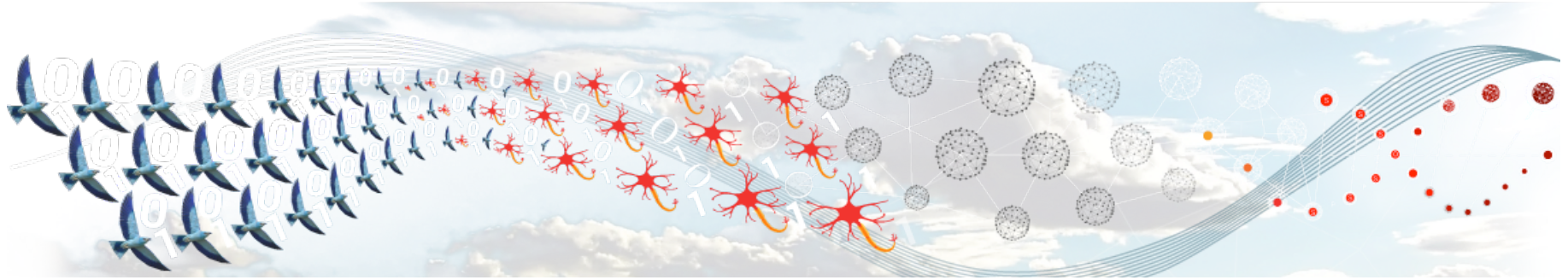


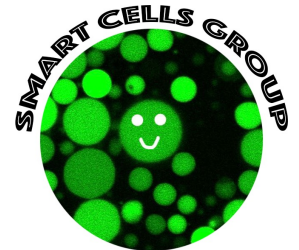
Complessità: dalla chimica ai sistemi viventi



SPAIS 2023: La Terra: un sistema in trasformazione

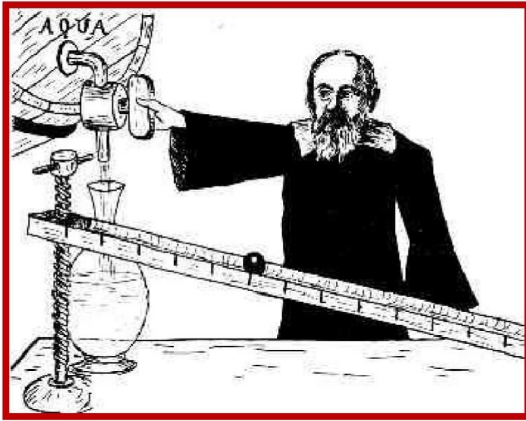
Federico Rossi

federico.rossi2@unisi.it



Sistemi Semplici

Etimologia: *sine* + *plico* (senza pieghe)

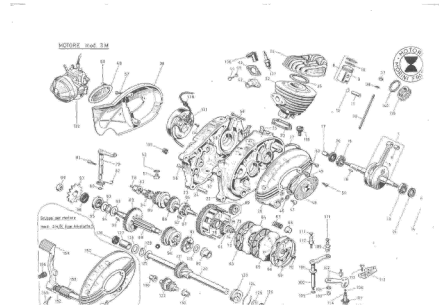


Parole chiave:

- Lineare
- Prevedibile
- Ripetibile
- Rapporto causa-effetto
- Inanimato
- Modello fisico e matematico ...

Sistemi Complicati

Etimologia: *cum* + *plico* (con piegature)



Parole chiave:

- Spiegabile (prevedibile, seppure con difficoltà)
- Lineare (scomponendo il fenomeno nelle sue componenti lineari)
- Ripetibile (a parità di condizioni iniziali e al contorno)
- Rapporto causa-effetto
- Paradigma riduzionista (Galileo, Cartesio, Newton)

Sistemi Complessi

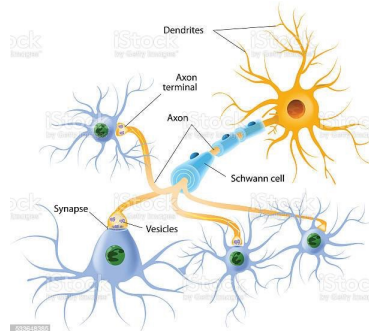
Etimologia: *cum + plècto* (intrecciato, tessuto insieme):
“composto di più parti collegate tra loro e dipendenti una dall'altra”

Le parti che compongono un sistema non possono essere separate tra loro senza perdere informazione. Ad esempio l'attività cerebrale: sia l'“oggetto” che il fenomeno rientrano nel campo della **complessità**.

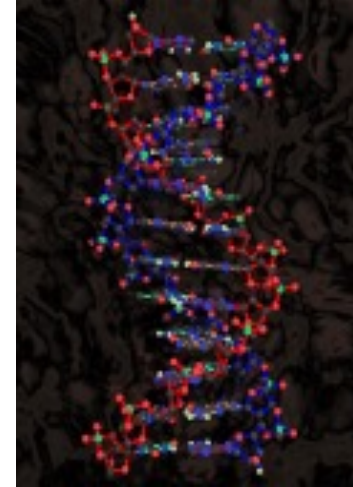


Parole chiave:

- Intrecciato (non riducibile: l'insieme è superiore alla somma delle parti)
- Non lineare
- Non ripetibile né prevedibile
- Senza più rapporto causa-effetto
- Fenomeni biologici e sociali
- Visione sistemica, reticolare, non sequenziale...



Vita



Life: a property of improbable complexity possessed by an entity that works to keep itself out of equilibrium with its environment.

R. Dawkins (1986)

LA SCALA DEI PROBLEMI

		2. RELAZIONI				
		poche	molte	moltissime		
1. VARIABILI	molte			COMPLESSO	lineari e non-lineari	3. CARATTERISTICHE DELLE RELAZIONI
	poche		COMPLICATO		lineari	
SEMPLICE						
		analitico		sistemico		
4. APPROCCIO RISOLUTIVO						

Termodinamica: I due principi

- Il Primo Principio della Termodinamica spiega come l'energia si trasforma e quali processi sono compatibili con la conservazione dell'energia
 - ci dice quali processi sono possibili
 - ma non dice nulla circa la loro spontaneità
- Il Secondo Principio della Termodinamica permette di stabilire quale sarà il verso di una trasformazione
 - descrive come cambia la *qualità* di E (introduce S)
 - ci dice quali processi sono spontanei

Al massimo puoi pareggiare

Puoi solo perdere

Entropia, sistema ed ambiente

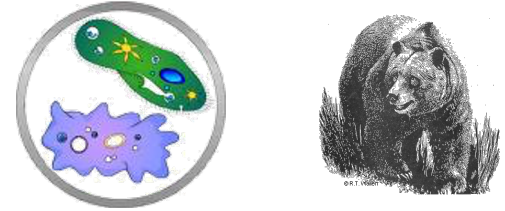
Sistemi Isolati



Sistemi Chiusi



Sistemi Aperti



- Il Secondo Principio afferma che per un generico processo in un sistema isolato

$$\Delta S_{univ} \geq 0$$

- La variazione di entropia totale può essere separata nei due contributi di sistema ed ambiente

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb}$$

- Può essere $\Delta S_{sis} < 0$ oppure $\Delta S_{amb} < 0$, purché in totale la loro somma sia

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} \geq 0$$

Il Secondo Principio della Termodinamica

- La termodinamica classica ha derivato relazioni tra proprietà sperimentali di sistemi macroscopici all'equilibrio
 - Ha volutamente ignorato i processi irreversibili
- Tutti i processi che osserviamo sono irreversibili
 - Reazioni chimiche, conduzione termica, ecc.
 - I processi reversibili sono privi per definizione di una attività macroscopica
- La termodinamica dell'equilibrio non descrive in maniera accettabile molti fenomeni (BIOSFERA)
- Il non-equilibrio è la *regola*
 - L'equilibrio è nella maggior parte dei casi una “anomalia”

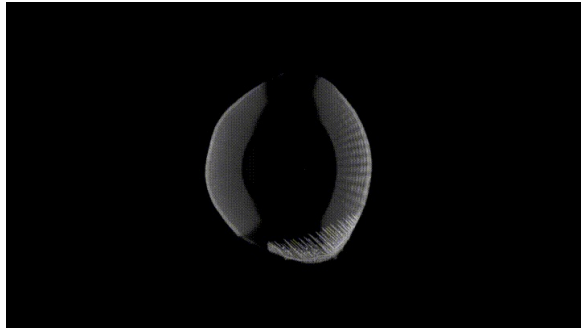
Equilibrio

Essere

Reversibilità



Nessuna direzione temporale



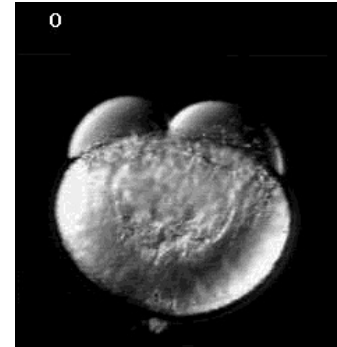
Non Equilibrio

Divenire

Irreversibilità



Freccia del tempo



Il mondo **microscopico** è, in generale, reversibile rispetto al tempo, quello **macroscopico** no

Stati stazionari di non-equilibrio

- Un sistema non all'equilibrio può raggiungere uno stato stazionario
 - Come in uno stato di equilibrio le variabili di stato che caratterizzano il sistema non dipendono più dal tempo
 - Al contrario di uno stato di equilibrio, la produzione globale di entropia è, in generale, non nulla
- Uno stato stazionario di non-equilibrio non può esistere in un sistema isolato
 - È necessario che l'ambiente compensi per la produzione di entropia all'interno del sistema

I sistemi naturali non esistono in uno stato di equilibrio, ma possono esistere in uno **stato stazionario**

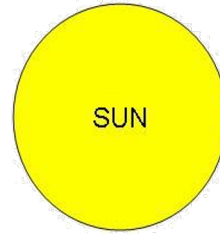
Cos'è uno stato stazionario?



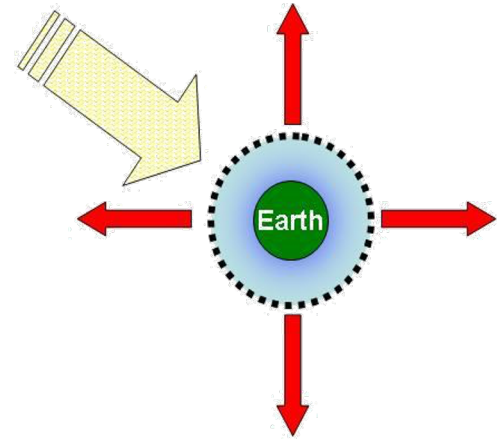
$$\frac{dX_i}{dt} = 0 \quad \frac{dS}{dt} \neq 0$$



Source rate = Sink rate



Caldo
(5800 K)



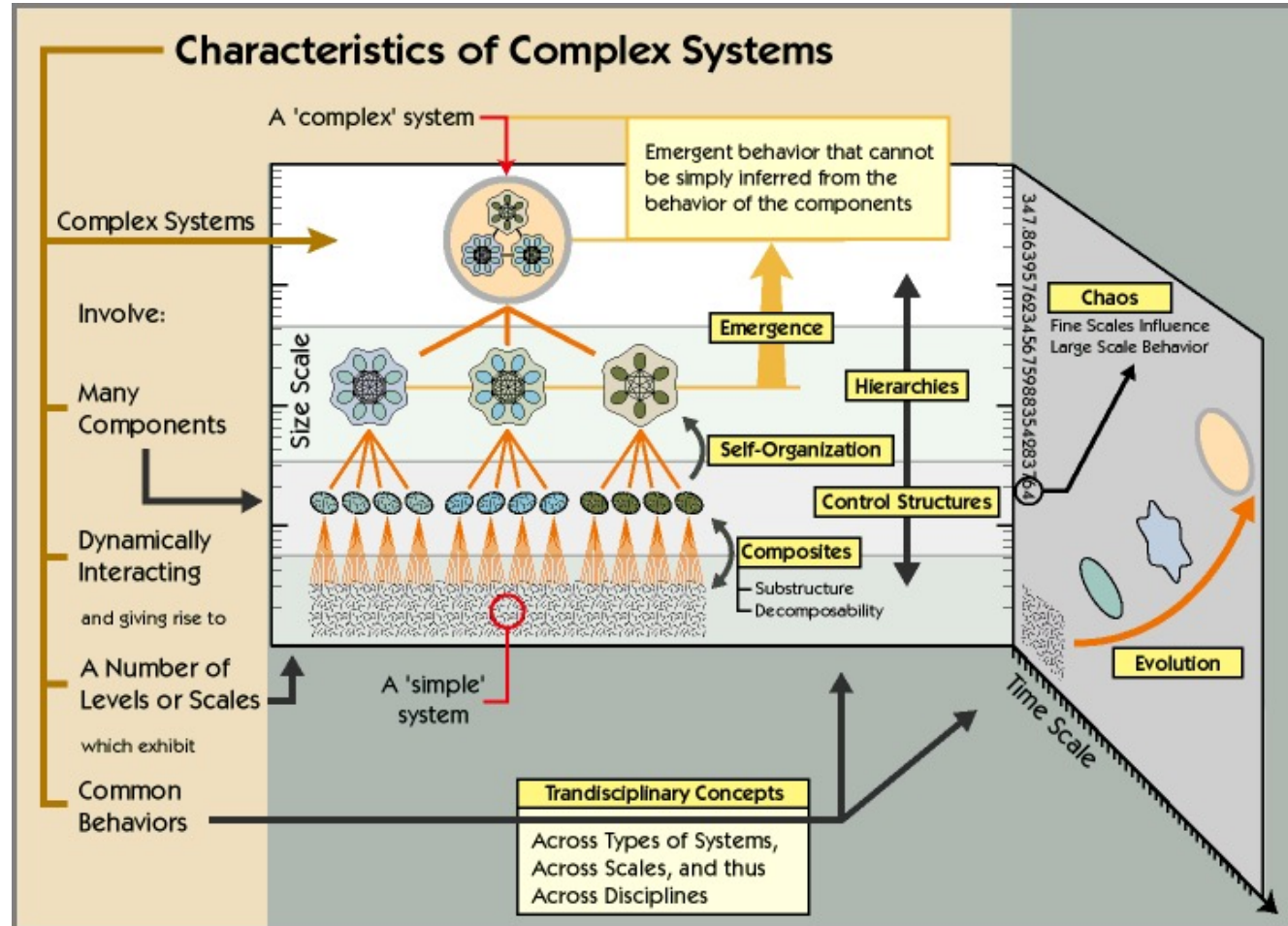
La biosfera è un sistema chiuso in contatto con una sorgente **calda (sole)** ed un serbatoio **freddo (spazio)**. Il flusso di energia mantiene la biosfera in uno stato stazionario lontano dall'equilibrio

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{\Delta Q_s}{T} = \frac{E_s}{3 \text{ K}} - \frac{E_s}{5800 \text{ K}} = 1.309 \times 10^{24} \text{ J}_s / \text{K}$$

Sistemi complessi

Poste le condizioni termodinamiche...

- Auto-organizzazione e proprietà emergenti (biforcazioni)
- Sistemi non lineari
- Network di connessioni
- Leggi di Scala



Strutture Dissipative

Per **struttura dissipativa** (o sistema dissipativo) si intende un sistema **termodinamicamente aperto** che lavora in uno stato **lontano dall'equilibrio** termodinamico scambiando con l'ambiente energia, materia e/o entropia. I sistemi dissipativi sono caratterizzati dalla formazione spontanea di **anisotropia, ossia di strutture ordinate e complesse, a volte caotiche**. Questi sistemi, quando attraversati da flussi crescenti di energia e materia, possono anche evolvere, passando attraverso fasi di instabilità ed aumentando la complessità della struttura (ovvero l'ordine) e diminuendo la propria entropia (neghentropia).

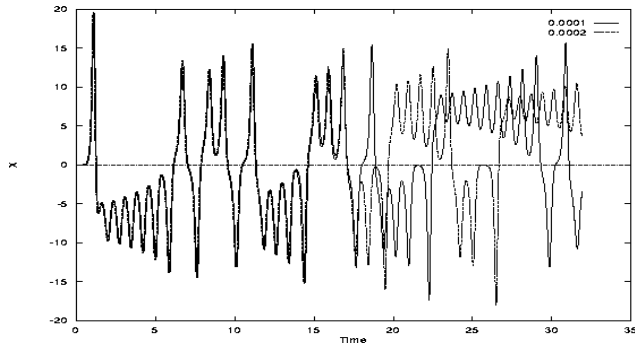


Ilya Prigogine

Premio Nobel 1977

Sistemi non lineari

I Sistemi non lineari hanno la capacità di amplificare piccole differenze nelle condizioni iniziali, che si ripercuoteranno drasticamente sulla dinamica globale del sistema

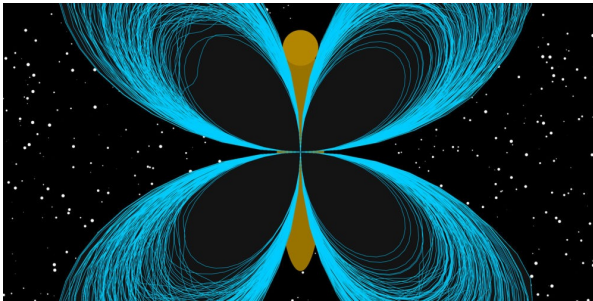


Caos deterministico

$$\Delta x = A (y - x) \Delta t,$$

$$\Delta y = (B x - y - x z) \Delta t,$$

$$\Delta z = (x y - C z) \Delta t.$$



Cosa possiamo predire in un sistema caotico?

In un sistema caotico possiamo fare previsioni a lungo termine solo sul comportamento medio.

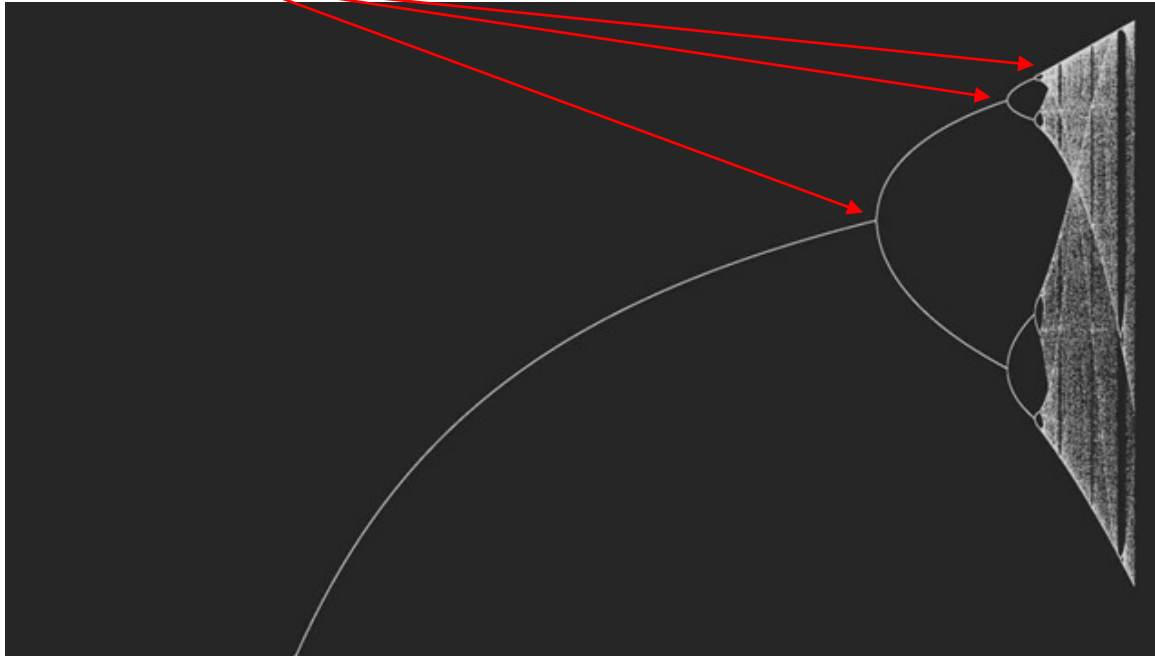
Le incertezze sulle condizioni iniziali si cancellano se si considera la media su tempi abbastanza lunghi.

Per esempio possiamo utilizzare lo stesso tipo di modello delle previsioni del tempo per predire il clima (per esempio la temperatura media tra 10, 20, 50 anni).

In questo caso l'accuratezza delle previsioni dipende dalla bontà del modello, non dalla precisione nelle osservazioni odierne.

Biforcazioni

Nuove Funzioni che
accelerano il cammino verso
un aumento di complessità



Complessità \longrightarrow

- Cambiamenti imprevedibili nello spazio e nel tempo
- Apportatori di novità
- Nuove caratteristiche non prevedibili a priori

Funzioni

Vita

Replicazione
Metabolismo

Divisione

Catalisi

Reazioni complesse

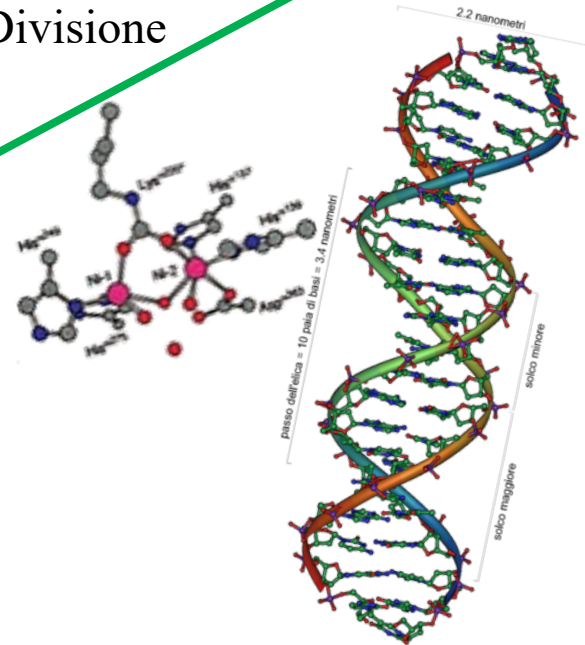
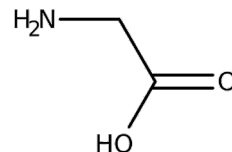
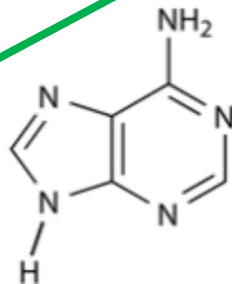
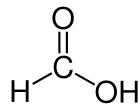
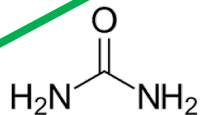
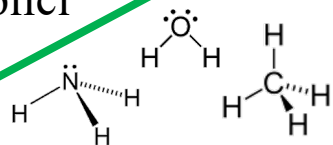
Legame peptidico

Combustione

Idrolisi

Solvatazione

Formazione di legami semplici

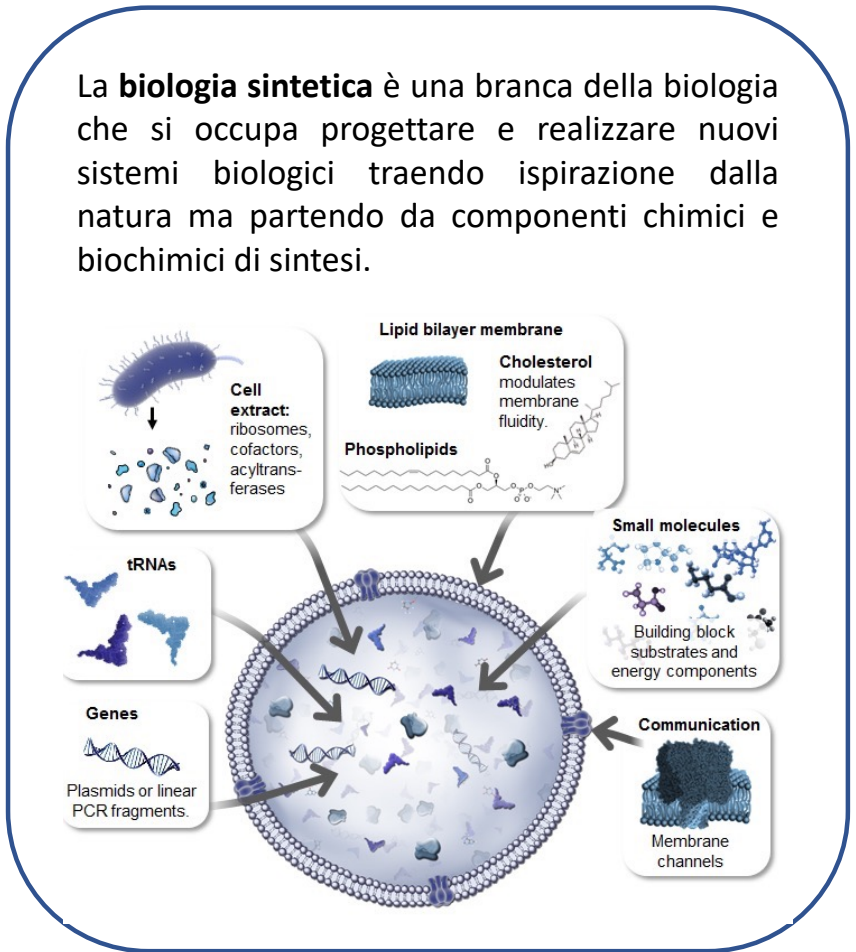
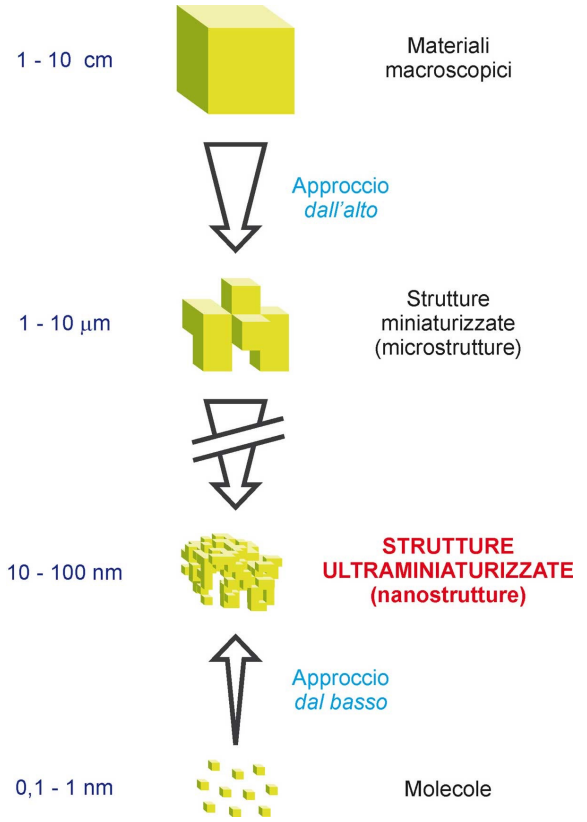


1 possibilità su 10⁴² !!

Complessità chimica

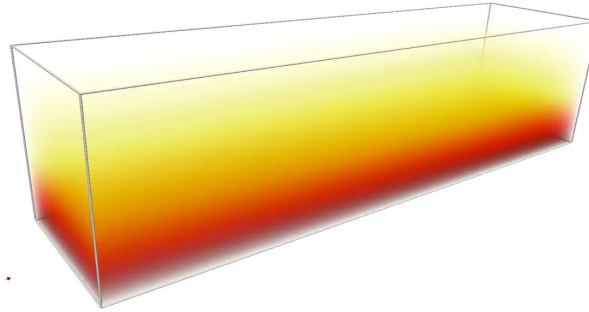
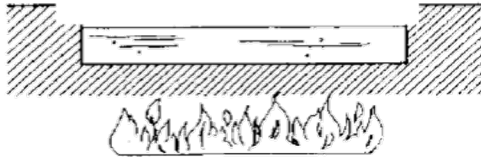
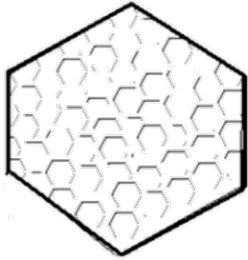
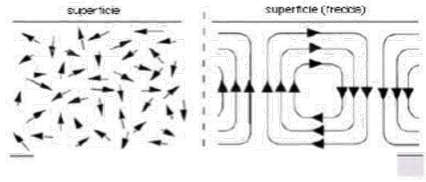
Decifrata la complessità è possibile riprodurla...

Approccio Top-down e Bottom-up



Esempi di auto-organizzazione

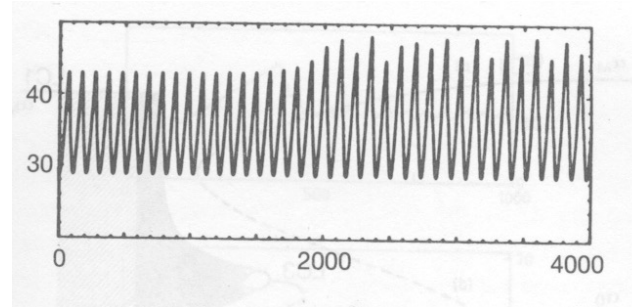
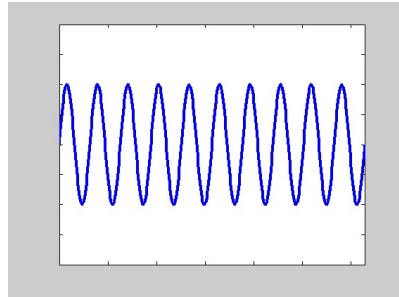
Celle di convezione di Rayleigh-Benard



- Fenomeno di *autorganizzazione spontanea* che si manifesta in uno strato di liquido sottoposto a riscaldamento superato un valore critico del gradiente termico
- La produzione di entropia aumenta generando ordine e informazione
- Il sistema è stabilizzato dagli scambi energia con l'ambiente (compensazione dell'entropia)
- Il sistema non può essere descritto con gli strumenti della termodinamica classica

Oscillazioni (bio)chimiche

- Una tipica manifestazione del comportamento non lineare in biologia è rappresentato da oscillazioni di varia natura in grado di auto sostenersi nel tempo.
- Numerosi esempi a tutti i livelli di organizzazione biologica, da quella molecolare a quella supracellulare fino a quella sociale, dove i periodi di oscillazione possono poi variare dai secondi ai giorni o agli anni.



Esempi di oscillazioni biologiche

- Predator Prey Population Cycles (years)
- Circadian Rhythms (24 hours)
 - sleep wake cycles
- Biochemical Oscillations (1 - 20 min)
 - metabolites oscillate
- Cardiac Rhythms (1 s)
- Neuronal Oscillations (ms - s)
- Hormonal Oscillations (10 min - 24 hour)
- Communication in Animal and Cell Populations
 - fireflies can synchronize their flashing
 - bacteria can synchronize in a population

Reazione di Belousov-Zhabotinsky

Boris P. Belousov
(1893-1970)



1958
Scoperta delle oscillazioni chimiche

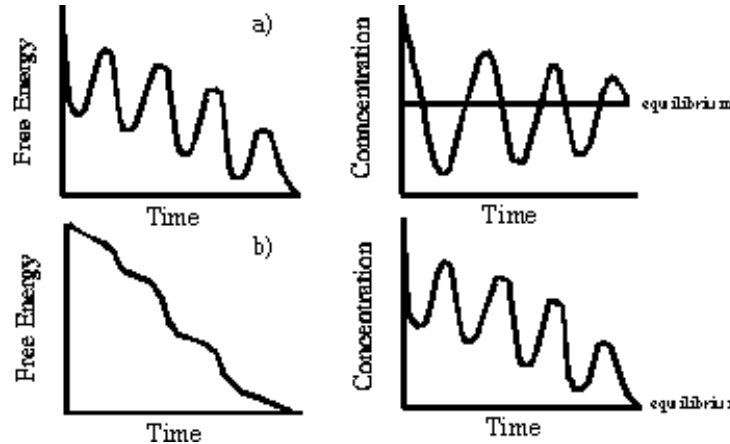
Anatol M. Zhabotinsky
(1938-2008)



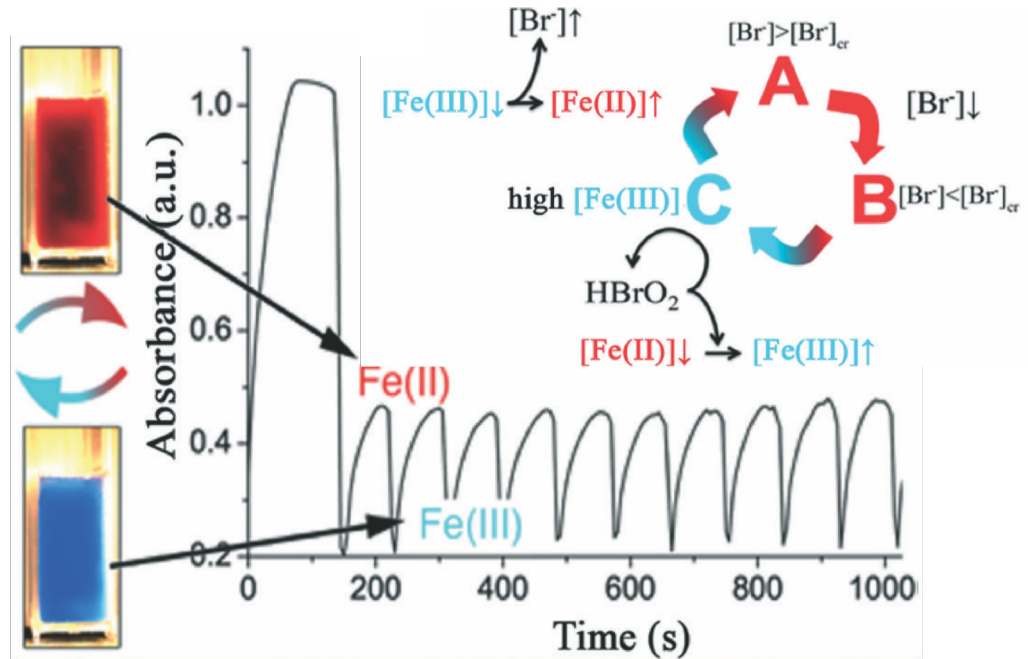
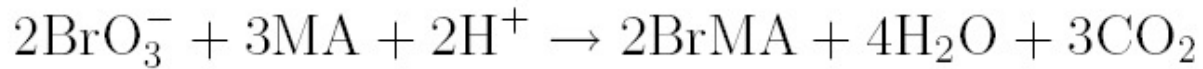
1964
Spiegazione delle oscillazioni

Modelli di laboratorio: condizioni per l'oscillazione

- Condizioni termodinamiche
 - Il sistema deve essere sufficientemente lontano dall'equilibrio: il ΔG della reazione deve essere grande e negativo
- Condizioni cinetiche
 - Termini non lineari delle leggi cinetiche
 - Presenza di almeno uno stadio autocatalitico
- In alcuni casi possiamo avere oscillazioni in reattori chiusi
 - Reagenti in largo eccesso
 - Reazioni degli intermedi lente o comparabili con i tempi caratteristici della diffusione



Reazione di Belousov-Zhabotinsky

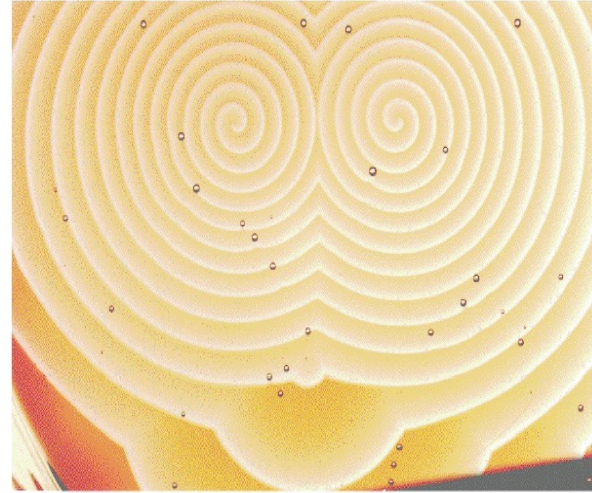


BZ: Fenomenologia

***Oscillazioni
omogenee***



Onde chimiche:



Onde chimiche (I)



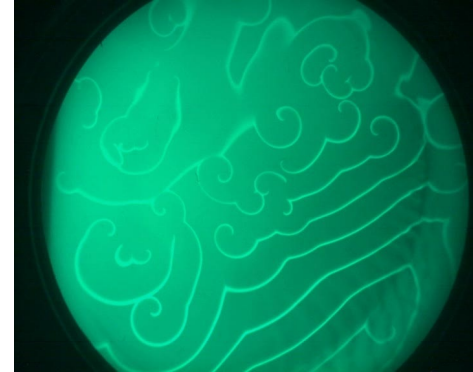
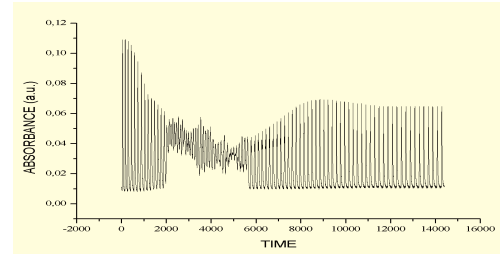
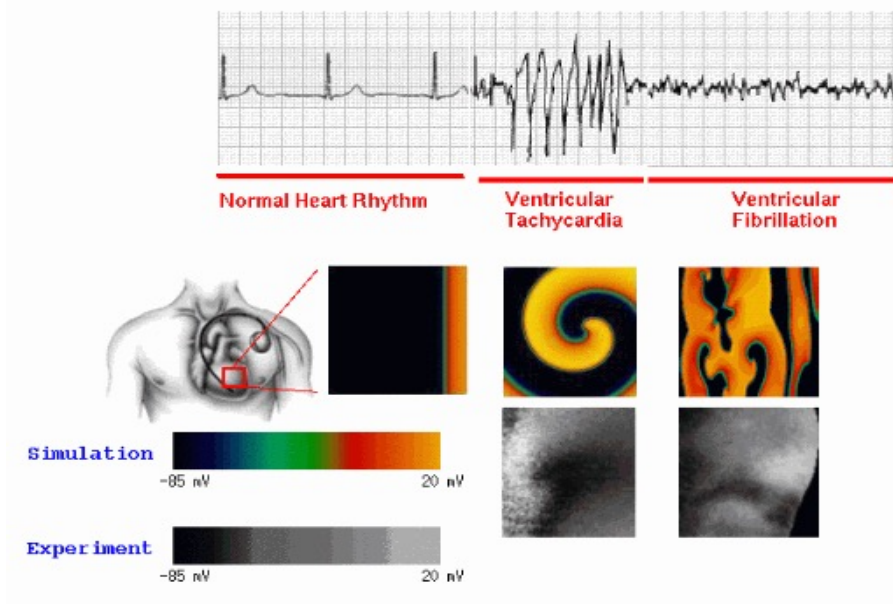
**comportamento
diverso dalle onde
meccaniche o
elettromagnetiche:**

**-Non danno
fenomeni di
interferenza o
riflessione**

**-In seguito ad una
collisione si
annichiliscono**

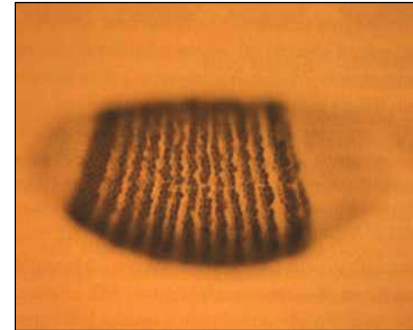
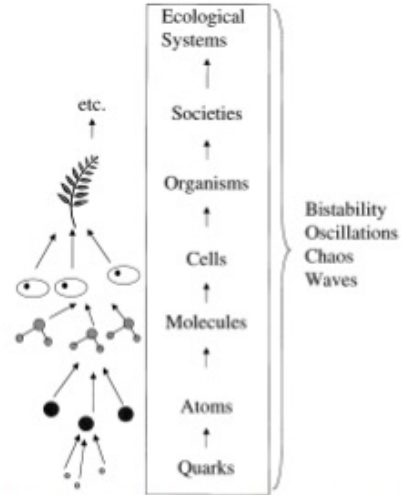
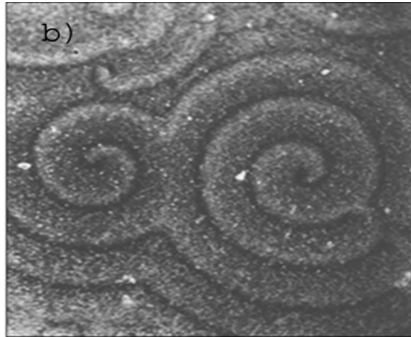
**-Simili a fronti di
incendio**

Mezzi eccitabili



<http://thevirtualheart.org/appletsindex.html>

PATTERN IN NATURA

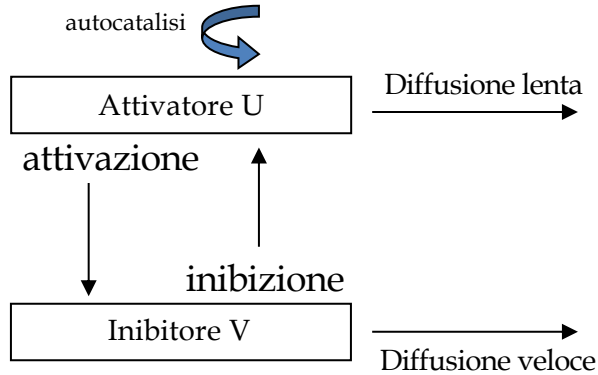


Alan Turing (1912-1954)



- Uno dei più grandi scienziati del XX secolo
- Inventore della macchina di Turing negli anni 30
- Decifrò il codice “Enigma” usato dall’esercito nazista
- Inventore della teoria chimica della morfogenesi

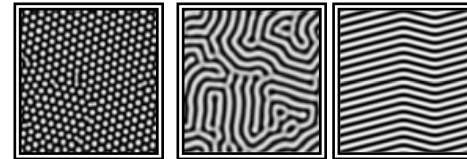
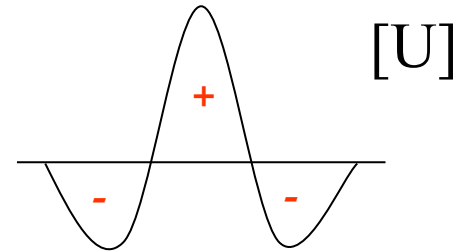
STRUTTURE DI TURING



$$U_t = D_U \nabla^2 U + f(U, V)$$
$$V_t = D_V \nabla^2 V + g(U, V)$$

$$D_V \gg D_U$$

Problema della rottura della simmetria nelle fasi dell' embriogenesi

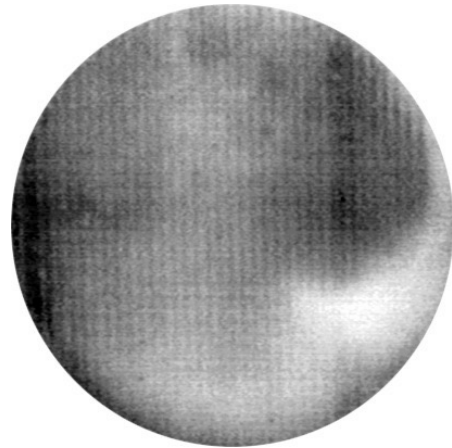


La Teoria di Murray

- L' idea di Murray è che un singolo meccanismo possa essere alla base della generazione di tutti i più comuni pattern osservati in natura.
- Il meccanismo è basato su un prepatterning chimico guidato da un sistema di reazione diffusione (morfogeni precursori), la successiva differenziazione delle cellule per produrre melanina riflette semplicemente la distribuzione delle concentrazioni dei morfogeni

Melanina: pigmento responsabile delle colorazioni nella maggior parte dei mammiferi.

Morfogene: specie chimica responsabile della guida dei processi morfogenetici



Reagenti

Soluzioni stock, che saranno poi mescolate in proporzioni diverse per ottenere la reazione oscillante di Belousov-Zhabotinsky

- a) $[\text{NaBrO}_3] = 1 \text{ M}$
- b) $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 1 \text{ M}$
- c) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \text{ M}$
- d) $[\text{KBr}] = 1 \text{ M}$
- e) $[\text{Ferroina}] = 25 \text{ mM}$

Ricetta base per osservare oscillazioni allo spettrofotometro

Si preparano 3 mL di soluzione prelevando le adeguate quantità di soluzioni stock, in modo che le concentrazioni iniziali dei reagenti a) – e) nella soluzione dell'oscillatore siano:

- a) $[\text{NaBrO}_3] = 0.12 \text{ M}$ (0.360 mL)
- b) $[\text{Malonic acid}] = 0.05 \text{ M}$ (0.150 mL)
- c) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.3 \text{ M}$ (0.180 mL di 5 M)
- d) $[\text{Ferroina}] = 1 \text{ mM}$ (0.120 mL)
- e) aggiungere acqua per portare a volume (2.190 mL)

mescolare i reagenti in un contenitore trasparente ed osservare la variazione di colore mantenendo il sistema in agitazione. Prelevare 2 mL di soluzione e porli in una cuvetta spettrofotometrica per osservare le variazioni periodiche di assorbanza a 510 nm (max Fe^{II}) e 630 nm (max Fe^{III}).

Provare a cambiare le concentrazioni iniziali dei reagenti per osservare i cambiamenti indotti nei parametri oscillatori.

Ricetta base per osservare la formazione di onde chimiche

Si preparano 5 mL di soluzione prelevando le adeguate quantità di soluzioni stock, in modo che le concentrazioni iniziali dei reagenti b) – f) nella soluzione dell'oscillatore siano:

- a) Porre l'acqua (4.507 mL) in un vial o beaker e aggiungere:
- b) $[\text{NaBrO}_3] = 204 \text{ mM}$ (1.700 mL)
- c) $[\text{Malonic acid}] = 96 \text{ mM}$ (0.800 mL)
- d) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 227 \text{ mM}$ (0.378 mL)
- e) $[\text{KBr}] = 29 \text{ mM}$ (0.240 mL) ****aspettare la scomparsa del colore giallo prima di aggiungere la ferroina****
- f) $[\text{Ferroina}] = 2.1 \text{ mM}$ (0.700 mL)

mescolare i reagenti in un contenitore trasparente. Al primo viraggio dell'indicatore (rosso → blu) porre la soluzione in un disco di Petri (o contenitore analogo) in modo da ricoprire il fondo, osservare la formazione di strutture spaziali.

Provare a cambiare le concentrazioni iniziali dei reagenti per osservare i cambiamenti indotti nelle strutture spaziali.