

Hány főtétele van a termodinamikának?

ÁLTALÁNOS RÉSZ

Klasszikus termodinamika

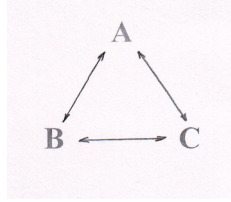
A termodinamika főtételei meghatározzák a hő, Q , a munka, W és az energia, U , közötti viszonyokat. A hő az energia egyik formája ami átvihető az egyik testről a másikra (vagy az egyik termodinamikai rendszerről a másikra) a hőmérsékletkülönbség hatására, ΔT . A rendszeren végzett munka vagy a rendszer által végzett munka a rendszerben energiaváltozással jár. A munka végzése lejátszódhat visszafordítható/reverzibilis és visszafordíthatatlan/irreverzibilis körülmények között. Ha a változások gyorsan játszódnak le, akkor azok a termodinamikai rendszerben a rendezetlenség megnövekedéséhez vezetnek. A termodinamikában a rendezetlenség fokának a mércéje az entrópia. Az entrópia, S , a $dS = \delta Q / T$ differenciális mennyiségként kerül meghatározásra, ahol a δQ az elnyelt vagy leadott hőenergia, melyben a rendszer az egyik állapotról a másikba megy át a T abszolút hőmérsékleten visszafordítható körülmények közepette. A δ azt jelenti, hogy a hő, akárcsak a munka, nem állapot-függvény.

A termodinamika Nulladik főtétele

Ha az egyik termodinamikai rendszer egyensúlyban van a másikkal, a másik pedig a harmadikkal akkor a harmadik termodinamikai rendszer is egyensúlyban van az elsővel (1. ábra).

* Dr. Kiss Ernő, nyugalmazott egyetemi tanár, Újvidéki Egyetem, Technológiai Kar, Fizikai Kémia és Katalízis Laboratórium, Újvidék

** Kiss Ferenc magiszter, PhD. hallgató, Újvidéki Egyetem, Technológiai Kar, Újvidék



1. ábra

A termodinamika nulladik főtétele

A termodinamika Első főtétele

(James Prescott Joule & Julius Robert von Mayer, 1841-1848)

A termodinamika Első főtétele az energia-megmaradás elvén alapszik. A környezettől elszigetelt rendszerben, bármilyen folyamatok is mennek végbe a rendszeren belül, az energiák összege állandó. Ha a rendszer nem zárt, akkor a rendszer energiája pontosan annyival nő, amennyivel a környezeté csökken, és ez fordítva is érvényes. Véges változások esetében $\Sigma \Delta U = 0$, illetve az infinitezimális kis változások esetében a $\int dU = 0$ képlet használatos. A termodinamika Első főtételét a $\Delta U = Q \pm W$ képlet közelebbről határozza meg. A rendszer belső energiájának megváltozása egyenlő a rendszerrel közölt hő és a rendszeren végzett munka összegével. A rendszeren végzett munka pozitív, a rendszerrel végzett munka pedig negatív előjelű (egyezményes/konveccionális előjel).

A termodinamika Első főtételének értelmében nem lehetséges olyan periodikusan működő gép, ún. elsőfajú perpetuum mobile (örökmozgó), mely hőfelvétel nélkül képes lenne munkát végezni.

A termodinamika Első főtétele nem szól semmit a termodinamikai folyamatok lejátszódásának irányáról.

A termodinamika Második főtétele

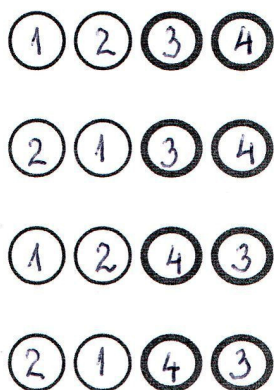
(Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1824)

A Második főtétel a spontán folyamatok irányát szabja meg. Több megfogalmazása van. Clausius-féle megfogalmazás (Rudolf Clausius, 1850): A természetben nincs és egyetlen géppel - ún. Clausius-géppel - sem hozható létre olyan folyamat, amelyben a hő önként, külső munkavégzés nélkül hidegebb testről melegebbre menne át. Kelvin-

Planck-féle megfogalmazás (William Thomson Kelvin, 1851; Max Planck, 1903): A természetben nincs és egyetlen gép - ún. Kelvin-géppel - sem hozható létre olyan folyamat, amelynek során egy test hőt veszít és ez a hő egyéb változások nélkül teljes egészében, 100%-os hatásfokkal munkává alakulna át. A Kelvin-gépet másodfajú perpetuum-mobilenek nevezzük, tehát az állítás szerint nem létezik másodfajú perpetuum-mobile.

A termodinamika Második alaptörvénye az entrópia segítségével a következőképpen fogalmazható meg: a spontán folyamatok esetében a magára hagyott rendszerek entrópiája csak növekedhet: $dS \geq \delta Q/T$, illetve $dS \geq 0$ vagy $\Delta S \geq 0$, és az egyensúlyi állapotban eléri maximális értékét. Mivel az entrópia a rendezetlenség fokának a mércéje világos, hogy az entrópia statisztikai mennyiség. Spontánszerűen a természetben mindig olyan folyamatok játszódnak le, amelyek a rendezetlenség megnövekedéséhez vezetnek. Boltzmann (Ludwig Boltzmann) szerint, a statisztikai valószínűség szerint a rendezetlen állapot beállítására mindig nagyobb az esély, mint a rendezett állapot keletkezésére: $S = k \log \Omega$. Az egyenletben a k a Boltzmann állandót jelenti (munka melyet egy gázmolekula végez el tágulás esetén a hő hatására), az Ω pedig azt a valószínűséget jelenti melyekben a gázmolekulák a rendezett állapotban volnának az adott körülmények között.

A Boltzmann egyenlet könnyebb megértésére a következő példa szolgál. Ha egy zacskóban van két fehér és két fekete golyó, és a rendezett állapotnak a két fehér és az utánuk következő két fekete golyó sorrendjét fogadjuk el, akkor a zacskóból való húzások esetén csupán négy rendezett állapotot kapunk (2. ábra).



2. ábra.
Rendezett állapot két fehér és két fekete golyó esetében

Ellenben a golyók lehetséges elhelyezésének száma a négy golyó permutálásával kapható meg, ami $4! = 1.2.3.4 = 24$. Tehát ez esetben van 4 rendezett és 20 rendezetlen állapot. A rendezett állapot valószínűsége $4/24 = 1/6$, a rendezetlen állapot valószínűsége pedig $20/24 = 5/6$.

Hogy egy spontán folyamatban mindig valószínűbb a rendezetlen állapot beállása, mint a rendezett állapot keletkezése az talán a kártya játékokból ismeretes a legjobban. Az újonnan kibontott kártyák a nyomdából mindig rendezett állapotban érkeznek. Mielőtt a társaság leülne kártyázni, a kártyákat osztás előtt meg kell keverni. Minél hosszabb ideig keverjük a lapokat, annál egyenletesebben (jobban) keverednek el a lapok. Tehát a nyomdai rendezett állapottól a „rendszer” mind jobban eltávolodik (3.ábra).



3.ábra

Ha a nyomdailag elrendezett kártyákat osztás előtt megkeverjük, akkor a lapok mind jobban eltávolodnak a rendezett állapottól

A Második főtétel fogalmazza meg a termodinamikai folyamat irányát, ellenben nem mond semmit arról, hogy a hőmennyiség melyik része alakítható át hasznos munkává. Egyszerűen mondvá, nem szól

semmit a rendszer szabadenergiájáról. Ezért szükséges volt a termodinamika harmadik főtételének megfogalmazása is.

A termodinamika Harmadik főtétele
(Walther Nernst, 1906)

Két olyan állapot entrópiájának a különbsége, amelyek kvázistatikusán átalakíthatók egymásba, $T \rightarrow 0$ -nál, nullához tart, azaz:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \text{ illetve } S_{0,K} = 0$$

Másképpen szólva, az abszolút nullánál a rendezetlenség foka nullához tart.

A Helmholtz és Gibbs-féle szabadenergia

A termodinamika főtételeinek alapján Helmholtz (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz) összefüggéseket talált a szabadenergia, a belsőenergia és az entrópia között: $A(T,V) = U - TS$. Helmholtz szabadenergiája nem más, mint az izotermikus munka, melyet a rendszer nyújtani tud visszafordítható/reverzibilis folyamatok esetében, $\Delta A = -W_{max}$. A Helmholtz egyenlet az $U = A + TS$ alakban rámutat arra, hogy a belsőenergia két részből áll a szabadenergiából és a TS energiából. A TS energia mértékét a hőmérsékleten kívül az entrópia határozza meg. Ez az energia rendezetlensége miatt munka végzésére nem alkalmas.

A Gibbs-féle (Josiah Willard Gibbs) szabadenergiát a $G(T,p) = H - TS$ egyenlettel lehet meghatározni és a hasznos munka mértékéről beszélni. Az egyenletben a H az entalpiát, hőtartalmat jelenti, ami a belsőenergia és a tágulási munka összegével egyenlő, $H(S, p) = U(S,V) + pV$. A Gibbs-féle szabadenergia szerint a hasznos munka mértéke egyenlő az izotermikus-reverzibilis munka és a tágulási munka különbségével $\Delta G = - (W_{max} - p\Delta V)$. Tehát, az a munka, melyet a gáz saját tágulására végez el, a rendszeren kívül nem használható.

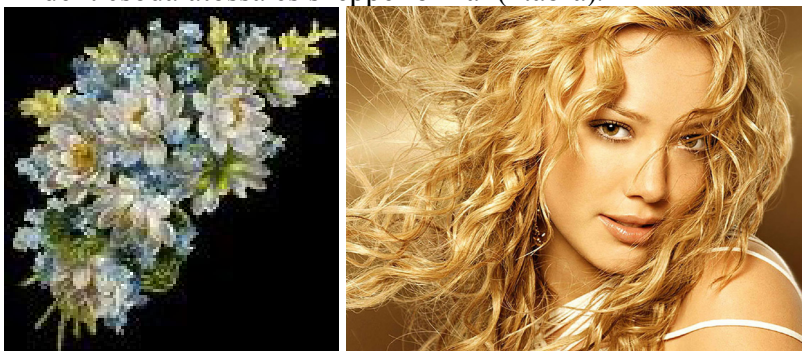
Mi történhet meg spontánszerűen a természetben?

A termodinamika törvényei szerint állíthatjuk, hogy zártrendszerben spontán módra csak azok a folyamatok játszódhatnak le, melyek a rendezetlenség fokának megnövekedésével járnak, $dS \geq 0$, vagy a Helmholtz-, illetve a Gibbs-féle energiák csökkenésével, $dA < 0$ illetve $dG < 0$.

Miről nem beszél a klasszikus termodinamika?

Ha körültekintünk magunk körül, mindenütt bizonyos rendet és szabályszerűséget látunk. Az utcában szabályosan felépített és felsorakoztatott házakat, jól irányított forgalmat, arányosan és szépen fejlett növényeket, állatokat és embereket. Talán valamilyen ablakból valami kellemes, harmonikus melódia is hallható. Helytelen volna azt állítani, hogy a világot a káosz uralja. Hogy hogyan alakulhatott ki a rendezett világ, a klasszikus termodinamika törvényeivel [1] erre a kérdésre nem lehet választ adni.

Habár a klasszikus termodinamika szigorúan egzakt tudomány, a fizika, kémia és műszaki tudományokon kívül más tudományokban nemigen alkalmazható. Már a biológiában sem, noha a biológia is a természettudományok egyik igazi képviselője. A klasszikus termodinamika nem tudja megmagyarázni hogyan keletkezett a természet legnagyobb csodája, a természetes „software”, a dezoxiribonukleinsav, azaz a DNS, ami mindent csodálatossá és széppé formál (4.ábra).



4.ábra

A természet "software"-e, vagyis a DNS, a legnagyobb csoda a világon

A klasszikus termodinamika a magaformájában nem alkalmazható a társadalomtudományokban sem, de még a környezetben vagy a közgazdaságtanban sem. Formai nehézségek miatt sem, noha párhuzamok vannak a természet- és a társadalomtudományok között. Ha a klasszikus termodinamikában a munkát az energia mennyisége határozza meg, akkor a gazdaságban az energiának a pénz volna a megfelelője, hiszen az az embereket munkavégzésére ösztönzi. Ha a természetben az entrópia növekedése spontán folyamat, a gazdaságban az infláció miatt ne volna ennek a fogalomnak a megfelelője.

A fenntartható fejlődés és a termodinamika főtételei

A *termodinamika Első főtétele* szerint, mint már említettük, az anyag és az energia mennyisége zárt rendszerekben nem változik. Ebből következik, hogy az emberi aktivitás (ipar, gazdaság) változásokat vált ki a természetben. A környezetszennyezés nem csupán az emberiség könnyelmű és önző magatartásának a következménye, hanem a gazdasági folyamatok természetes kísérője. Georgescu (Nicholas Georgescu-Roegen) szerint a gazdaságban a *termodinamika Második főtétele* tökéletesen működik. A gazdaságban valójában az történik, hogy az alacsony entrópiájú alapanyagokból magas entrópiájú termékeket gyártanak [2,3] és ez az elértéktelenedéshez vezet.

Georgescu-Roegen szerint egy ipari eljárás/technológia csak akkor igazán életerős, ha képes megőrizni azt az anyagi struktúrát, amely erőforrással és befogadóval ellátja. Az életképes technológia az előbb említett körülmények között a végtelenségig mégsem képes fenntartani magát. *Az entrópia szigorú törvényének értelmében „perpetuum mobile” a gazdaságban sem lehetséges.* Az a technológia pedig, amely elfogyasztja a nem helyettesíthető nyersanyagot, vagy a természet befogadóképességét meghaladó szennyeződést bocsát ki, nem megújuló és ezért nem életképes. Az életképes technológia megőrzi az alaptípusú tényezőt, az emberi munkaerőt, a technikai tőkét és a termőföldet. A technológia életképessége azt jelenti, hogy megőrzi a társadalom és az ökológia integritását, ami szavatolja a gazdasági rendszer hosszú távú fenntarthatóságát [3].

Georgescu-Roegen szerint az iparszerű, intenzív mezőgazdálkodás hosszú távon gazdaságtalan és nem felel meg az életképes követel-

ményeknek. A mezőgazdasági tevékenység iparszerű végzése során éppen a napenergia bőségesen rendelkezésre álló és megújuló formáját cseréltük fel egy szűkösebb és kimeríthetőbb forrásra. Az igavonó állatokat traktorral, a szerves trágyát műtrágyával váltottuk fel. Mind a két esetben a szűkösebb anyagi és energetikai lehetőségeket választottuk. A genetikai sokféleség ugyancsak beszűkült [3].

A technológiai haladás nagy áttörései a hozzáférhető energia más-más forrásának felhasználásához kötődnek, amely mindig az ásványi anyagok fölhasználásának újabb és újabb kiterjedését hozta. Georgescu-Roegen szerint az entrópia törvénye miatt még az állandó állapotú gazdaság sem tartható fenn a végtelenségig egy véges világban. Ugyanis ha bolygónkat egy termodinamikai zárt rendszernek tekintjük, akkor az anyag-entrópia végül is maximális értéket vesz föl. Az anyag és a föld elértéktelenedik, hozzáférhetetlenné válik. A iparosodás következtében a legjobb szántóföldeknek nem csak a területe csökken, hanem a minősége is romlik vagy teljesen terméketlenné válik. Georgescu-Roegen számára a kiutat a népességnövekedés megállítása, az organikus mezőgazdálkodásra és általában a napenergián alapuló gazdaságra történő átállás jelenti [3]. Az említettek a fenntartható fejlődés záloga, amely biztosítja a jelen szükségleteinek kielégítését anélkül, hogy ugyanebben a jövő nemzedékeket ellehetetlenítené.

Georgescu-Roegen életszemlélete egy kicsit pesszimista. Ha bolygónkat szigorúan termodinamikailag zárt rendszernek tekintjük, akkor a borúlátás nem teljesen alaptalan. Ugyanis a termodinamika Első főtétele mennyiségi korlátokról beszél, a Második főtétel pedig minőségi korlátokról. A termodinamika Első főtétele, a megmaradási elv szerint, minden termelésnövekedésnek két hatása van: energiát és anyagot követel a környezettől, valamint növeli a környezet hulladék-asszimiláló kapacitásának terhelését. Ebből következik, hogy az újrahaznosítás, ami ma már társadalmi mozgalommá fejlődött, csak enyhíti, de nem oldja meg sem a nyersanyagok szűkösségének, sem a hulladékok okozta környezetszennyezésnek a problémáját [4]. A termodinamika Második főtétele az energia áramlásának törvénye, melynek alapja az entrópia, amely az energia minőségét méri. Az entrópiát az energia negatív hasznossági mércéjének is tekinthetjük. Minél nagyobb az értéke, annál kevésbé használható ki az adott energiaforma. Közgazdasági értelemben pedig az anyagi tartalékok elértéktelenedését jelenti, valamint a környezet degra-

dációját. Ebből következik, hogy a Föld egy magas entrópiájú, az emberi élet számára kedvezőtlen végső állapot felé halad. Befolyásolni csak a folyamat sebességét tudjuk, ami ma komoly aggodalmakra ad okot. Ha szeretnénk megtalálni a fenntartható fejlődés és társadalomhoz vezető utat ismerni kell létünk fizikai korlátait [5].

Georgescu-Roegen vezette be a biofizikai közgazdaságtan (bio-economics) kifejezést, megvetve a gazdasági folyamatok biológiai-fizikai alapjait és rámutatott, hogy a hozzáférhető erőforrások abszolút értelemben korlátosak [3]. Továbbá, hozzájárult egy szakfolyóirat megjelenéséhez *Ecological Economics* néven [6], melyben a megjelenő munkák jelentős száma a társadalom, környezet és a gazdaság problémáit termodinamikai úton közelítik meg.

A gazdaságelméleti kutatásokban a termodinamika törvényeinek alkalmazásával Georgescu-Roegen maradandót alkotott. Ezen a téren főművében *Az entrópia törvénye és a gazdasági folyamat (The Entropy Law and the Economic Process)* kihangsúlyozta, hogy az összes természeti törvények közül az entrópia törvénye felel meg legjobban a gazdasági törvényeknek.

Hazai vonatkozásban ki kell emelni, hogy Kosta Stojanović már 1910-ben tett kísérletet, hogy egyes társadalmi és gazdasági jelenségeket a termodinamika Második törvényével magyarázzon meg, ami jóval megelőzte korának gondolkozásmódját [7].

NEMEGYENSÚLYI TERMODINAMIKA

A termodinamika Első, Második és Harmadik főtétele alapján nem lehetséges megmagyarázni a szerves lények kialakulását spontán folyamatokban. A termodinamika főtételei nem tudnak választ nyújtani a biológia és az evolúció legfontosabb kérdéseire. A legegyszerűbb egysejtű élőlényekben is nagyszerű és csodálatos rendezettség tapasztalható, ami biztosítja az élet működését annak teljes egészében, a születést, táplálkozást, növekedést, szaporodást és elhalálózást. Miért van ez így? Mindenekelőtt azért, mert a klasszikus termodinamika a folyamatokat zárt rendszerekben és egyensúlyi állapotban tanulmányozza. Ezért a klasszikus termodinamikát nem érdekli sem a jelenségek történése, sem sebessége. A klasszikus termodinamika feltárja, mi nem lehetséges, vagy mi nem valószínű, de nem ad választ arra, mi lehetséges. E kérdések

megválaszolása részben akkor lehetséges, ha a termodinamikai rendszereket nem egyensúlyi, vagy egyensúly közeli állapotban tanulmányozzuk.

Az egyensúlyi állapotban az entrópia eléri maximális értékét. Tehát, a rendezett anyag vagy az egyensúlyi állapot (káosz) előtt, vagy az egyensúlyi állapot elérése után jön létre. Az egyensúlyi állapot létrejötte után a rendezettség csak külső beavatkozás következtében állhat be. Tehát, spontán módon rendezettség csak az entrópia maximális értékének beállása előtt jöhet létre. Innen pedig az következik, hogy a rendezettség mindig a múltban történt meg. Ugyanakkor ismeretes, hogy a fejlődésnek, mint változásnak, a jövőben kell megvalósulnia.

E bonyolult kérdések megválaszolására „szükség” volt a termodinamika Negyedik főtételére. E tekintetben több tudós nevét kell megemlíteni. A klasszikus termodinamika egyik legnagyobb alakjára, Boltzmannra, Darwin (Charles Darwin) A fajok eredete (On the Origin of Species, 1859.) c. munkája nagy hatással volt. Megkísérelte az evolúció törvényeit valahogyan a termodinamika kereteibe helyezni [8]. Az életért való küzdelmet Boltzmann valamilyen „rendelkezésre álló energiával” (1886.), hasonlóan a kémiai termodinamikában ismeretes Gibbs-féle szabad energiához (1873.), kívánta megmagyarázni. Érdemes megemlíteni, hogy annak idején Gibbs is a szabadenergiát „rendelkezésre álló energiának” (available energy) nevezte. Ezek a megfontolások alapján pedig Zoran Rant (1956.) megfogalmazta az exergia (exergy, ex-ergon vagyis a „munkából”) fogalmát. Az exergia azt a munkát jelenti, amely ahhoz szükséges, hogy a rendszer az adott helyzetből az egyensúlyi helyzetbe kerüljön izotermikus körülmények között. Az egyensúlyi állapotban az exergia nullával egyenlő, akárcsak a Gibbs-féle szabadenergia. Ezt a fogalmat nem szabad összetéveszteni a fizikában a „rendelkezésre álló energia”-val, amely a kinetikus energiának azt a részét kell érteni, amely ütközéskor anyaggá alakul át.

Boltzmann után, Lotka nevét kell kiemelni (Alfred James Lotka, 1922.), aki szintén a biológia és az evolúció törvényeit kísérlete megmagyarázni termodinamikai alapokon. Lotka a Natural Selection as a Physical Principle és Contribution to the Energetics to Evolution [9, 10] c. munkáiban, a Darwin-féle elmélet szerinti fajok harcához a „rendelkezésre álló energiáért” való harcot hasonlítja. Azok az élőlények, amelyek túlélnek a kihívásokat és fejlődnek, az energiát könnyebben veszik fel és

jobban használják fel, mint a konkurens fajok. Vagyis, azok az élőlények, melyeknél az anyag- és az energia-csere gyorsabb, elindulnak a fejlődés útján. Lotka elméletét az élőlények több osztályára is alkalmazta és a tapasztaltak alapján megfogalmazta a „maximális hatékonyság elvét”, amely a szakirodalomban „Maximum Power Principle”-ként ismeretes. Számos tudós ezt az elvet a termodinamika Negyedik főtételének vagy elvének tekinti. A "maximális hatékonyság elve" implicite azt mutatja, hogy a bioszféra fékezi az entrópia növekedését, ami azonban magyarázatot követel.

Visszaemlékezvén a termodinamika Második főtételére, mindekelőtt szem előtt kell tartani, hogy ez a főtétel megmutatja a folyamat/történelem irányát. Ha egy adott rendszerben a hőmérséklet állandóan csökken, akkor előbb-utóbb beáll a termodinamikai egyensúly és bekövetkezik a termodinamikai rendszer halála, illetve „hőhalála”. Igen, ez a helyes megállapítás egy izolált rendszerben. Ellenben, nyitott termodinamikai rendszerek esetében ez nem lehetséges, mert az anyag- és energiacsere szabadon történik. Ha egy bolygón be is állt egy bizonyos egyensúlyi állapot, ez az állapot nagyon könnyen felborulhat, hiszen a bolygó energiát kaphat vagy adhat le valamilyen másik égitestnek. Az egyensúlyi állapot felbomlása pedig egy bizonyos elrendeződést idézhet elő a rendszerben. Erre az eshetőségre először Schrödinger (Erwin Schrödinger, 1943.) mutatott rá. Az elrendeződés entrópia csökkenést idéz elő, amit az ún. *negentrópia* mértékével szoktak kifejezni [11].

A részlegesen rendezett termodinamikai rendszerek egymástól megkülönböztethetők a jelenség kezdetétől fogva. Ezek a különbségek fokozódhatnak a különböző sebességű anyag- vagy energiacsere következtében. A részlegesen rendezett termodinamikai rendszer egyes részei különböző távolságra lehetnek az egyensúlyi állapottól. A rendszer rendeződésének sebessége és tökéletesedése az anyag- és energiacsere sebességének a függvénye (Maximum Power Principle). Az Odum fivérek szerint (Howard Thomas Odum és Eugene Pleasants Odum, Crafoord Prize, 1987.), az egyik energiatípus átalakulása valamilyen másik energiafajta különböző sebességgel játszódhat le. Ha, például, az egyik energiatípus gyorsan hővé alakul át, nem épülhet be a rendszerbe, mert szétszóródik a rendszer környezetére és nem fog hozzájárulni a rendszer tökéletesedéséhez [12]. Az Odum fivérek szerint, tehát, a változásoknak, vagy transzformációknak bizonyos optimuma van. Ez a gondolat tökéletesítet-

te és közelebbről meghatározta Lotka "Maximum Power Principle"-ét. Az Odum fivérek elve "Maximum Em-Power Principle"-ként vált ismertté [13-16].

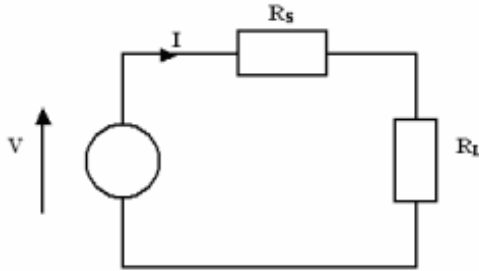
Szerintük, minden rendszer arra törekszik, hogy maximalizálja a rendszerbe beépülhető energiát, amit *emergianak* neveztek el („Every System tends to maximize the Flow of Processed Emergy“). Az emergia két szóból kovácsolódott össze (Embodied és Energy), amit magyarul talán a „megtestesült energia” szavakkal írhatnánk le. Az emergiát az energia minőségének és mennyiségének szorzata határozza meg. Az energia minősége alatt az energia átalakíthatóságát, az energia mennyisége alatt pedig az exergiát kell érteni, vagyis azt az energiamennyiséget, amely a rendszert az adott helyzetből az egyensúlyi állapotba eljuttatja.

$$\begin{aligned} \text{Emergy} &= \text{Energy transformity} \cdot \text{Exergy} \\ \text{Emergy} &= \text{Energy Quality} \cdot \text{Energy Quantity} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Megtestesült energia} &= \text{Energia átalakíthatósága} \cdot \text{Exergia} \\ \text{Megtestesült energia} &= \text{Energia minőség} \cdot \text{Energia mennyiség} \end{aligned}$$

Az energiaminőség mérhető tulajdonság. Két azonos hőmennyiség közül az a minőségesebb, amelyik magasabb hőmérsékleten van. Ugyanaz a fényenergia mennyiség esetében, az a fényenergia mennyiség a minőségesebb, amelyiknek magasabb a frekvenciája. Elvben talán lehetne úgy fogalmazni, hogy az az energia a minőségesebb, amely gyorsabban átvihető.

Számos tudós az Odum-féle "Maximum Em-Power Principle"-t a termodinamika Negyedik főtételének tekinti, ami természetesen csak a nyitott termodinamikai rendszerekre érvényes. Sokan e tételt csupán „verbálisnak” tartják, noha Ohm (Georg Simon Ohm) törvényével matematikailag is könnyen bizonyítható. Az elektromos áramerő akkor éri el maximális értékét, amikor az ellenállás a minimumra csökken, mert ekkor az elektronok áramlása elérheti a maximumot (5.ábra).



5. ábra

Elektromos áramkör, ahol az R_S az áramforrás ellenállása, az R_L pedig egy önálló ellenállás.

Ohm törvénye szerint az áramerősség mértéke (I) egyenesen arányos a feszültséggel (V) és fordítottan arányos az ellenállással.

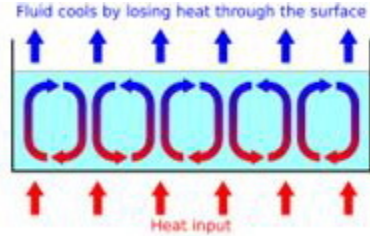
$$I = V / (R_S + R_L)$$

Az elektromos áram ereje (P) az áramerősség és a feszültség szorzatával egyenlő: $P = I \cdot V$. Mivel a $V = I \cdot R$, akkor a $P = I^2 \cdot R$, úgyhogy az elektromos áram ereje az R_L ellenállás iránt felírható mint:

$$P_L = I^2 \cdot R_L = V^2 \cdot R_L / (R_S + R_L)^2$$

Vagyis ha az $R_L \rightarrow 0$, akkor az $P_L \rightarrow \max$

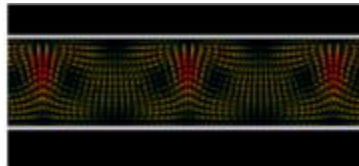
Odum elméletét a Bénard-féle (Henri Bénard) kísérlet is bizonyítja. A kísérletet jóval Odum elméletének megszületése előtt végezték el, 1900-ban. A Bénard-féle kísérlet bebizonyította, hogy az önrendező-dés lehetséges a gravitációs térben, ha a rendszer nincs messze az egyensúlyi állapottól. Ha egy vízzel telt edényt melegítünk és a víz felületén valamilyen festett folyadék úszik, akkor a víz elkezd körforgást végezni, amit a színes folyadék láthatóvá tesz. A körforgás a hőmérséklet grádiens következménye, mivel a vizes edény alján a víz melegebb, mint a víz felszínén, ugyanis a víz felszínének hőmérsékletét a szobahőmérséklet határozza meg. A víz szabályos körforgását a 6. ábra mutatja.



6. ábra

A víztömeg körforgása a melegített edényben

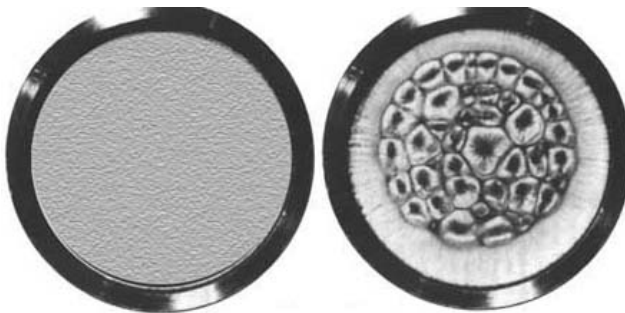
A folyamat számítógépes szimulációja a 7. ábrán látható. A folyadék-áramlatok következtében mértani alakzatok rajzolódnak ki, ún. konvekciós sejtecskék [17].



7. ábra

A Bénard-féle kísérlet számítógépes szimulációja

Ma már mikroszkóppal készült képeken is szemlélhető a Bénard-féle kísérlet. A baloldali kép a Boltzmann-féle egyensúlyi állapotot ábrázolja, a jobboldali pedig a nemegyensúlyi körülmények között létrejött konvekciós sejtecskéket mutatja be. [18].



8. ábra

*Mikroszkóp felvétel a Bénard-féle kísérletről
A fluid képe egyensúlyi
(baloldali kép)
és nemegyensúlyi
állapotban
(jobboldali kép)*

A konvekciós sejtek spontán kialakulása megfigyelhető a természetben is a felhők kialakulásakor (9. ábra).



9. ábra
A felhők spontán de szabályos elrendeződése

A termodinamika így megfogalmazott Negyedik elvének kialakulásához nagyban hozzájárult Boltzmann, 1886; Lotka, 1922 és H.T. Odum, 1984. Giannantoni (Corrado Giannantoni) [19] az így megfogalmazott Negyedik főtételt a következő képlettel írta le:

$$dEm = d(cEm_e) + d(\gamma_i \Phi_i)$$

A maximális hatékonyság elve mindenesetre nagyban hozzájárul az élet tárgyilagos kialakulásának megközelítéséhez, a Darwin-féle evolúciós elmélet „termodinamikai” ábrázolásához. Az Odum-féle „Maximum Em-Power Principle” a biológián és fejlődéstanon kívül gyakori alkalmazást kapott az környezetvédelemben és az közgazdaságtan különböző ágaiban.

Más tudósok a termodinamika Negyedik főtételének az Onsager-féle (Lars Onsager, kémiai Nobel díj, 1968.) reciprocitási relációkat fogadták el. Onsager a következő egyenletet posztulálta:

$$J_k = \sum_j L_{kj} F_j$$

Ez az egyenlet azokra a termodinamikai rendszerekre érvényes melyek közel vannak az egyensúlyi állapothoz. A J_k – a k -adik extenzív érték átáramlása/fluxusa; F_j – az átáramlást előidéző erő; L_{kj} – az Onsager-féle állandó, vagyis a fenomenológiai együttható, amire a reciprocitási reláció érvényes, vagyis az $L_{kj} = L_{jk}$. Az Onsager-féle egyenletnek van kísérleti bizonyítéka. Erő, mint amilyen a hőmérsékleti grádiens, $1/T$ előidézhethet nem csak hőáramlatokat, hanem az anyag, vagy akár az áram áramlását is [20]. Az Onsager-féle egyenlet alkalmazást talált az elektrokémiában valamint a vegyészmérnöki számításokban. Katalízis terén ismeretes, mint a Horiuti-Boreskov-Onsager-féle egyenlet (Juro Horiuti, Георгий Константинович Боресков – Lars Onsager) [21].

Egyes tudósok a termodinamika Ötödik főtételéről is beszélnek, mely szintén csak a nem egyensúlyi rendszerekre alkalmazható. E tétel szerint az automatonok (robotok) képesek lesznek maguk is kiépíteni újabb, még szofisztikusabb változatokat [22].

Mielőtt bármilyen zárókövetkeztetéseket levonnánk érdemes megemlíteni, hogy Atkins (Peter Atkins), a leggyakrabban használt fizikai kémia tankönyv szerzője, termodinamikából is megjelentetett egy könyvet, nem is olyan régen, 2007-ben. Ebben a tankönyvben csak a termodinamika Nulladik, Első, Második és a Harmadik főtételéről beszél és kihangsúlyozza, hogy ezek a törvények uralják a világot [23].

Következtetések

A klasszikus termodinamika az Első, Második, Harmadik és a Nulladik főtételre korlátozódik. Az Első főtétel az energia megmaradásról szól, a Második a folyamatok visszafordíthatatlanságáról, a Harmadik főtétel pedig azt állítja, hogy az abszolút nullán a folyékony és szilárd anyagokban a rendezetlenség foka nullával egyenlő. A termodinamika Nulladik törvénye a hőegyensúlyt fogalmazza meg, ami átvihető kategória. Ellenben, a klasszikus termodinamika felsorolt főtételei nem képesek megmagyarázni az anyag önszerű szabályos elrendeződését, nem tud magyarázatot adni a biológia és a fejlődéstan legfontosabb kérdéseire; a környezetvédelemben és közgazdaságtanban pedig meglehetősen borúlátó képet nyújt. A felsorolt fogyatékoságokat Odum elmélete hidalja át, amely a maximális hatékonyság elvéről szól, az anyag és energia átvitel esetében nyílt termodinamikai rendszerekben. Számos

tudós, különösen azok, akik a biológia és a fejlődéstan problémáira keresnek választ, Odum elvét a "Maximum Em-Power Principle" fogadják el a termodinamika Negyedik főtételének.

Az Odum-elmélet széleskörű alkalmazást talált a biológiában, fejlődéstanban, környezetvédelemben és a gazdaságban. Az ilyen típusú munkák száma a múlt század ötvenes éveitől kezdve annyira megnövekedett, hogy szükségessé vált egy szakfolyóirat megjelentetése. Erre 1989-ben került sor, „Ecological Economics” néven. Ebben a folyóiratban a legtöbb munkának van egy bizonyos termodinamikai vetülete függetlenül attól, hogy szociális, környezetvédelmi vagy gazdasági problémákkal foglalkoznak.

A tudósok egy másik csoportja a termodinamika Negyedik főtételének az Onsager-féle reciprocitási relációt fogadja el. Ez a reláció meghatározza az egyidejű hő és anyag áramlatok közötti mennyiségi viszonyokat a nem egyensúlyi állapotban levő termodinamikai rendszerekben. Onsager reciprocitási relációja széleskörű alkalmazást nyert az elektrokémiában és a vegyész-mérnöki tudományok különös ágaiban is, mindenekelőtt a katalízis területén.

Felhasznált irodalom:

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Laws_of_thermodynamics.
2. N. Georgescu-Roegen, The Entropy Law and the Economic Process, Harvard University Press, Cambridge, MA, 1971.
3. Gy. Pataki: Biofizikai közgazdaságtan és entrópia - Bevezetés Nicholas Georgescu-Roegen közgazdasági munkásságába, KOVÁSZ, VI, 1-4, 33-39, 2002.
4. <http://mek.niif.hu/01400/01452/html/fenntarthato/index.html> (I. Természeti erőforrások gazdaságtana)
5. <http://www.kfki.hu/~vandor98/html/martinas.html> (Martinás Katalin, Termodinamika és fenntartható fejlődés)
6. C.J. Cleveland, M. Ruth, When, where, and by how much do biophysical limits constrain the economic process ? A survey of Nicholas Georgescu-Roegen contribution to ecological economics; Ecological Economics 22 (3), 203-223 (1997).
7. R. Pešić, Ekonomsko delo Koste Stojanovića, Doktorska disertacija, Ekonomski fakultet, Beograd, 1988.
8. L. Boltzmann , Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärme-Theorie. (Vortrag, gehalten in der feierlichen Sitzung der Kaiserlichen Akade-

mie der Wissenschaften am 29. Mai 1886.), Almanach der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Wien, 36:225-299, 1905 (printing of a lecture given by Boltzmann in 1886).

9. A. J. Lotka, Natural Selection as a Physical Principle. Proceedings of the National Academy of Sciences, 8 (1922), 151-155.

10. A. J. Lotka, Contribution to the Energetics to Evolution, *Biology*, 8, 147-151, (1922).

11. E. Schrödinger, What is life? The Physical Aspect of the Living Cell. Based on lectures delivered under the auspices of the Dublin Institute for Advanced Studies at Trinity College, Dublin, in February 1943.

12. H. T. Odum and R. C. Pinkerton "Time's speed regulator: The optimum efficiency for maximum output in physical and biological systems", *Am. Sci.*, 43 pp. 331-343, (1955).

13. H. T. Odum, Energy Analysis of the Environmental Role in Agriculture. Stanhill, G. (ed.), 1984. Energy and Agriculture. Springer-Verlag, New York, pp. 24-51, 1984.

14. Odum H. T., Ecological and General Systems. An Introduction to Systems Ecology. Re. Edition. University Press Colorado, 1994.

15. Odum H. T., Environmental Accounting. Environ. Engineering Sciences. University of Florida, 1994.

16. Odum H. T., Self Organization and Maximum Power. Environmental Engineering Sciences. University of Florida, 1994.

17. E. Lorenz, Deterministic nonperiodic flow. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **20**, 130-141, (1963).

18. <http://www.entropylaw.com/>

19. C. Giannantoni, Thermodynamics of Quality and Society, In Ortega, E. & Ulgiati, S. (editors): Proceedings of IV Biennial International Workshop "Advances in Energy Studies". Unicamp, Campinas, SP, Brazil. June 16-19, 2004. Pages 139-157.

20. D. Kondepudi: Introduction to modern thermodynamics, page 333, John Wiley and Sons, New York, 2008

21. V. Parmon, Thermodynamics of non-equilibrium processes for chemists with a particular application to catalysis, Elsevier Science, 2009.

22. <http://www.canadaconnects.ca/quantumphysics/10078/>

23. P. Atkins, Four Laws - that Drive the Universe. Oxford: Oxford University Press., 2007.

Összefoglaló

Hány főtétele van a termodinamikának?

A klasszikus termodinamikának három főtétele van. A termodinamika Első főtétele az energiamegmaradás elvén alapszik; a Második főtétel a spontán folyamatok irányát szabja meg; a Harmadik főtétel megállapítja, hogy abszolút nullánál a rendezetlenség foka nullához közelít; a Negyedik főtétel pedig a hőegyensúlyi állapotot határozza meg. A klasszikus termodinamika főtételeivel nem lehet megmagyarázni az anyag önrendeződő képességét, az élet keletkezését, valamint a fejlődés folyamatát. A termodinamika főtételei, ha adnak is választ egyes társadalmi jelenségek magyarázatára, akkor azok meglehetősen borúlátóak, különösen a gazdasági és a környezetvédelmi tudományok esetében. Odum elve a „Maximum-Em-Power Principle” részben áthidalja ezeket a hiányosságokat. Számos tudós a „Maximum-Em-Power Principle”-ben látja a termodinamika Negyedik főtételét.

Odum „Maximum-Em-Power Principle” elve széles alkalmazási lehetőséget talált a biológiai tudományokban, közgazdaságban és a környezetvédelemben. E tudományok részére 1989-ben megjelent egy szakfolyóirat is, az „Ecological Economics”. A folyóiratban megjelent munkák jelentős részének van bizonyos mértékben termodinamikai vetülete is.

A tudósok egy másik csoportja a termodinamika Negyedik főtételének az Onsager-féle reciprocitási relációt fogadta el. Ez a reláció meghatározza a mennyiségi viszonyokat az egyidejű hő és anyagáramlatok között, a nem egyensúlyi állapotban levő termodinamikai rendszerekben. Az Onsager reciprocitási reláció széleskörű alkalmazást nyert az elektrokémiában, vegyészmérnöki tudományokban, különösen a katalízis területén.

Kulcsszavak: termodinamika, három főtétel, közgazdaság, környezetvédelem, Odum elv, Onsager reciprocitási reláció.

Summary

How Many Laws Has the Thermodynamics?

The classical thermodynamics has three laws: the First law mandates the energy conservation; the Second states that the entropy of an isolated macroscopic system never decreases; the Third states that the entropy of a perfect crystal at absolute zero temperature is zero, and the Zero law defines the heat equilibrium. However, these laws could not define the self-organization of the matter, creation and evolution of the life. They are often insufficient for the study of social occurrences and usually give a pessimistic view in the field of economy and ecology. Odum's "Maximum-Em-Power Principle" partially overcomes these deficiencies. Many scientists consider "Maximum-Em-Power Principle" as the Fourth law of thermodynamics.

Odum's "Maximum-Em-Power Principle" has a wide application in the field of biology, ecology and economy. For papers published in the field of ecology, economy and society with a thermodynamic background in 1989 a new specialized journal, "Ecological Economics" was established.

Other scientists consider Onsager's reciprocal relations as the Fourth law of thermodynamics, which express the equality of certain relations between flows and forces in non-equilibrium conditions, but where a notion of local equilibrium exists. These relations have wide applications in electrochemistry, chemical engineering and catalysis.

Key words: thermodynamics, the three laws, economy, ecology, Odum's principle, Onsager's reciprocal relations.

Извод

Колико основних закона има термодинамика?

Класична термодинамика има три основна закона. Први закон говори о конзервацији енергије; Други указује на неповратност процеса, а Трећи каже да је неуређеност на температури апсолутне нуле једнака нули. Овоме треба додати и Нулти закон термодинамике који дефинише топлотну равнотежу. Међутим, три основна закона термодинамике не могу да објасне спонтано уређивање материје, као ни стварање и развој живих организама. Ови такође показују и мањкавости при изучавању друштвених појава, и често пружају песимистичке прогнозе у области економије и екологије. Ови проблеми су делимично превазиђени Одумовом теоријом о максималној ефикасности преноса масе и енергије, у отвореним термодинамичким системима. Велики број научника прихвата „Maximum Em-Power Principle“ као Четврти основни закон термодинамике.

Одумова теорија је нашла широку примену у области биологије, екологије и економије. Због значаја и великог броја радова из ове области, 1989. године основан је и специјализовани часопис "Ecological Economics". Радови који се објављују у овом часопису врло често имају термодинамичко објашњење, па су тако допринели рађању, социолошке-, еколошке- и економске термодинамике.

Друга група научника Четвртим основним законом термодинамике прихвата Онзагерову теорију реципроцитета која дефинише квантитативне односе симултаног протока топлоте и материје у неравнотежним условима. Ова теорија нашла је широку примену у електрохемији, хемијском инжењерству, као и у области катализе.

Кључне речи: термодинамика, три основна закона, економија, екологија, Одумов принцип, Онзагерава реципрочна релација.