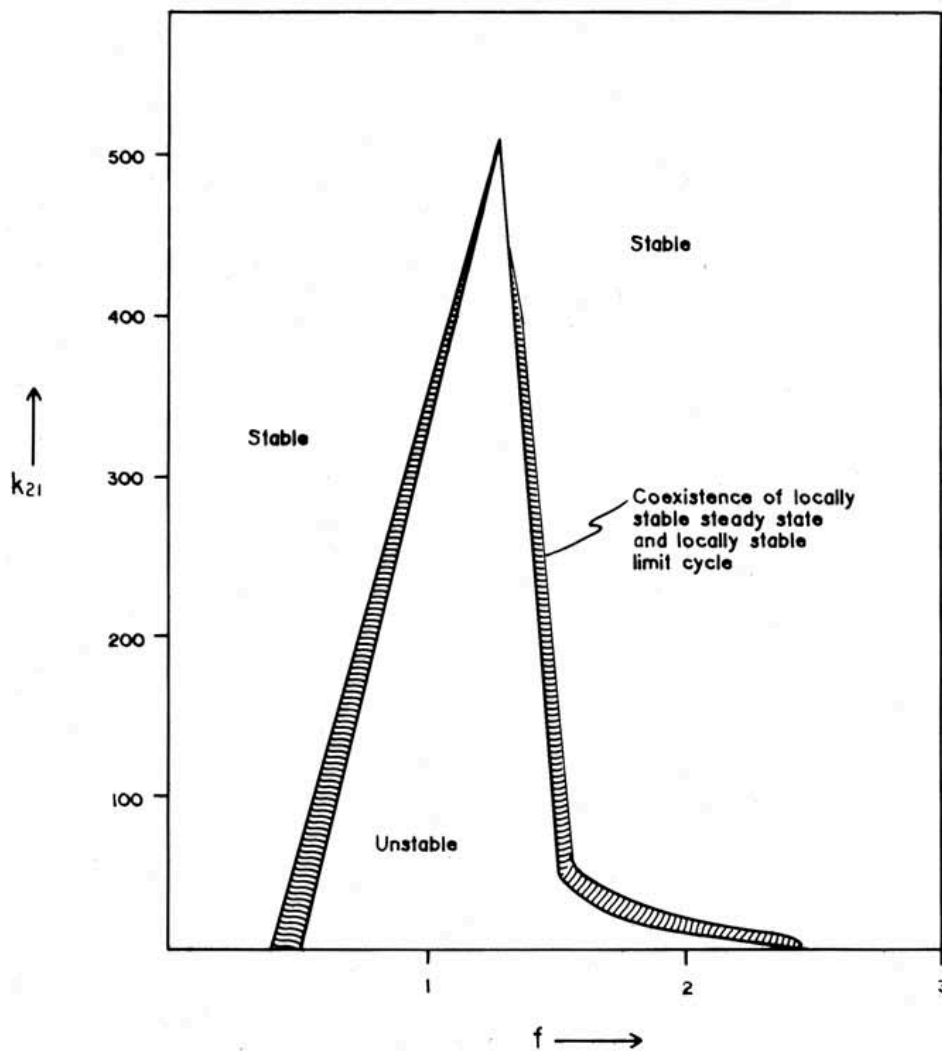


Εικόνα 14

Αριθμητική ολοκλήρωση των εξισώσεων (III.2.45.) - (III.2.47.) που απεικονίζουν την ταλαντωτική συμπεριφορά καθενός από τα τρία χημικά είδη. Η συμπεριφορά του μοντέλου είναι σε ικανοποιητική αντιστοιχία με το μοντέλο FKN.

Πηγή: Field, R.J. and Schneider, F. W. (1989): "Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics", *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.3, p.195-204.

Ο Oregonator μελετάται και με βάση τη θεωρία των διακλαδώσεων της παραγράφου III.1. Με εξαίρεση τον στοιχειομετρικό παράγοντα f και την κινητική σταθερά k_5 οι τιμές των υπόλοιπων παραγόντων του Oregonator λαμβάνονται από τα (πειραματικώς αποκτώμενα) κινητικά και στοιχειομετρικά δεδομένα του FKN. Μέσω της γραμμικής ανάλυσης σταθερότητας αναζητούνται τα εύρη τιμών των παραμέτρων f και k_5 για τα οποία το σύστημα παρουσιάζει συμπεριφορά οριακού κύκλου (ταλάντωση). Ασκώντας μια πεπερασμένη διαταραχή στη στάσιμη κατάσταση που βρίσκεται μηδενίζοντας τα αριστερά μέλη των εξισώσεων (III.2.45.)-(III.2.47.), ταυτοποιούνται οι τιμές των παραμέτρων f και k_5 για τις οποίες η στάσιμη κατάσταση είναι ασταθής και το σύστημα δύναται, μέσω διακλάδωσης Hopf, να παρουσιάσει ταλαντωτική συμπεριφορά. Το διάγραμμα διακλαδώσεων για διάφορες τιμές των δύο ρυθμιζόμενων παραμέτρων είναι το παρακάτω.



Εικόνα 15

Διάγραμμα διακλαδώσεων του Oregonator για σταθερές τιμές όλων των παραμέτρων πέραν των f και k_5 (όπου $k_{21} \equiv k_5$). Εντός της τριγωνικής περιοχής η στάσιμη κατάσταση είναι ασταθής και το σύστημα παρουσιάζει ταλαντωτική συμπεριφορά οριακού κύκλου (που εδώ είναι καθολικός ελκυστής). Εκτός της τριγωνικής περιοχής η στάσιμη κατάσταση είναι σταθερή και κάθε ζευγάρι των f και k_5 βαίνει προς αυτήν. Εντός της γραμμοσκιασμένης περιοχής η κατάσταση είναι ίδια με αυτή της εικόνας 9, καθώς εκεί διαδραματίζεται μια

διακλάδωση Hopf (το πραγματικό μέρος μιας ιδιοτιμής του συστήματος, που λαμβάνεται μέσω της γραμμικής ανάλυσης σταθερότητας, αλλάζει πρόσημο). Η στάσιμη κατάσταση περιβάλλεται από ένα ζευγάρι δύο οριακών κύκλων, έναν ασταθή και έναν ευσταθή. Αν το σύστημα είναι εντός της γραμμοσκιασμένης περιοχής, το εάν θα καταλήξει στη στάσιμη κατάσταση ή στον οριακό κύκλο εξαρτάται από το πού ξεκίνησε, βλ. παράγραφο III.1.

Πηγή: Field, R.J. and Schneider, F. W. (1989): "Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics", *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.3, p.195-204.

Συνολικά, πρέπει να τονιστεί πως ο Oregonator αποτελεί απλώς ένα μοντέλο προς ποιοτική και μόνον «κατανάλωση» και σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να αποδώσει λεπτομερώς μια τόσο περίπλοκη αντίδραση όπως η BZ (έχουν εντούτοις προταθεί¹⁴⁵ τρόποι βελτίωσής του αν ληφθεί υπ' όψη η επίδραση της θερμοκρασίας μέσω της εξίσωσης του Arrhenius). Ένα εκλαϊκευτικό μοντέλο δεν μπορεί ποτέ να συγκριθεί με έναν μηχανισμό. Όμως παρ' όλα αυτά, λόγω της πολυπλοκότητας του FKN, η BZ συνήθως μελετάται -μέσω αριθμητικών και (κάποιων) αναλυτικών μεθόδων- αποκλειστικά με βάση τον Oregonator.

2.6. Η σημασία των CSTR αντιδραστήρων για την παρατήρηση των φαινομένων μακριά από την ισορροπία

Πριν το 1980, όλοι οι χημικοί ταλαντωτές ήταν είτε τυχαίες ανακαλύψεις (Bray¹⁴⁶ και Belousov¹⁴⁷) είτε απλές τροποποιήσεις αυτών¹⁴⁸. Η χρήση CSTR για τη συστηματική μελέτη των δομών έκλυσης (και εν προκειμένω, των χημικά ταλαντούμενων συστημάτων) υπήρξε κομβική για την ανάπτυξη όλης της μη-γραμμικής χημικής δυναμικής.

Έχει ήδη υπερτονιστεί, πως κάθε απομονωμένο σύστημα, σύμφωνα με το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα, θα καταλήξει αργά ή γρήγορα στην ισορροπία. Συνεπώς, αν ένα πείραμα τελεστεί σε δοκιμαστικό σωλήνα, ποτήρι ζέσεως, αντιδραστήρα τύπου batch (αντιδραστήρας διαλείποντος έργου) κ.λπ., κάθε διαμόρφωση πέραν της κατάστασης ισορροπίας θα είναι παροδική*. Κάτι τέτοιο δεν επιτρέπει συστηματική ανάλυση των αντιδράσεων και συλλογή πολλαπλών δεδομένων. Ακόμα και αν δύναται να εμφανιστούν δομές έκλυσης, είναι εξαιρετικά σπάνιες οι αντιδράσεις που ο μηχανισμός τους τους επιτρέπει να διατηρούν για μακροσκοπικούς χρόνους (λεπτά, ώρες) τιμές συγκεντρώσεων που απέχουν κατά πολύ από την ισορροπία-συνθήκη αναγκαία για την εμφάνιση ταλαντώσεων [και άλλων αντίστοιχων φαινομένων, π.χ. διεγερσιμότητα (βλ. παράγραφο III.3.)]. Στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων¹⁴⁹, οι αντιδράσεις προχωρούν ταχεία προς την ισορροπία, με αποτέλεσμα να μην γίνεται αντιληπτή η όποια «ιδιαιτερότητά» τους.

Αυτά τα προβλήματα ξεπεράστηκαν με τους αντιδραστήρες συνεχούς έργου, μέσω των οποίων ένα σύστημα μπορεί να διατηρηθεί (για, θεωρητικά, άπειρο

* Ο Belousov παρατήρησε την εναλλαγή στο χρώμα της αντίδρασης σε κλειστό σύστημα (δοκιμαστικό σωλήνα). Η BZ όμως αποτελεί ιδιάζουσα περίπτωση λόγω του ότι η συνολική αντίδραση βαίνει πολύ αργά προς την ισορροπία και έτσι οι ταλαντώσεις μπορεί να διαρκέσουν -στην κλασική συνταγή- έως και μισή ώρα, ενώ υπάρχουν και τροποποιήσεις για διατήρησή τους ακόμη και μέχρι 8 ώρες! (Irving R. Epstein and John A. Pojman (1998): "An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos", Oxford University Press, p.348)

χρονικό διάστημα*) σε συνθήκες μακριά από την ισορροπία, μεταβάλλοντας κατάλληλα παραμέτρους ελέγχου (η αντιστοίχιση της λειτουργίας τέτοιων αντιδραστήρων με το παράδειγμα της παραγράφου III.2.2., θα ήταν να προσθέτουμε συνεχώς μπίρα στο μπουκάλι). Οι συνηθέστερες εξ αυτών είναι η θερμοκρασία, η ογκομετρική παροχή και οι συγκεντρώσεις εισόδου. Οι CSTR επιτρέπουν τη συνεχή ανατροφοδότηση αντιδρώντων (π.χ. στην BZ, μηλονικό οξύ και βρωμικά ιόντα), τη συνεχή απομάκρυνση προϊόντων (π.χ. στην BZ, βρωμοπαράγωγα, διοξείδιο του άνθρακα κ.λπ.) αλλά και τη δυνατότητα αυξομείωσης της συγκέντρωσης κρίσιμων ειδών (π.χ. στην BZ, Br^-) για την παρατήρηση νέων φαινομένων [π.χ. στην BZ, αντί για περιοδικές ταλαντώσεις (όπως αυτές που μελετήθηκαν) μπορούν να παρατηρηθούν ταλαντώσεις με μικτή περίοδο (mixed mode oscillations), πολυπεριοδικές (multiperiodic oscillations) ή χαοτικές (chaotic oscillations), ανάλογα με την τιμή της συγκέντρωσης Br^- , βλ. παράγραφο III.2.1.2. και εικόνα 10].

Μια επιπλέον σημαντική δυνατότητα των CSTR είναι η συνεχής ανάδευση προς διατήρηση της (έστω και ατελούς) ομοιογένειας του συστήματος-αναγκαία συνθήκη για την εμφάνιση χημικών ταλαντώσεων. Κατά αυτόν τον τρόπο, η επιλογή μεταξύ ανάδευσης ή μη ενός συστήματος συνεπάγεται επιλογή μεταξύ της μελέτης συγκεκριμένων φαινομένων. Για παράδειγμα, αν η αντίδραση BZ λάβει χώρα σε μη-ανακινούμενο αντιδραστήρα (π.χ. petri dish) τότε αντί για ταλαντώσεις, παρατηρείται ο σχηματισμός χημικών κυμάτων μέσω της σύζευξης αντίδρασης-διάχυσης (βλ. παράγραφο III.3.1. και εικόνα 16), κάτι που παρατήρησε εξ αρχής ο Belousov. Αν λοιπόν πρόκειται να μελετηθεί η, πιο εύκολα διαχειρίσιμη μαθηματικά[†], χρονική οργάνωση και όχι τη χωρική, τότε πρέπει να εργαστούμε σε ομοιογενές, συνεχώς αναδεδυμένο σύστημα.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί πως, ποιοτική ανάλυση σχημάτων χημικής ταλάντωσης ήταν εφικτή ακόμα και πριν τη συστηματική χρήση CSTR (μοντέλο του Lotka, μοντέλο του Bray, Brusselator κ.λπ.). Η ποσοτική ανάλυση όμως των δομών έκλυσης κατέστη δυνατή μόνο μέσω της διατήρησης των συστημάτων μακριά από την ισορροπία. Έτσι, καταλυτική υπήρξε και η συνεισφορά τους στον έλεγχο της εγκυρότητας κάποιου προτεινόμενου μηχανισμού (π.χ. του FKN). Μέσω της μέτρησης πολλαπλών πειραματικών δεδομένων (κινητικές σταθερές, χρόνοι αντίδρασης κ.λπ.) συστηματοποιήθηκε η «δημιουργία» πιθανών μηχανισμών (έστω

* Με αφορμή την ανάλυση για αντιδραστήρες συνεχούς ροής σημειώνεται πως, αν και το προηγούμενο κεφάλαιο ονομάζεται «στάσιμες καταστάσεις», η χρονική ανεξαρτησία που τις διέπει δεν είναι αποκλειστικά δικό τους προνόμιο. Συστήματα μακριά από την ισορροπία, μπορούν κάλλιστα να είναι σε στάσιμη κατάσταση μέσω της συνεχούς ανατροφοδότησης αντιδρώντων και της ανάλογης απομάκρυνσης προϊόντων. Μάλιστα, στην περίπτωση των χημικών ταλαντώσεων, το σύστημα είναι πολύ ανθεκτικό έναντι διακυμάνσεων (π.χ. εισαγωγή μιας ποσότητας κάποιου ενδιάμεσου της αντίδρασης), επανακτώντας την προ-διακύμανσης περίοδο και πλάτος ταλάντωσης μετά από λίγη ώρα (βλ. παραπομπή 98, p.439.). Έτσι, σε έναν CSTR κάποιο σύστημα μπορεί να υπόκειται σε ταλαντώσεις ή άλλες δομές έκλυσης εσαεί, απλώς η στάσιμη κατάσταση χαρακτηρίζεται ως «μη-γραμμική στάσιμη κατάσταση» (non-linear steady state).

† Η μοντελοποίηση της συμπεριφοράς της χρονικής οργάνωσης (ταλαντώσεις) γίνεται (παράγραφοι III.2.4., III.2.5.) μέσω κανονικών διαφορικών εξισώσεων (ρυθμός μεταβολής συγκεντρώσεων). Η αντίστοιχη όμως μοντελοποίηση ενός συστήματος αντίδρασης-διάχυσης απαιτεί την προσφυγή σε λύση μέσω μερικών διαφορικών εξισώσεων (βλ. παράγραφο III.3.1.), που είναι σαφώς πιο δυσανάγωγες μαθηματικές οντότητες.

και μέσω αλληπάληλων διαψεύσεων των προτεινόμενων) για πλήθος χημικών αντιδράσεων.

Τέλος, όταν κατά τα μέσα της δεκαετίας του 1970 οι χημικές ταλαντώσεις ήταν ευρέως αποδεκτό φαινόμενο, δρομολογήθηκε μια προσπάθεια εύρεσης των αναγκαίων και ικανών συνθηκών για την εμφάνισή τους¹⁵⁰. Η χρήση των CSTR, συνέβαλλε τα μέγιστα στη συστηματοποιημένη δημιουργία νέων τέτοιων συστημάτων, μέσω αξιοποίησης της υπάρχουσας γνώσης. Για αυτήν την προσπάθεια, εντοπίστηκαν αρχικά διάφορες αυτοκαταλυτικές ανόργανες αντιδράσεις (με πρότυπο την BZ) που, αν πραγματοποιούνταν σε CSTR, εμφάνιζαν το φαινόμενο της δισταθούς ισορροπίας (βλ. παράγραφο III.1.) Ο Boissonade και ο De Kepper έδειξαν¹⁵¹ πως με τη χρήση ενός απλού μαθηματικού μοντέλου, ένα δισταθές σύστημα μπορεί να εκτελέσει ταλαντώσεις με παροχή της κατάλληλης ανατροφοδότησης (δηλαδή μιας ουσίας που θα επιτελεί για την αντίδραση ότι η διεργασία Γ για το μηχανισμό FKN). Τελικά, η ένταξη των CSTR στο οπλοστάσιο της μελέτης τέτοιων αντιδράσεων έφερε^{152, 153} στο φως την πρώτη τεχνητά εφευρεθείσα χημική ταλάντωση [ένα σύστημα¹⁵⁴ αρσενικού και ιόντων ιωδίου και χλωρίου, παρόμοιο δηλαδή με αυτό που είχε παρουσιάσει ο Bray (βλ. παράγραφο III.2.)]. Η τεχνική αυτή συστηματοποιήθηκε (χωρίς όμως, όπως προαναφέρθηκε, εύρεση των ικανών συνθηκών για την ανάπτυξής τους-παρά μόνο κάποιων αναγκαίων, εμπειρικής ισχύς βημάτων), με συνέπεια την ανάπτυξη πληθώρας ταλαντούμενων συστημάτων τις επόμενες δεκαετίες^{155,156}.

3. Λοιπές περιπτώσεις

Where chaos begins, classical science stops. For as long as the world has had physicists inquiring into the laws of nature, it has suffered a special ignorance about disorder in the atmosphere, in the turbulent sea, in the fluctuations of wildlife populations, in the oscillations of the heart and the brain. The irregular side of nature, the discontinuous and erratic side-these have been puzzles to science, or worse, monstrosities.

James Gleik¹⁵⁷ (γενν. το 1954)

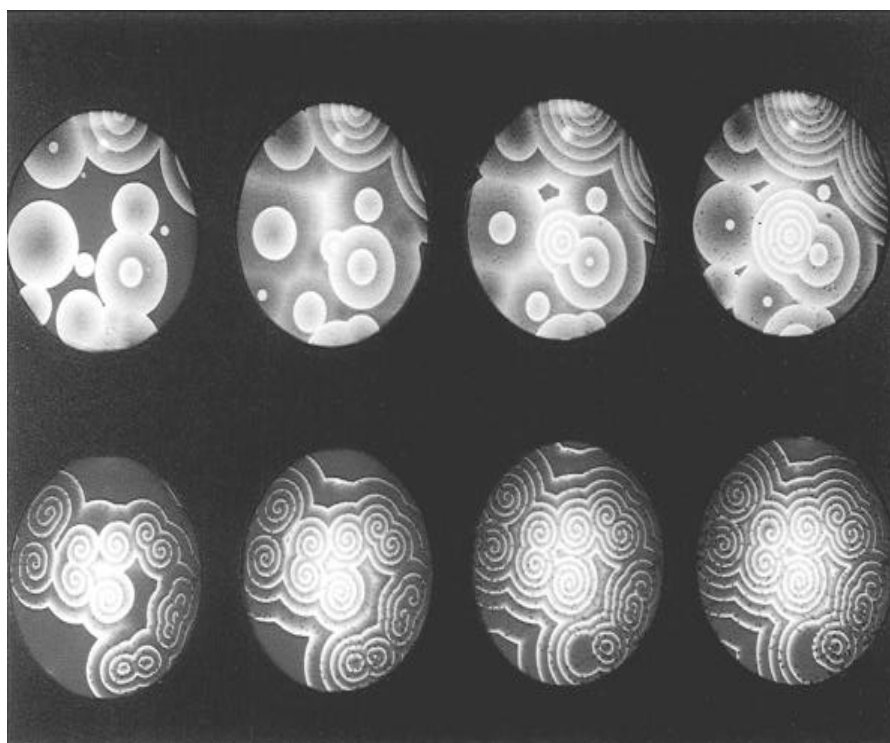
Για λόγους πληρότητας, γίνεται απλή αναφορά και σε άλλα πιθανά φαινόμενα αυτοοργάνωσης των συστημάτων μακριά από την ισορροπία, πέραν των χημικών ταλαντώσεων στις οποίες εστιάσαμε. Τα φαινόμενα αυτά υπάγονται επίσης στην κατηγορία των δομών έκλυσης. Η εμφάνιση του κάθε φαινομένου διέπεται από συγκεκριμένους περιορισμούς. Τα χαρακτηριστικότερα εξ αυτών είναι τα χημικά κύματα, τα στατικά μοτίβα και το (ντετερμινιστικό) χάος.

Το παράδοξο των δομών αυτών (και συνολικά των δομών έκλυσης) είναι πως οι αναντίστρεπτες διεργασίες (διάχυση, χημικές αντιδράσεις κ.λπ.) που λαμβάνουν χώρα εντός του, ενώ σε καταστάσεις κοντά στην ισορροπία είναι εγγυητές της σταθερότητας των συστημάτων και ταυτόχρονα λυμεώνες κάθε μορφής οργάνωσης (π.χ. μια τοπική ανομοιογένεια στη συγκέντρωση εξαλείφεται μέσω της διάχυσης), σε καταστάσεις μακράν της ισορροπίας, είναι αυτές που οδηγούν στην πολύμορφη «τακτοποίηση» της ύλης.

3.1. Χωρική οργάνωση

Ένα φαινόμενο που έχει ήδη αναφερθεί είναι τα χημικά κύματα. Πρόκειται για συνδυασμό δύο αναντίστρεπτων διεργασιών, των χημικών αντιδράσεων (με μη-γραμμικούς κινητικούς νόμους) και της (συνήθως¹⁵⁸ περιγραφόμενη από το νόμο του Fick) διάχυσης, και εμπίπτουν σε μορφές χωρικής οργάνωσης. Κατ' ουσία, η σύζευξη αυτή είναι η μεταφορά των χημικών αντιδράσεων σε μακροσκοπικές αποστάσεις στο χώρο μέσω διάχυσης.

Η αντίδραση BZ αποτελεί και πάλι το πρώτο μοντέλο μελέτης τέτοιων φαινομένων. Ο Zhabotinsky παρατήρησε¹⁵⁹ πως όταν σε κλειστό αντιδραστήρα η αντίδραση BZ δεν αναδεύεται, τότε εμφανίζονται στοχοειδή μοτίβα (target patterns) ή/και μπλε (λόγω του ότι χρησιμοποίησε ως καταλύτη φερροΐνη αντί για δημήτριο) σπείρες σε ένα αρχικά ομοιογενές μίγμα κόκκινου χρώματος.



Εικόνα 16

Χημικά κύματα στην BZ.

Πάνω σειρά: Στοχοειδή μοτίβα σε λεπτό φιλμ (1,5mm) αντιδραστήριου.

Κάτω σειρά: Σπειροειδή κύματα σε όμοιο αντιδραστήριο.

Από αριστερά προς τα δεξιά κάθε εικόνα διαφέρει κατά 60 δευτερόλεπτα από την προηγούμενη.

Πηγή: Epstein, I. R., Showalter, K. (1996): “Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Patterns, and Chaos”, *J. Phys. Chem.*, vol.100, p.13132-13147.

Περιοριζόμενοι και σε αυτήν την παράγραφο αποκλειστικά σε εφαρμογές στην αντίδραση BZ, τα χημικά κύματα δημιουργούνται (για συγκεκριμένες τιμές αρχικών συγκεντρώσεων) μέσω του φαινομένου της διεγερσιμότητας (excitability). Μια (ικανού μεγέθους) διαταραχή σε μη-ανακινούμενο αντιδραστήριο BZ (αν το αντιδραστήριο αναδεύεται τότε παρατηρούνται κανονικά οι ταλαντώσεις που περιγράφηκαν) έχει ως αποτέλεσμα ένα κινούμενο μέτωπο αντίδρασης (propagating front) το οποίο στο μπροστινό του μέρος αντιδρά και, διατρέχοντας το μέσο, αφήνει πίσω του προϊόντα της αντίδρασης. Αυτά τα χημικά κύματα δημιουργούν πληθώρα χωροχρονικών μοτίβων. Σε συστήματα δύο διαστάσεων (όπως το λεπτό φιλμ

αντίδρασης της εικόνας 16), διαδοχικά κύματα ξεκινούν από κέντρα αντίδρασης (pacemakers) σχηματίζοντας στοχοειδή μοτίβα (όπως στην πάνω σειρά της εικόνας 16). Όταν αυτά τα κύματα σπάνε (είτε με φυσικά είτε με τεχνητά μέσα) τότε οι ελεύθερες άκρες περιστρέφονται, δημιουργώντας σπειροειδή μοτίβα (όπως στην κάτω σειρά της εικόνας 16). Τονίζεται, πως το μαθηματικό τους υπόβαθρο άπτεται επίσης της θεωρίας των διακλαδώσεων και η αναλυτική τους ερμηνεία μπορεί να βρεθεί στη βιβλιογραφία¹⁶⁰. Για άλλη μια φορά, σε κλειστό αντιδραστήρα η συμπεριφορά αυτή είναι προσωρινή. Τα διεγέρσιμα συστήματα έχουν επίσης σημαντικές βιολογικές προεκτάσεις (π.χ. στη λειτουργία της καρδιάς¹⁶¹, στην εμβρυακή ανάπτυξη^{xiv}, στις νευρικές αποκρίσεις¹⁶², στον κυτταρικό κύκλο^{xiv}, στην πρόσληψη τροφής σε κοινωνικά έντομα^{xiv} κ.ά.).

Ο πρώτος¹⁶³ που μελέτησε τέτοια φαινόμενα ήταν ο Alan Turing¹⁶⁴, αναζητώντας την προέλευση της μορφολογίας των ζωντανών οργανισμών. Πρότεινε ως απάντηση τον μηχανισμό αντίδρασης-διάχυσης των χημικών κυμάτων, μελετώντας θεωρητικά (μέσω της μαθηματικής ανάλυσης -χημικά απίθανων- μοντέλων) το πώς οι δύο αυτές διεργασίες συζεύγνυνται για να παράξουν στατικά μοτίβα συγκεντρώσεων με υψηλή συμμετρία. Σύμφωνα με τη θεωρία του Turing¹⁶⁵, αν οι συντελεστές διάχυσης δύο χημικών ειδών σε ένα σύστημα είναι άνισες (ένα είδος διαχέεται γρηγορότερα έναντι του άλλου) τότε ενδέχεται η ομοιογενής κατάσταση να γίνει ασταθής και (λόγω μίας συγκεκριμένου τύπου διακλάδωσης) μικρές ανομοιογένειες να πολλαπλασιαστούν παράγοντας στατικές χωρικές δομές. Οι στάσιμοι σχηματισμοί αυτοί καλούνται δομές Turing (Turing structures), όντας μάλιστα σταθεροί τόσο απέναντι σε ομοιογενείς όσο και σε ανομοιογενείς διαταραχές. Οι προβλέψεις του Turing επιβεβαιώθηκαν πειραματικά 38 χρόνια αργότερα, όταν τα μοτίβα του αναπαράχθηκαν¹⁶⁶ από αληθινά χημικά συστήματα. Περισσότερες πληροφορίες τόσο για τις βιολογικές όσο και για τις χημικές προεκτάσεις των χωρικών αυτών δομών μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία¹⁶⁷.

3.2. Απεριοδικές ταλαντώσεις-ντετερμινιστικό χάος

Σε ό,τι αφορά τα χαρακτηριστικά που θα έπρεπε να προσδιορίζουν την έννοια γένους «χάος», οι γνώμες των επαϊόντων αποκλίνουν διαχρονικά. Κάποιοι¹⁶⁸ φρονούν πως το είδοποιό της γνώρισμα οφείλει να αντληθεί από το paper-σταθμό του Edward Lorenz¹⁶⁹ και να σχηματοποιηθεί ως η «υπερευαίσθητη εξάρτηση από τις αρχικές συνθήκες»: ευρύτερα γνωστό ως φαινόμενο της πεταλούδας (butterfly effect).

Η σύγχρονη μελέτη του Χάους είναι εκ φύσεως διεπιστημονική. Εμφιλοχωρεί στη μελέτη όλων των δυναμικών συστημάτων, αφού όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο I.4.2., η συντριπτική τους πλειοψηφία άπτεται τέτοιας διαχείρισης. Εδώ, θα σχολιαστούν μόνον κάποια βασικά χαρακτηριστικά των απεριοδικών (χαοτικών) ταλαντώσεων των συγκεντρώσεων (και πάλι ενδιάμεσων χημικών ειδών), αφού γκραζόμενοι πως πρόκειται για ξεχωριστό επιστημονικό κλάδο που δεν μπορεί να στριμωχτεί στο πλαίσιο της παρούσας Δ.Ε.

Στα χημικά συστήματα, έχει ήδη αναφερθεί, πως για την πραγματοποίηση χημικών ταλαντώσεων απαιτούνται τουλάχιστον δύο ανεξάρτητα μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις κάποιων χημικών ειδών. Αντιστοίχως, για την εμφάνιση χάους απαιτούνται τουλάχιστον τρεις ανεξάρτητα μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις¹⁷⁰ [ο Oregonator (με τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές συγκεντρώσεων) μπορεί θεωρητικά να επιδείξει χαοτικές ταλαντώσεις]. Σε χημικό πλαίσιο, πρόκειται κατά βάση για άλλη

μία πιθανή εξέλιξη των συγκεντρώσεων ενός ενδιάμεσου είδους καθώς το σύστημα απομακρύνεται από την ισορροπία. Αναφέρεται, πως το χημικό (ντετερμινιστικό) χάος διαφέρει τόσο από το θερμικό χάος της κατάστασης ισορροπίας, όσο και από τις τυχαίες ταλαντώσεις που προκαλούνται λόγω θορύβων. Υπάρχουν τρόποι να διακρίνουμε το χάος από τους θορύβους¹⁷¹. Το χάος είναι απρόβλεπτο αλλά όχι τυχαίο· είναι η τροχιά των λύσεων μη-γραμμικών -αλλά αυστηρά ντετερμινιστικών- εξισώσεων.

Τα βασικά χαρακτηριστικά σύνολης της χαοτικής δυναμικής είναι πως η φύση της είναι κατ' ουσίαν ντετερμινιστική, στην έννοια ότι έχουμε πάλι διαφορετικές εξισώσεις-ρυθμούς μεταβολής της συγκέντρωσης χημικών ειδών με συγκεκριμένες λύσεις. Αν γνωρίζουμε τις αρχικές συνθήκες θεωρητικά μπορούμε να προβλέψουμε την εξέλιξή τους. Εντούτοις, για συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων ελέγχου, οι λύσεις των εξισώσεων αυτών είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στις αρχικές συνθήκες. Με άλλα λόγια, δύο τροχιές που διαφέρουν απειροελάχιστα μεταξύ τους θα αποκλίνουν εκθετικά μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Τέτοια συμπεριφορά απάδει αυτής των λύσεων μη-χαοτικών συστημάτων όπου μικρές διακυμάνσεις ή διαφορές στις αρχικές συνθήκες φθίνουν με τον χρόνο, καθώς το σύστημα βαίνει προς κατάσταση ισορροπίας, στάσιμη κατάσταση ή περιοδική ταλάντωση. Για τον λόγο αυτόν, τα χημικά συστήματα που παρουσιάζουν χαοτική δυναμική εξέλιξη (σε αντίθεση με αυτά που παρουσιάζουν ταλαντωτική ή απλούστερη συμπεριφορά) χαρακτηρίζονται ως «μη-αναπαράξιμα». Αναπόφευκτες διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις (ακόμα και της τάξης των πικόμετρων¹⁷²) και τις εξωτερικές διακυμάνσεις θα μεγεθυνθούν, παραλλάσσοντας τα ποσοτικά χαρακτηριστικά κάθε επανάληψης¹⁷³. Είναι προφανές πως είναι αδύνατο να προβλεφθεί η συμπεριφορά συστημάτων με μη-γραμμικό χαρακτήρα για μεγάλο χρονικό διάστημα (π.χ. πρόβλεψη του καιρού).

Οι ελκυστές των συστημάτων αυτού του είδους καλούνται παράξενοι ελκυστές (strange attractors). Ανήκουν στην κατηγορία των χαοτικών ελκυστών και είναι αναπαραστάσεις των τροχιών των συγκεντρώσεων όπως ο οριακός κύκλος για τις ταλαντώσεις. Προσεκτική εξέταση του παράξενου ελκυστή δείχνει πως είναι ένα φράκταλ* (fractal) αντικείμενο. Τα φράκταλς είναι γεωμετρικές οντότητες με μη-ακέραια διάσταση (καλείται και διάσταση φράκταλ και είναι ένας δεκαδικός αριθμός). Χαρακτηριστική ιδιότητα τέτοιων αντικειμένων είναι η ανεξαρτησία από την κλίμακα εξέτασης (scale invariance). Δηλαδή, ανεξαρτήτως του από πόσο κοντά ή μακριά τα εξετάζουμε, η δομή τους παρουσιάζει τον ίδιο σχηματισμό. Τη γεωμετρία των φράκταλς θεμελίωσε ο Benoit Mandelbrot¹⁷⁴ και οι εφαρμογές της εκτείνονται από τη μέτρηση ακτογραμμών¹⁷⁵ μέχρι τη «φρακταλοειδή» ποίηση¹⁷⁶.

* Προτιμήθηκε ο ξενοηχής όρος φράκταλ αντί των διάφορων ελληνικών αποδόσεων του όρου fractal ως μορφόκλασμα, μορφοκλασματικό σύνολο κ.ο.κ.



Εικόνα 17

Lorenzo Lotto, “*Magnum Chaos*”, περ. 1524, 43x44 εκ.

Έργο του Lotto που απεικονίζει τη Δημιουργία και βρίσκεται σε εκκλησία του Bergamo. Σύμφωνα με τη Θεογονία του Ησίοδου τα πάντα στον κόσμο γεννήθηκαν από το χάος.

Συμπεράσματα

Σε τελική ανάλυση, ίσως το επιμύθιο της ιστορίας των χημικών ταλαντώσεων, είναι η πεισμώνδης αντίσταση της ανθρώπινης φύσης (και εν προκειμένω, της επιστημονικής σκέψης) να δεχθεί οτιδήποτε δεν χωρά στην υπάρχουσα θεωρία. Η αναγνώριση της γνησιότητας και της σημασίας της αντίδρασης BZ έγινε σχεδόν 30 χρόνια μετά την ανακάλυψή της (βραβείο Lenin 1980), ενώ χρειάστηκαν σχεδόν 100 για τη συνειδητοποίηση πως, αν και αποτελεί τροχοπέδη στην κατάκτηση της βέλτιστης λειτουργίας όλων των θερμικών μηχανών, η αύξηση της εντροπίας ενδέχεται να είναι το κλειδί για μια νέα αντιμετώπιση της λειτουργίας των ζωντανών οργανισμών. Μετά από μακρόχρονη αντιπαράθεση, η εντροπία και οι αναντίστρεπτες, εμπροσθοβαρείς χρονικά, διεργασίες εναρμόνισαν τη μελέτη της - αδύνατης να υποστηρίξει τη ζωή- κατάστασης ισορροπίας, με τη λειτουργία των ζωντανών οργανισμών που υπόκειται σε συνεχή, χωροχρονική οργάνωση. Η Θερμοδυναμική είναι πλέον ικανή να ερμηνεύσει τη συμπεριφορά των αληθινών συστημάτων μακριά από την ισορροπία, εκπληρώνοντας έτσι το όνειρο του Prigogine.

Από την όλη εργασία συμπεραίνεται πως όσο τα συστήματα απομακρύνονται από την ισορροπία τόσο υποθάλπεται η σταθερότητά τους. Είναι κοινός τόπος πως η αναφύεσσα πολυπλοκότητα δημιουργεί νέες μορφές. Αναντίρρητα, πέραν των χημικών ταλαντώσεων, η πληθμονή πιθανών δομών αυτοοργάνωσης (πολυσταθής

ισορροπία, διεγερσιμότητα, χημικά κύματα, στατικά μοτίβα, χάος κ.ο.κ.) που εμφανίζονται, περιέχει εγγενώς, ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες χημικές πτυχές. Κυριότερη όμως στόχευση της όλης ανάπτυξης της μη-γραμμικής χημικής δυναμικής είναι η βαθύτερη κατανόηση όλων αυτών των δομών προς ανάπτυξη διεπιστημονικού ενδιαφέροντος προεκτάσεων (σε βιολογία¹⁷⁷, επιστήμη των υλικών¹⁷⁸, γεωλογία^{179,xix}, εντομολογία¹⁸⁰, κοινωνική δυναμική¹⁸¹, οικονομία^{182,xix} κ.ά.) που κάποιες από αυτές αναφέρθηκαν αποσπασματικά εντός της Δ.Ε. Το απόσταγμα της σπουδής της μη-γραμμικότητας, ως απόπειρα ερμηνείας της πολυπλοκότητας, είναι σύμφωνα με τον James Gleik¹⁸³, η συνειδητοποίηση πως ένα μεγάλο μέρος των περίπλοκων διεργασιών που συναντάμε γύρω μας είναι αποτέλεσμα απλών μηχανισμών. Η μη-γραμμικότητα και η ανατροφοδότηση παρέχουν όλα όσα χρειάζονται για την κωδικοποίηση και την ανοικοδόμηση δομών τόσο περίπλοκων, όσο ο ανθρώπινος εγκέφαλος.

Σχολιασμός Κύριων Πηγών

- R.P. Rastogi (2008): “Introduction to Non-equilibrium Physical Chemistry. Towards Complexity and Non-linear Science”, Elsevier.

Βιβλίο σύγχρονο και περιεκτικό προσφέρει σφαιρική επισκόπηση των μη-γραμμικών διεργασιών με πλούσια εικονογραφική συνδρομή. Παρ’ όλο που δεν απέφυγε τα συντακτικά λάθη, είναι βιβλίο πολύτιμο για όποιον επιζητά την άμεση σύνδεση θεωρίας και πράξης στα χωράφια της μη-γραμμικότητας, καθώς -λόγω και της πλούσιας ερευνητικής σταδιοδρομίας του συγγραφέα του- είναι αρκετά «πειραματοκεντρικό». Μελετάται εκτενώς η σύζευξη διαφορετικών ροών και δυνάμεων (που θίχτηκε ακροθιγώς στο κεφάλαιο Π.2.) στο πλαίσιο ολιστικής πειραματικής εξακρίβωσης της Θερμοδυναμικής των καταστάσεων μη-ισορροπίας. Το τέταρτο εκ των τεσσάρων μερών του αφιερώνεται εξ’ ολοκλήρου στη συσχέτιση της μη-γραμμικότητας και της περιπλοκότητας με τομείς όπως η κοινωνική δυναμική, η οικονομική επιστήμη και τα βιολογικά συστήματα.

- Ilya Prigogine (2003): «Οι Νόμοι του Χάους», Π.Τραυλός. Μετάφραση: Πασχάλης Χριστοδούλου. Τίτλος πρωτότυπου: Ilya Prigogine (1993): “Le Leggi del Caos”, Gius. Laterza&Figli Spa. Η επιστημονική επιμέλεια είναι του, στενού συνεργάτη του Ilya Prigogine, Ιωάννη Αντωνίου, καθηγητή του Α.Π.Θ.

Προσπάθεια κατά την άποψή μου χωλή ως προς την επιμέλεια του κειμένου αλλά και ως προς τη συνολική αναγνωσιμότητα. Πολύτιμη, παρ’ όλα αυτά, υπήρξε η συμβολή του βιβλίου στην επιλογή δόκιμων ελληνικών μεταφράσεων ξένων όρων, δύστροπων κατά την απόδοση (π.χ. dissipative structures κ.ά.). Εμπεριέχει, εκτός των άλλων, συνοπτική παρουσίαση της μαθηματικής θεμελίωσης της δυναμικής περιγραφής που αναφέρουμε στην παράγραφο Ι.4.2.

- Gregoire Nicolis and Ilya Prigogine (1977): “Self Organization in Non-equilibrium Systems”, Wiley&Sons.

Πρόκειται για το βιβλίο όπου τίθενται τα θεμέλια της Θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας από τον πατέρα του κλάδου Prigogine και τον ελληνικής καταγωγής Βέλγο, Gregoire Nicolis (Γρηγόρης Νίκολης). Σημαντικότερη ίσως προσφορά του η απόδειξη τού γιατί οι χημικές ταλαντώσεις, αλλά και όλες οι δομές έκλυσης, δεν

παραβιάζουν κανένα φυσικό νόμο υπακούοντας φυσιολογικά στο 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Δείχνουν επίσης, χρησιμοποιώντας κατά κύριο λόγο το κλασικό μοντέλο του Brusselator (που συζητήθηκε στην παράγραφο III.2.), πως περιοδικές ταλαντώσεις και χωρική διάδοση κυμάτων μπορούν να προκύψουν από απλά μαθηματικά μοντέλα.

Βιβλίο αυστηρά θεωρητικό, που πέρα από τα μαθηματικά του αναπτύγματα (θεωρία διακλαδώσεων κ.λπ.), πραγματεύεται ρυθμιστικές διεργασίες σε κυτταρικό και υποκυτταρικό επίπεδο, την κυτταρική διαφοροποίηση, τη θερμοδυναμική των οικοσυστημάτων, κ.ά. Αναπτύσσεται το σύνολο των μέχρι τότε αποτελεσμάτων της ομάδας του Prigogine (της λεγόμενης «Σχολής των Βρυξελλών») στις δομές έκλυσης, με την εργασία τους να συνίσταται στη μελέτη ενός ετερόκλιτου πλήθους συστήματος που τα χημικά συστήματα αποτελούν μόνο ένα μέρος αυτού. Η δουλειά αυτής της ομάδας προσέφερε στην αντίδραση BZ, στις δομές έκλυσης και, συνολικά, στην επιστήμη της μη-γραμμικής χημικής δυναμικής το θεωρητικό υπόβαθρο για την ανάπτυξή τους. Στον Ilya Prigogine απονεμήθηκε το νόμπελ χημείας το 1977 για το έργο του στα συστήματα εκτός ισορροπίας.

- Ilya Prigogine and Isabelle Stengers (1988): “Order Out Of Chaos”, Flamingo.

Η απολαυστικότερη, εκ των αναγνωσθέντων, βιβλιογραφική πηγή. Μελετά τις φιλοσοφικοεπιστημονικές ρίζες των εννοιών του χρόνου, της ισορροπίας και του χάους, καταπιανόμενο κατά μεγάλο μέρος με τη φιλοσοφική πορεία του ντετερμινισμού αλλά και τη σημασία της καντιανής σκέψης στην ενίσχυσή του. Αποτελεί σύμπραξη του Prigogine με τη φιλόσοφο, χημικό και ιστορικό της επιστήμης Isabelle Stengers και είναι βιβλίο που δεν αναλώνεται σε τεχνικά κομμάτια της Θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας, παραθέτοντας μόνον ποιοτικά στοιχεία της. Σκοπός του είναι η αναζήτηση τού προς τα πού κινείται συνολικά η σύγχρονη επιστήμη, ύστερα από τη θεμελίωση των μοντέρνων νόμων του Χάους, καταθέτοντας ταυτόχρονα σαφή άποψη επί του θέματος.

- Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): “Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures”, John Wiley&Sons.

Το βιβλίο δεν περιορίζεται στις περιοχές εκτός ισορροπίας, παρά επιχειρεί μια ανασκόπηση όλης της πορείας, αφιερώνοντας μεγάλο μέρος του στην παρουσίαση της παραδοσιακής Θερμοδυναμικής των καταστάσεων ισορροπίας. Κατά αυτόν τον τρόπο, εισάγει ομαλά τον αναγνώστη στις καταστάσεις εκτός ισορροπίας χαρτογραφώντας σε βάθος τα μαθηματικά θεμέλια του κλάδου. Βιβλίο εύληπτο (ίσως το καλύτερο που συνέγραψε Prigogine, με κριτήρια αναγνωσιμότητας), από τα καλύτερα στο πεδίο αυτό, χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο για το κεφάλαιο II της εργασίας.

- John Holte (1993): “Chaos: The New Science”, University Press of America.

Πρόκειται για τα πρακτικά του “Nobel Conference XXVI” που διενεργήθηκε στο Gustavus Adolphus College της Minnesota με κύρια θέματα συζήτησης τις - βραχύβιες εκείνον τον καιρό- επιστήμες του Χάους και των φράκταλς. Οι ομιλητές του συνεδρίου αποτελούσαν (με μερικούς να αποτελούν εισέτι) τους κορυφαίους εκπροσώπους των υποπεριοχών της μελέτης του Χάους. Αν και το μεγάλο όνομα του πάνελ ήταν ο νομπελίστας Prigogine, ομιλητές ήταν επίσης ο Mitchell Feigenbaum [ο

οποίος ανακάλυψε πως η μετάβαση στο χάος (όταν αυτή διενεργείται μέσω διαδοχικών διπλασιασμών της περιόδου της ταλάντωσης) ακολουθεί καθολικά αριθμητικά πρότυπα για όλα τα συστήματα, εισάγοντας μάλιστα τον πρώτο άρρητο αριθμό των καιρών μας, τον αριθμό Feigenbaum (περίπου ίσος με 4,69920...)], ο Benoit Mandelbrot [για τον οποίο αρκεί να αναφέρουμε πως είναι ο -μοναδικός- θεμελιωτής της επιστήμης των φράκταλς (και εισηγητής του εν λόγω όρου¹⁸⁴)], ο James Gleik [υπεύθυνος για το κορυφαίο εκλαϊκευτικό βιβλίο για την επιστήμη του Χάους: James Gleik (1987): “Chaos. Making a New Science”, Penguin Books] και άλλοι.

- Irving R. Epstein and John A. Pojman (1998): “An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos”, Oxford University Press.

Ο καθηγητής του Πανεπιστημίου του Brandeis, Irving Epstein, είναι από τα μεγαλύτερα ονόματα στον χώρο της μη-γραμμικής χημικής δυναμικής και, ειδικότερα, των χημικών ταλαντώσεων. Η ομάδα του, στην οποία κάποτε συμπεριέλαβε και τον ίδιο τον Anatol Zhabotinsky¹⁸⁵, έχει ασχοληθεί με τη συστηματική παραγωγή νέων χημικών ταλαντωτών με πλήθος πετυχημένων αποπειρών. Το βιβλίο αυτό οργανώνει όλες τις υπάρχουσες πηγές (ο ίδιος ο Epstein έχει γράψει σειρά δημοσιεύσεων επί του θέματος) και αναλύει τα τεχνικότερα κομμάτια του μηχανισμού των χημικών ταλαντώσεων που είναι απαραίτητα για την κατασκευή νέων τέτοιων συστημάτων. Βιβλίο καλογραμμένο και κατανοητό.

Βιβλιογραφία

¹ Umberto Eco (2001): «Πώς Γίνεται μια Διπλωματική Εργασία», 2^η Έκδοση, Νήσος (σελ.46).

² Ilya Prigogine and Isabelle Stengers (1988): “Order Out Of Chaos”, Flamingo (p.15).

³ Thomas S. Kuhn (2008): «Η Δομή των Επιστημονικών Επανάστάσεων», ΙΑ΄ Έκδοση, Σύγχρονα Θέματα.

⁴ Στην παραπομπή 2, p.104.

⁵ Παρμένο όχι από την αυθεντική πηγή του, αλλά από το: Karl Popper (1995): “The Open Universe. An Argument for Indeterminism”, Routledge (p.xxi). Το βιβλίο αυτό είναι ο 2^{ος} τόμος από το: Karl Popper (1959): “Postscript to the Logic of Scientific Discovery”, Hutchinson & Co.

⁶ Στην παραπομπή 2, p.310.

⁷ Στην παραπομπή 2, p.15.

⁸ Ilya Prigogine (1997): “The End of Certainty. Time, Chaos, and the New Laws of Nature”, The Free Press (p.1).

⁹ ό.π., p.62.

¹⁰ ό.π., p.4.

¹¹ ό.π., pp. 5,12.

¹² Στο βιβλίο της παραπομπής 8, κυρίως στο κεφάλαιο 6 (A Unified Formulation of Quantum Theory).

-
- ¹³ A. I. M. Rae (1986): “Quantum Physics: Illusion or Reality?”, Cambridge University Press.
- ¹⁴ Στην παραπομπή 2, p.310.
- ¹⁵ Στην παραπομπή 8, pp.16,176.
- ¹⁶ ό.π., p.176.
- ¹⁷ ό.π., p.19.
- ¹⁸ Ilya Prigogine (1980): “From Being to Becoming: Time and Complexity in the Physical Sciences”, W.H. Freeman and Company.
- ¹⁹ Στην παραπομπή 5, p.xx.
- ²⁰ Στην παραπομπή 8, p.4. Περισσότερα για τη φιλοσοφική πορεία του ντετερμινισμού αλλά και τη σημασία της καντιανής σκέψης στην ενίσχυσή του βλ. Ilya Prigogine and Isabelle Stengers (1988): “Order Out Of Chaos”, Flamingo.
- ²¹ Karl Popper (1991): «Η Ανοιχτή Κοινωνία και οι Εχθροί της. Η Γοητεία του Πλάτωνα», Δωδώνη (σσ.58-81).
- ²² Lee Smolin (2014): “Time Reborn. From the Crisis in Physics to the Future of the Universe”, Mariner Books (p.xii).
- ²³ Στην παραπομπή 8, p.29.
- ²⁴ Stephen Hawking (2006): «Στους Ώμους Γιγάντων», Εκδοτικός Οίκος Τραυλός.
- ²⁵ Καταληκτήρια φράση στο ιστορικό κείμενο-δημοσίευση του Clausius: Clausius, R. (1865): “Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie”, *Ann. Phys.*, vol.125, p.353-400.
- ²⁶ Το μεγαλύτερο μέρος του κεφαλαίου βασίστηκε κατά κύριο λόγο στην ανάλυση των σελίδων 78-92 του: Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): “Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures”, John Wiley&Sons.
- ²⁷ Στην παραπομπή 25, p.390.
- ²⁸ Τεγόπουλος – Φυτράκης (2004): «Μείζον Ελληνικό Λεξικό», 4^η Έκδοση, Αρμονία (σελ.1166).
- ²⁹ Alfred Brian Pippard (1979): “The Elements of Classical Thermodynamics”, Cambridge University Press (p.29).
- ³⁰ ό.π.
- ³¹ Στην παραπομπή 29, p.30.
- ³² Άγγελος Θ. Παπαϊωάννου (2007): «Θερμοδυναμική. Βασικές Αρχές και Νόμοι-Καθαρές Ουσίες», Τόμος I, Εκδόσεις Κοράλι (σελ. 352).
- ³³ Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): “Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures”, John Wiley&Sons (p.84).
- ³⁴ Στην παραπομπή 2, p.119.
- ³⁵ Στην παραπομπή 8, p.18.
- ³⁶ Στην παραπομπή 33, p.86.
- ³⁷ Στην παραπομπή 32, σελ. 351.
- ³⁸ Στην παραπομπή 18, p.78.
- ³⁹ Gibbs, J.W. (1875-1878): “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances”, *Trans Connecticut Acad. vol 3*, pp.108-248, 343-524.
- ⁴⁰ Κυριάκος Αθ. Μασαβέτας (2005): «Μαθηματική Θεμελίωση της Χημικής Θερμοδυναμικής», Εσωτερικές Εκδόσεις ΕΜΠ (σελ.iv).
- ⁴¹ Στην παραπομπή 33, p.84.
- ⁴² Η εισαγωγή του διαχωρισμού της εντροπίας σε δύο όρους έγινε από τον Prigogine στο: Ilya Prigogine(1947): “Etude thermodynamique des Phénomènes Irréversibles”, Thèse d’ agrégation présentée à la faculté des sciences de l’ Université Libre de

Bruxelles 1945 (Paris: Dunod). Έκτοτε, χρησιμοποιείται για όλη τη θεμελίωση της Θερμοδυναμικής των καταστάσεων εκτός ισορροπίας.

⁴³ Στην παραπομπή 2, p.8.

⁴⁴ Στην παραπομπή 8, p.19.

⁴⁵ Στην παραπομπή 2, p.128.

⁴⁶ ό.π., p.12.

⁴⁷ Στην παραπομπή 8, p.29.

⁴⁸ ό.π., p.17.

⁴⁹ John Holte (1993): “Chaos: The New Science”, University Press of America (p.35).

⁵⁰ Στην παραπομπή 2, p.8.

⁵¹ Hollinger, H. B. and Zenzen, M. J. (1991): “Thermodynamic Irreversibility I. What is it?”, *J. Chem. Ed.*, vol.68, p.31-34.

⁵² Στην παραπομπή 29, p.29.

⁵³ Στην παραπομπή 8, p.39.

⁵⁴ Στην παραπομπή 49, p.63.

⁵⁵ Petrosky, T. and Prigogine, I. (1991): “Alternative Formulation of Classical and Quantum Dynamics for Non-integrable Systems”, *Physica A* 175, p.146-209.

⁵⁶ Παρουσιάζεται επίσης στο: Ilya Prigogine (1997): “The End of Certainty. Time, Chaos, and the New Laws of Nature”, The Free Press. Συγκεκριμένα, τα κεφάλαια 5 και 6 αναλύουν την επέκταση της Νευτώνειας Δυναμικής και της κβαντομηχανικής θεωρίας αντίστοιχα.

⁵⁷ Μία συνοπτική παρουσίασή της στα ελληνικά βρίσκεται στο: Ilya Prigogine (2003): «Οι Νόμοι του Χάους», Π.Τραυλός. Βλ. σχολιασμένη βιβλιογραφία.

⁵⁸ Στην παραπομπή 49, pp.89-104.

⁵⁹ Στην παραπομπή 57, pp.113-130.

⁶⁰ Στην παραπομπή 49, p.37.

⁶¹ Glasser, L. (1989): “Order, Chaos, and All That!”, *J. Chem. Phys.*, vol.66, no.12, p.997-1001.

⁶² Στην παραπομπή 40, σελ. 64.

⁶³ Στην παραπομπή 33, p.127.

⁶⁴ ό.π., pp.125-131.

⁶⁵ Glasser, L. (1965): “The Nonequilibrium Thermodynamics of Chemical Processes”, *J. Chem. Ed.*, vol.42, no.11, p.597-600.

⁶⁶ Στην παραπομπή 33, p.351.

⁶⁷ Η απόδειξη δεν παρατίθεται και μπορεί να βρεθεί στη βιβλιογραφία, όπως στο: Dilip Kondepudi and Ilya Prigogine (1998): “Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures”, John Wiley&Sons (p.333-349), όπου θεμελιώνεται ab initio η όλη θεωρία του κεφαλαίου.

⁶⁸ Onsager, L. (1931): “Reciprocal Relations in Irreversible Processes I.”, *Phys. Rev.*, vol.37, p.405-426.

⁶⁹ Pierre Curie (1908): “Oeuvres de Pierre Curie”, Gauthier-Villars.

⁷⁰ Gregoire Nicolis and Ilya Prigogine (1977): “Self Organization in Non-equilibrium Systems”, Wiley&Sons (p.40).

⁷¹ Ilya Prigogine (1947): “Etude Thermodynamique des Processus Irreversibles”, Desoer.

⁷² Στην παραπομπή 33, pp.358-362.

⁷³ ό.π., pp.377-381.

⁷⁴ ό.π., pp.362-366.

⁷⁵ ό.π., pp.367-373.

⁷⁶ R.P. Rastogi (2008): “Introduction to Non-equilibrium Physical Chemistry. Towards Complexity and Non-linear Science”, Elsevier (pp. 27-56).

⁷⁷ ό.π., pp.59-77.

⁷⁸ ό.π., pp.93-98.

⁷⁹ Πρόκειται για το παραδοσιακότερο εισαγωγικό παράδειγμα που χρησιμοποιεί ο Prigogine -και όχι μόνο- ως φαινόμενο αυτοοργάνωσης μακριά από την ισορροπία. Ως ενδεικτικές αναφορές, παρατίθενται:

i) Leonard J. Soltzberg: “Self-Organization in Chemistry-The Larger Context”, *J. Chem. Educ.*, Vol 66, No.3, p.187.

ii) Στην παραπομπή 2, pp.142-144, 167-168.

⁸⁰ Field, R.J. and Schneider, F. W. (1989): “Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics”, *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.3, p.195-204. Από τις κορυφαίες (με κριτήρια αναγνωσιμότητας) εκ των παρατεθέντων πηγών επί του θέματος.

⁸¹ Irving R. Epstein and John A. Pojman (1998): “An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos”, Oxford University Press (p.43).

⁸² Στην παραπομπή 57, pp.33-36 καθώς και στην παραπομπή 2, pp.160-170. Ορμώμενοι (και) από τη διάρρηξη της συμμετρίας κατά τη διακλάδωση λύσεων των συστημάτων (π.χ., οι δύο κλάδοι δεν μοιράζονται ποτέ 50% πιθανότητες) πολλοί επιστήμονες αναζήτησαν τη σημασία της ασυμμετρίας για το σύμπαν συνολικά. Η έλικα του DNA είναι αριστερόστροφη, η ύλη του σύμπαντος υπερισχύει συντριπτικά της αντιύλης, το έμβryo πρωτοσχηματίζεται μέσω μιας μικρής ασυμμετρίας (όπως υπαγορεύει το θεώρημα Curie-Prigogine). Οι προεκτάσεις αυτές δεν αναλύθηκαν. Τέτοιες σκέψεις μπορούν να βρεθούν στο: Martin Gardner (1979): “The Ambidextrous Universe. Left, Right, and the Fall of Parity”, 2nd Edition, Penguin Books.

⁸³ Fechner, A.T. (1828): “Ueber Umkehrungen der Polarität der einfachen Kette”, *Schweigg. J.*, vol.53, p.61-76.

⁸⁴ Τα στοιχεία ολόκληρου του κεφαλαίου βρέθηκαν κατά κύριο από το: Irving R. Epstein and John A. Pojman (1998): “An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos”, Oxford University Press (pp.3-16). Η αναφορά στον Fechner είναι στη σελίδα 3.

⁸⁵ Tyson, J. J. (1973): “Some Further Studies of Nonlinear Oscillations in Chemical Systems”, *J. Chem. Phys.*, vol.58, no.9, p.3919-3930.

⁸⁶ Bray, W. C. (1921): “A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and its Relation to Catalysis”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.43, p.1262-1267.

⁸⁷ Cervellati, R. and Greco, E. (2017): “Periodic Reactions: The Early Works of William C. Bray and Alfred J Lotka”, *J. Chem Ed.*, vol.94, no.2, p.195-201.

⁸⁸ Rice, F. and Reiff, O. (1927): “The Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide”, *J. Phys. Chem.*, vol.31, p.1352-1356.

⁸⁹ Peard, M. and Cullis, C. (1951): “A Periodic Chemical Reaction”, *Trans. Faraday Soc.*, vol.47, p.616-630.

⁹⁰ Shaw, D.H. and Pritchard, H.O. (1968): “The Existence of Homogeneous Oscillating Reactions”, *J. Phys. Chem.*, vol.72, p.2692-2693.

⁹¹ Epstein, I. R., Pojman, J. A. and Steinbock, O. (2006): “Introduction: Self-organization in Nonequilibrium Chemical Systems”, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, no.16, issue 3.

- ⁹² Lotka, A. J. (1920): “Undamped Oscillations Derive from the Law of Mass Action”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.42, p.1595-1599.
- ⁹³ Prigogine, I. and Lefever, R. (1967): “Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems II.”, *J. Chem. Phys.*, vol.48, p.1695-1700.
- ⁹⁴ Στην παραπομπή 85, p.3919.
- ⁹⁵ Στην παραπομπή 33, pp.439,440.
- ⁹⁶ Στην παραπομπή 87, p.200.
- ⁹⁷ Noyes, R. M. (1989): “Some Models of Chemical Oscillators”, *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.3, p.190-191.
- ⁹⁸ Pacault, A., Hanusse, P., De Kepper, P., Vidal, C., and Boissonade, J. (1976): “Phenomena in Homogeneous Chemical Systems Far from Equilibrium”, *Acc. Chem. Research*, vol.9, p.438-445.
- ⁹⁹ Ilya Prigogine and Isabelle Stengers (1985): “Order Out Of Chaos”, Flamingo.
- ¹⁰⁰ Στην παραπομπή 70, p.11.
- ¹⁰¹ Pellitero, M. A., Lamsfus, C., A., and Borge, J. (2003): “The Belousov–Zhabotinskii Reaction: Improving the Oregonator Model with the Arrhenius Equation”, *J. Chem. Ed.*, vol.90, no.1, p.82-89.
- ¹⁰² Epstein, I. R. (1987): “Patterns in Time and Space-Generated by Chemistry”, *C&En.*, March 30, p.24-36.
- ¹⁰³ Στην παραπομπή 87, p.197.
- ¹⁰⁴ Belousov, B. P. (1959): “A Periodic Reaction and its Mechanism”, *Sbornik Referatov po Radiatsionni Meditsine, Medgiz, Moscow*,1, p.145. Αυτή είναι και η μόνη δημοσιοποιημένη εργασία του Belousov σχετικά με την αντίδραση. Το κείμενο είναι στα ρώσικα και εμφανίστηκε, χωρίς καν παραπομπές, σε δύο μικρές, δυσανάγνωστες σελίδες πριν από ένα, διαφορετικής φύσεως, άρθρο του Belousov και ενός συνεργάτη του στα πρακτικά ενός συμποσίου για την ακτινοθεραπεία (radiation medicine). Περισσότερες ιστορικές πληροφορίες για την αντίδραση μπορούν να βρεθούν στο άρθρο: Winfree, A. T. (1984): “The Prehistory of the Belousov-Zhabotinsky Oscillator”, *J. Chem. Educ.*, vol.61, no8, p.661-663. Ένα χειρόγραφο στο οποίο ο Belousov περιγράφει τη δουλειά του πάνω στην αντίδραση δημοσιεύτηκε πολύ μετά τον θάνατό του. Η αγγλική του μετάφραση περιέχεται στο βιβλίο: Richard J. Field and Maria Burger (1985): “Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems”, Wiley: New York (pp.605-613).
- ¹⁰⁵ Winfree, A. T. (1984): “The Prehistory of the Belousov-Zhabotinsky Oscillator”, *J. Chem. Educ.*, vol.61, no8, p.661-663.
- ¹⁰⁶ ό.π., p.662.
- ¹⁰⁷ Chance, B., Pye, E. K., Ghosh, A. K., Hess, B. (1973): “Biological and Biochemical Oscillators”, Academic Press: New York.
- ¹⁰⁸ Degn, H. (1967): “Effect of Bromine Derivatives of Malonic Acid on the Oscillating Reaction of Malonic Acid, Cerium Ions and Bromate”, *Nature*, vol.213, p.589-590.
- ¹⁰⁹ Στην παραπομπή 81, pp.347,348.
- ¹¹⁰ Field, R. J. (1972): “A Reaction Periodic in Time and Space. A Lecture Demonstration”, *J. Chem. Ed.*, vol.49, no.5, p.308-311.
- ¹¹¹ Jahnke, W. and Winfree, A. T. (1991): “Recipes for Belousov-Zhabotinsky Reagents”, *J. Chem. Ed.*, vol.68, p.320-324.
- ¹¹² Στην παραπομπή 110, p.308.
- ¹¹³ Mishra, H.C. and Singh, C. M. (1977): “Belousov’s Oscillating Reaction in Acidic Medium Other Than Sulfuric Acid”, *J. Chem. Ed.*, vol.54, no6, p.377.

-
- ¹¹⁴ Zaikin, A. N. and Zhabotinskii, A. M. (1970): “Concentration Wave Propagation in Two-Dimensional Liquid-Phase Self-Oscillating System”, *Nature* 225, p.535-537.
- ¹¹⁵ Zhabotinsky, A. M. (1964): “Periodic Kinetics of Oxidation of Malonic Acid in Solution”, *Biofizika*, vol.9, p.306-311.
- ¹¹⁶ Στην παραπομπή 113.
- ¹¹⁷ Baird, C. D., Reynolds, H. B. and Crawford, M. A. (2011): “A Microscale Method to Demonstrate the Belousov-Zhabotinskii Reaction”, *J. Chem. Ed.*, vol.88, no.7, p.960-961.
- ¹¹⁸ Στην παραπομπή 81, p.48.
- ¹¹⁹ ό.π.
- ¹²⁰ Rosenthal, J. (1991): “A Spectroelectrochemical Demonstration of a Modified Belousov-Zhabotinskii Reaction”, *J. Chem. Ed.*, vol.68, no9, p.794-795.
- ¹²¹ Winfree, A. T. (1972): “Spiral Waves of Chemical Activity”, *Science*, vol.145, p.634-636.
- ¹²² Winfree, A. T. (1974): “Rotating Chemical Reactions”, *Scientific American*, vol.230, p.82-95.
- ¹²³ Ομοίως, στις δύο παραπάνω δημοσιεύσεις του Winfree.
- ¹²⁴ Schmitz, R. A., Graziani, K. R. and Hudson, J. L. (1977): “Experimental Evidence of Chaotic States in the Belousov-Zhabotinskii Reaction”, *J. Chem. Phys.*, no.67, issue 7, p.3040-3044.
- ¹²⁵ Στην παραπομπή 80, p.196.
- ¹²⁶ Στην παραπομπή 110, p.309.
- ¹²⁷ Στην παραπομπή 98, p.443.
- ¹²⁸ Στην παραπομπή 101, p.85.
- ¹²⁹ Στην παραπομπή 102, p.26.
- ¹³⁰ Στην παραπομπή 80, p.196.
- ¹³¹ Στην παραπομπή 81, p.8.
- ¹³² Degn, H. (1972): “Oscillating Chemical reactions in Homogeneous Systems”, *J. Chem. Ed.*, vol.49, no.5, p.302-307.
- ¹³³ Στην παραπομπή 110, p.308.
- ¹³⁴ Field, R. J., Körös, E. and Noyes, R. M. (1972): “Oscillations in Chemical Systems. I. Detailed Mechanism in a System Showing Temporal Oscillations”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.94, p.1394-1395. Αλλά και στο Field, R. J., Körös, E. and Noyes, R. M. (1972): “Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.94, no.25, p.8649-8664.
- ¹³⁵ Field, R. J., Körös, E. and Noyes, R. M. (1972): “Oscillations in Chemical Systems. I. Detailed Mechanism in a System Showing Temporal Oscillations”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.94, p.1394-1395. Αδρομερής παρουσίαση του μηχανισμού FKN.
- ¹³⁶ Field, R. J., Körös, E. and Noyes, R. M. (1972): “Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.94, no.25, p.8649-8664. Αναλυτική περιγραφή του μοντέλου με λεπτομερή παράθεση πειραματικών αποτελεσμάτων. Οι τρεις συγγραφείς ξεκινούν συνοψίζοντας τον στόχο της δημοσίευσης: Η μελέτη της ταλαντωτικής συμπεριφοράς της αντίδρασης BZ σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor). Στη συνέχεια, ταυτοποιούν τις τρεις κύριες στοιχειομετρικές διεργασίες που μπορεί να συμβούν στο σύστημα, συσχετίζοντάς τες με τη συνολική στοιχειομετρική διαφοροποίηση που ενεργοποιεί τη μείωση της ενέργειας Gibbs και καθοδηγεί την αντίδραση [(III.2.8.)]. Αναλύουν τις θερμοδυναμικές παραμέτρους

ενός συνόλου «ταιριαστών» με τα δεδομένα αντιδράσεων (για να βρουν ποιες μπορούν να επιλεγούν για τον μηχανισμό) κατασκευάζοντας μία λίστα ενεργειών σχηματισμού των πιθανών (συμμετεχόντων στην αντίδραση) ειδών βρωμίου και δημητρίου. Ταξινομώντας την ανάλυσή τους ανάλογα με τα περιλαμβανόμενα χημικά είδη, διακρίνουν τα: ενώσεις ανόργανου βρωμίου, ενώσεις δημητρίου, οργανικές ενώσεις. Αντλώντας όλες τις υπάρχουσες πληροφορίες για τη συμπεριφορά αυτών των ειδών τις συγκρίνουν κινητικά (υπολογισμός κινητικών σταθερών) και θερμοδυναμικά (υπολογισμός ΔG) με τις στοιχειώδεις αντιδράσεις που αποτελούν τον προτεινόμενο μηχανισμό. Πέρα από την παρουσίαση του καθ' αυτού μηχανισμού μελετώνται κινητικά και τα (κατά αυτούς ταξινομημένα) στάδια της αντίδρασης (εισαγωγική περίοδος κ.λπ.).

¹³⁷ ό.π., p.8657.

¹³⁸ Στην παραπομπή 101, p.85.

¹³⁹ Στην παραπομπή 80, p.197.

¹⁴⁰ Strizhak, P. and Menzinger, M. (1996): “Nonlinear Dynamics of the BZ Reaction: A Simple Experiment That Illustrates Limit Cycles, Chaos, Bifurcations, and Noise”, *J. Chem. Ed.*, vol.73, no.9, p.868-873.

¹⁴¹ Field, R. J. and Noyes, R. J. (1974): “Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction”, *J. Chem. Phys.*, vol.60, no.5, p.1877-1884.

¹⁴² Στην παραπομπή 80, p.198.

¹⁴³ Στην παραπομπή 141, p.1879.

¹⁴⁴ Στην παραπομπή 101, p.85.

¹⁴⁵ Η δημοσίευση της παραπομπής 101.

¹⁴⁶ Βλ. παραπομπή 86.

¹⁴⁷ Βλ. παραπομπή 104.

¹⁴⁸ Epstein, I. R. (1989): “The Role of Flow Systems in Far-from-Equilibrium Dynamics”, *J. Chem. Ed.*, vol.66, no.3, p.191-195.

¹⁴⁹ ό.π., p.191.

¹⁵⁰ Στην παραπομπή 91, p.3.

¹⁵¹ Boissonade, J. and De Kepper, P. (1980): “Transitions from Bistability to Limit Cycle Oscillations. Theoretical Analysis and Experimental Evidence in an Open Chemical System”, *J. Phys. Chem.*, vol.84, p.501-506.

¹⁵² De Kepper, P., Epstein, I. R., and Kustin, K. (1981): “Bistability in the Oxidation of Arsenite by Iodate in a Stirred Flow Reactor”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.103, p.6121-6127.

¹⁵³ Στην παραπομπή 91, p.3.

¹⁵⁴ Στην παραπομπή 102, p.27.

¹⁵⁵ Στην παραπομπή 102, pp.25-30.

¹⁵⁶ Στην παραπομπή 81, pp.62-82. Αναλυτική παρουσίαση τόσο των «οικογενειών» των ανακαλυφθέντων χημικών ταλαντωτών, όσο και του τρόπου παραγωγής τους, από τον, εκ των επιφανέστερων μελετητών του είδους, Irving Epstein που ήταν μάλιστα και επικεφαλής πολλών επιστημονικών ομάδων που συστηματικοποίησαν τη δημιουργία νέων χημικών ταλαντωτών.

¹⁵⁷ James Gleik (1987): “Chaos. Making a New Science”, Penguin Books (p.3).

¹⁵⁸ Στην παραπομπή 91, p.3.

¹⁵⁹ Epstein, I. R., Showalter, K. (1996): “Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Patterns, and Chaos”, *J. Phys. Chem.*, vol.100, p.13132-13147.

¹⁶⁰ Στην παραπομπή 81, pp.62-65.

-
- ¹⁶¹ Στην παραπομπή 159, p.13140.
- ¹⁶² Στην παραπομπή 91, p.3.
- ¹⁶³ Στην παραπομπή 33, p.445.
- ¹⁶⁴ Turing, A. (1952): “The Chemical Basis of Morphogenesis”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, vol.237, no.641, p.37-72.
- ¹⁶⁵ Στην παραπομπή 33, pp.444-450.
- ¹⁶⁶ Castets, V., Dulos, E., Boissonade, J., De Kepper, P. (1990): “Experimental Evidence of a Sustained Standing Turing-Type Nonequilibrium Chemical Pattern”, *Phys. Rev. Lett.*, vol.64, no.24, p.2953-2956.
- ¹⁶⁷ Στην παραπομπή 159, pp.13139-13144. Επίσης στην παραπομπή 81, pp.109-138, 299-323
- ¹⁶⁸ Στην παραπομπή 49, p.vii.
- ¹⁶⁹ Lorenz, E. (1972): “Predictability: Does the Flap of a Butterfly’s Wings in Brazil Set Off a Tornado in Texas?”, American Association for the Advancement of Science, 139th meeting. Παρά την ιστορική σημασία της δημοσίευσης του Lorenz και της δημοσιότητας του απολαμβάνει η ερώτηση που τίθεται στον τίτλο της, η απάντηση που δίνει σε αυτή μέσα στο κείμενο είναι: Προς το παρόν, δεν ξέρουμε (!). Δηλαδή ο Lorenz, δεν αποδεικνύει ούτε δικαιολογεί τις χαοτικές διακυμάνσεις, υποστηρίζοντας απλώς πως βελτιώνοντας τις παρατηρησιακές μας δυνατότητες θα είμαστε σε θέση να προβλέψουμε τα καιρικά φαινόμενα (ο Lorenz χρημάτισε μετεωρολόγος του Harvard) με μεγαλύτερη ακρίβεια και σε μεγαλύτερο χρονικό εύρος.
- ¹⁷⁰ Στην παραπομπή 81, p.34.
- ¹⁷¹ Στην παραπομπή 102, p.32
- ¹⁷² Στην παραπομπή 102, p.33.
- ¹⁷³ Στην παραπομπή 140, p.872.
- ¹⁷⁴ Benoit B. Mandelbrot (1983): “The Fractal Geometry of Nature. Updated and Augmented”, Freeman and Company.
- ¹⁷⁵ ό.π., pp.116-130.
- ¹⁷⁶ Fulton, A. (2005): “Fractal poetics: adaptation and complexity”, *Inter. Sc. Rev.*, vol.30, no.4, p.323-330.
- ¹⁷⁷ Στην παραπομπή 76, p.297-314.
- ¹⁷⁸ Στην παραπομπή 33, pp.459,460.
- ¹⁷⁹ Στην παραπομπή 33, pp.464-466.
- ¹⁸⁰ Στην παραπομπή 33, p.464.
- ¹⁸¹ Στην παραπομπή 76, pp.273-295.
- ¹⁸² ό.π.
- ¹⁸³ Στην παραπομπή 157, p.306.
- ¹⁸⁴ Βλ. παραπομπή 174.
- ¹⁸⁵ Epstein, I. R. (2008): “Obituary: Anatol Zhabotinsky (1938–2008)”, *Nature*, vol.455, p.1053.

Διευθύνσεις Ιστοτόπων που Αξιοποιήθηκαν

- i. <http://ebooks.edu.gr/modules/ebook/show.php/DSGL-C114/425/2857,10872/>
- ii. <https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0208291.pdf>

-
- iii. https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_entropy
 - iv. http://www.scholarpedia.org/article/Andronov-Hopf_bifurcation
 - v. <http://www.scholarpedia.org/article/Bifurcations>
 - vi. http://www.scholarpedia.org/article/Stability_of_equilibria
 - vii. <http://www.tovima.gr/culture/article/?aid=84373>
 - viii. <http://www.tovima.gr/opinions/article/?aid=151779>
 - ix. <http://www.tovima.gr/world/article/?aid=100470&wordsinarticle=%CE%B9%CE%BB%CE%B9%CE%B1%3b%CF%80%CF%81%CE%B9%CE%B3%CE%BA%CE%BF%CE%B6%CE%B9%CE%BD>
 - x. <http://www.cnn.gr/synteneyxeis/video/4197/o-ellinas-klironomos-tis-theorias-toy-xaoys>
 - xi. https://www.youtube.com/watch?v=l0mBzCpf_PY
 - xii. <https://www.youtube.com/watch?v=MnD0IIBvgO4>
 - xiii. <http://users.sch.gr/xbalasi/electrochem/sect01/page13.html>
 - xiv. http://www.scholarpedia.org/article/Reaction-diffusion_systems
 - xv. http://philsci-archive.pitt.edu/11543/1/Curie%27s_Principle.pdf
 - xvi. <https://www.brainyquote.com/quotes/quotes/a/andrzejwaj341767.html>
 - xvii. <http://utopia.duth.gr/~gpavlos/Chaosbook1.doc>
 - xviii. <http://www.scholarpedia.org/article/Oregonator>
 - xix. http://www.scholarpedia.org/article/Complex_systems