

Exergie

—

die herausragende Qualität der Energien

Gibbs'sche Fundamentalgleichung
Entropie und Energie als "competitors"
Potentiale der Arbeitsfähigkeit (Exergie)
Exergiekonzept
System der Exergiepotentiale
Explizite Bilanzen
Exergie der thermischen Energie

Gibbs'sche Fundamentalgleichung (GFG)

- Synthese des Energie- und Entropiesatzes
- charakteristische Funktion (enthält alle Aussagen der Thermodynamik zu dem Gleichgewichtssystem)
- beschreibt reversible (quasistatische) Prozesse

GFG Energiedarstellung in differentieller Form

$$U = U(S, V, m_k) \quad U = U(S, l_i, m_k) \quad U = U(P_j) \quad (\text{generalisiert})$$

$$dU = TdS - pdV + S\mu_k dm_k \quad (1)$$

$$U = TS - pV + S\mu_k m_k \quad (2)$$

$$dU = TdS + S L_i dl_i + S\mu_k de m_k + S \bar{\mu}_k d_i n_k = S \Gamma_j dP_j \quad (\text{Energieformen})$$

$$dU_{\text{ges.}} = dU + dE_{\text{kin}} = m(du + \vec{w}d\vec{w}) = \text{const.} \quad (3) \quad (\text{Energieanteile})$$

(Gesamtenergiebilanz für den differentiellen Zeitbereich dt)

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{dQ}{T} + S_{S_k} d_e m_k + d_i S \quad (4) \quad (\text{Entropiebilanz für dt})$$

LEGENDRE-Transformierte für einfache Systeme

$$H = H(S, p, m_k), \quad G = G(T, p, m_k) = S\mu_k m_k$$

$$F = F(T, V, m_k) \quad O = O(T, V, \mu_k) = -pV = -k \cdot T \cdot \ln Z$$

Anmerkungen:

P_j – generalisierte Quantitätsgröße (state), räumliche 1-Punkt-*Per*größen

$?_j$ – generalisierte konjugierte Intensitätsgröße (rate)

L_i – generalisierte Arbeitskoeffizienten, l_i – Arbeitskoordinaten

Indices: **e** – extern (Zufuhr), exchange, **i** – intern (Erzeugung), invention

k – Komponente

(1) – homogene Funktion 1. Grades aller extensiven unabhängigen Variablen P_j

– Definition konjugierter intensiver Zustandsgrößen $?_j$

$$G_j := \frac{\partial U}{\partial P_j}$$

- Darstellung als Zustandsgleichung (homogene Funktion 0. Grades)

$$?_j = ?_j(P_1, \dots, P_j)$$

- Existenz einer zusätzlichen Beziehung (*Gibbs-Duhem-Gleichung*) zwischen den $?_j$

$$\sum P_j d?_j = 0$$

(2) – Gleichung (2) mit dem Euler'schen Theorem für homogene Funktionen integrierte Gleichung (1),

Generalisierte Euler-Gleichung: $U = \sum ?_j P_j$

Entropie und Energie als „competitors“⁽¹⁾ im Spiegel exponierter Zitate

- 1) „Der allgemeine Lebenskampf ... ist ein Kampf um die *Entropie*“.
LUDWIG BOLTZMANN

- 2) • Das *Entropieprinzip*, der zweite Hauptsatz, ist „ein *allgemeines Naturgesetz*, für alle bekannten physikalischen und chemischen Prozesse gültig“
(„Über den 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“, Dissertation 1879)

- „Wir bezeichnen die *Energie*, also die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, eines materiellen Systems in einem bestimmten Zustand als den in mechanischen Arbeitseinheiten gemessenen *Betrag aller Wirkungen*, welche *außerhalb des Systems* hervorgerufen werden, wenn dasselbe aus seinem Zustand auf beliebige Weise in einen nach Willkür fixierten Nullzustand übergeht“.
Die *Gesamtenergie* wird – abhängig von den Zustandsgrößen des Systems – als Summe geschrieben. Diese j-Glieder repräsentieren Energieformen (im Original Energiearten), deren Existenz demgemäß auf rein mathematischem Weg folgt.
MAX PLANCK („Das Prinzip der Erhaltung der Energie“, Preisaufgabe der Göttinger Philosophischen Fakultät, 1885)
Bei M. Planck rücken – exakt begründet, konsequent und umfassend angewendet – die Zustandsfunktionen *Energie und Entropie*, „die wichtigsten Eigenschaften eines physikalischen Gebildes“, gegenüber der Temperatur in den Vordergrund

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_k} = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \right)_{\bar{v}, n_k}$$

Entropie und Energie als „competitors“ im Spiegel exponierter Zitate

- 3)• „Der Weg zum Verständnis dessen, was *Entropie* ist, beginnt mit der primären (antropomorphen) Unterscheidung zwischen *verfügbarer* und *nicht verfügbarer Energie*“
- „Der *ökonomische Prozess* ist in all seinen materiellen Bestandteilen *entropisch*“.
Der 2. Hauptsatz „erweist sich als ökonomischstes aller Naturgesetze“.
- NICHOLAS GEORGESCU-ROEGEN („Retrospect“, 1987)
- 4)• „Als Student las ich mit Vorteil ein kleines Buch von F. Auerbach: ‚Die Herrin der Welt und ihr Schatten‘. Damit waren *Energie* und *Entropie* gemeint. Mit zunehmender Einsicht scheinen mir die beiden ihre Plätze gewechselt zu haben. In der riesigen Fabrik der Naturprozesse nimmt das *Entropieprinzip* die Stelle des *Direktors* ein, denn es schreibt die Art und den Ablauf des ganzen Geschäftsganges vor. Das *Energieprinzip* spielt nur die Rolle des *Buchhalters*, indem es Soll und Haben ins Gleichgewicht bringt.“
- „Weshalb heizen wir nun aber eigentlich?
Aus demselben Grunde, aus dem das Leben auf der Erde Sonnenstrahlen nötig hat. Dabei kommt es nicht auf die einfallende Energie an; letztere wird ja, bis auf einen zu vernachlässigenden Bruchteil, wieder ausgestrahlt, gerade wie ein Mensch trotz fortgesetzter Aufnahme von Nahrung dasselbe Gewicht behält. *Unsere Lebensbedingungen verlangen* eine gewisse Körpertemperatur, und um die aufrechtzuhalten, braucht es nicht Energiezufuhr, sondern *Entropieerniedrigung*.“

ROBERT EMDEN („Nature“, 1938 – „Why do we have Heating?“), übersetzt von Arnold Sommerfeld

Potentiale der Arbeitsfähigkeit (Exergie)

Exergie der inneren Energie (motivity) in differentieller Form

$$dU^* = dM_o = (T - T_U)dS - (p - p_U)dV + S(\mu_k - \mu_{k,U}) dm_k = S \Gamma_j^* dP_j \quad (\text{Exergieformen}) \quad (1)$$

$$dM_o = (T - T_U)dS - (p - p_U)dV + S((\mu_k - \mu_{k,U})d_e m_k + S(\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_{k,U}) d_i n_k)$$

$$dM_o = dU + p_U dV - T_U dS - S \mu_{k,U} dm_k = dU - dB_{(U)}$$

arbeitsfähige (freie) Energie = Energie(diff.) – nicht arbeitsfähige (gebundene) Energie

$$\mathbf{EXERGIE = ENERGIE - ANERGIE}$$

$$1 = \frac{\text{Exergie}}{\text{Energie}} + \frac{\text{Anergie}}{\text{Energie}} = m_o^+ + b^+$$

$$dM_{o_{ges}} = dU_{ges} - dB_{(U)}$$

$$dM_{o_{ges}} = m(du + \bar{w}d\bar{w} - T_u ds + p_u dv + S \mu_{k,U} d\xi_k)$$

$$\underline{\mathbf{M}_o = (\mathbf{T} - \mathbf{T}_U)\mathbf{S} - (\mathbf{p} - \mathbf{p}_U)\mathbf{V} + \mathbf{S}(\boldsymbol{\mu}_k - \boldsymbol{\mu}_{k,U})\mathbf{m}_k = \mathbf{S}\boldsymbol{\Gamma}_j^* \mathbf{P}_j} \quad (2)$$

$$\mathbf{M}_o = \mathbf{U} - \mathbf{T}_U\mathbf{S} + \mathbf{p}_U\mathbf{V} - \mathbf{S}\boldsymbol{\mu}_{k,U}\mathbf{m}_k$$

$$d\mathbf{M}_o = d_e\mathbf{M}_o + d_i\mathbf{M}_o \quad (\text{Exergiebilanz für den differentiellen Zeitbereich } dt)$$

$$d(\text{Exergie}) = \text{Energiezufuhr} + \text{Exergieverlust}$$

Irreversible Prozesse bewirken

einen exergy loss (2. Hauptsatz)

$$\underline{\mathbf{d}_i\mathbf{M}_o = \mathbf{d}W_t - \mathbf{d}W_{t,\text{rev}} = -\mathbf{T}_U\mathbf{d}_i\mathbf{S} = \mathbf{d}_i\mathbf{E}} \quad (\text{Gouy-Stodola-Gleichung}) \quad (3)$$

und eine energetisch äquivalente Zunahme der Anergie:

$$\mathbf{EXERGIE} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{ANERGIE}$$

Potentiale der Arbeitsfähigkeit (Exergie)

Anmerkungen:

1) **mot**ivity – Bewegungsursache, force of moving

modified, modifiziert – exergetisches Pendant zur inneren Energie

2) $\Gamma_j^* = \frac{\partial M_o}{\partial P_j} = \Gamma_j - \Gamma_{j,U}$ generalisierte konjugierte „Triebkraft“

$\Gamma_{j,U} = \text{const.}$ (Gleichgewichtsparameter) u. U. Mittelwerte:

$$\frac{\partial G_{j,U}}{\partial x_i} = \text{grad } G_{j,U} = 0, \quad \frac{\partial G_{j,U}}{\partial t} = 0$$

Gesamtdruck p_U (z. B.: $p_U = \sum p_{k,U}$ Dalton), Umgebungstemperatur T_U

chemisches Gleichgewichtspotential $\mu_{k,U}$, impliziert eine positive Exergie der reinen

Stoffkomponenten unter Umgebungsbedingungen

3) $B_{(U)}$ - Anergie der inneren Energie, alpha privativum – nicht arbeitsfähige (gebundene)

Energie:

$$B_{(U)} = T_U S - p_U V + \sum \mu_{k,U} m_k$$

4) Gleichung (2) - mit dem Euler'schen Theorem integrierte Gleichung (1) \Rightarrow

generalisierte Euler-Gleichung: $\mathbf{M_o} = \mathbf{S}\mathbf{F}_j^*\mathbf{P}_j$

Exergiekonzept, Potentiale der technischen Arbeitsfähigkeit (Exergie)

EXERGIE ¹⁾ ($\epsilon\xi$ - $\epsilon\rho\gamma\omicron\nu$) – *Qualitätsmaß der Energien:*

arbeitsfähige (freie, unbeschränkt wandelbare) Energie,

unter reversiblen Bedingungen beim Potentialausgleich $\Gamma_j - \Gamma_{j,u} = 0$ mit der Umgebung *maximal gewinnbare*,
beim Potentialaufbau *minimal aufzuwendende technische Arbeit*

- fundamentale natur- und technikwissenschaftliche, mit ökonomischen Kategorien kombinierbare Größe
- *Analyse und Bewertung von Systempaaren* ²⁾, *Ganzheiten* $E = \{S, S_U\}$ aus dem zu evaluierenden offenen „*Kernsystem*“ S (Teilsystem unterschiedlichster physikalischer und chemischer Struktur) und dem gleichrangigen, mit ihm *reversibel* (quasistatisch) *stofflich, energetisch* sowie *informationell interagierenden Referenzsystem* S_U im Gleichgewicht – *Reservoir* quasi unendlicher Extension bzw. *Umgebung* mit festliegenden (natürliche Umgebung) oder zweckmäßig festgelegten (Modellumgebung) intensiven Parametern $\Gamma_{j,u} = \text{const.}$ (Zustandsgröße 2. Art, totales Differential)
- Mit der Erhöhung der Zahl strukturell/funktionell in der Ganzheit kombinierter, integrierter Systemelemente und deren Relationen wächst die Komplexität ³⁾, werden *Emergenzen* generiert – herausragend die **Exergie = Energie – Anergie** .
- Synthese aus dem Energie- und Entropiesatz mit korporierter Umgebung im thermodynamischen, u. U. im gehemmten Gleichgewicht.

Exergiekonzept, Potentiale der technischen Arbeitsfähigkeit (Exergie)

Anmerkungen:

¹⁾ **availability, utility, l'énergie utilisable, exergy, ??????????????????**

²⁾ unter stofflichen, energetischen und informationellen Aspekten für die *Speicherung*, den *Transport*, die *Transformation* und *Konversion*

[exergy of matter,...of energy (phys., chem., biot.), ...of information \Rightarrow theory of physical resources

(Göran Wall, 1985)],

nutzt die Allgemeine Thermodynamik, Mischphasenthermodynamik, Thermodynamik irreversibler Prozesse, statistische Mechanik, Informationstheorie, Synergetik, Ökonomie ...

³⁾ *Komplexität*: Vielfalt von Beziehungen (multiplicity) meist in Netzwerken unterschiedlicher Dimensionen und Genesen zu geordneten Gesamtheiten verflochtener (kombinierter, integrierter) und interagierender (interaction) Konstituenten (parts) großer Anzahl, die infolge der strukturellen/funktionellen Verbindungen bestimmter Wertigkeit und Menge (Kompliziertheit, complication) auf dem nächst höheren Organisationsniveau der Hierarchien emergente Eigenschaften (Neues) hervorbringen. *Emergenz*: emergence "is ..., a property of a system not contained in anyone of its parts, behaviour that not preprogrammed that arises from agent-environment interaction" (Pfeiffer/Schreier, 1999).

Das Exergiekonzept ermöglicht wissenschaftlich begründete thermoökonomische Modellierungen und Optimierungen.

Exergetische Aufwendungen hängen theoretisch linear von der Entropieproduktion ab. Festkosten sind genähert hyperbolisch abhängig.

SYSTEM DER EXERGIEPOTENTIALE von Mehrkomponentensystemen
(nach Integration mit dem Euler'schen-Theorem)

Exergetisches Potential	Exergie	= Energie – Anergie
$U^* = \mathbf{M}o = Mo(S, V, m_k)$	$= (T - T_U)S - (p - p_U)V + S(\mu_k - \mu_{k,U})m_k$	$= U - T_U S + p_U V - S\mu_{k,U} m_k$
$H^* = \mathbf{E} = E(S, p, m_k)$	$= (T - T_U)S + S(\mu_k - \mu_{k,U})m_k$	$= H - T_U S - S\mu_{k,U} m_k$
$F^* = F^*(T, V, m_k)$	$= - (p - p_U)V + S(\mu_k - \mu_{k,U})m_k$	$= F - S\mu_{k,U} m_k$
$G^* = G^*(T, p, m_k)$	$= S(\mu_k - \mu_{k,U})m_k$	$= G - S\mu_{k,U} m_k = S\mu_k m_k - S\mu_{k,U} m_k$
$O^* = O^*(T, V, \mu_k)$	$= -(p - p_U)V$	$= O + p_U V = -pV + p_U V$
$?^* = ?^*(S, p, \mu_k)$	$= (T - T_U)S$	$= ? - T_U S = TS - T_U S$

partielle Größen ($p, T = \text{const.}$)

$$e_k = \left(\frac{\partial E}{\partial m_k} \right)_{p, T, m(l \neq k)} = \bar{e}_k (M_k)^{-1}$$

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial m_k} \right)_{p, T, m(l \neq k)} = \bar{\mu}_k (M_k)^{-1}$$

$$e_k = (T - T_U)s_k + (\mu_k - \mu_{k,U}) = (h_k - h_{k,U}) - T_U(s_k - s_{k,U})$$

$$\mu_k = h_k - T s_k$$

molare Exergie reiner Stoffkomponenten

$$\bar{e}_{ok} = \bar{e}_{ok(\text{phys})} + \bar{e}_{ok(\text{chem})} = (\bar{h}_{ok} - \bar{h}_{ok,U}) - T_U(\bar{s}_{ok} - \bar{s}_{ok,U}) + \bar{e}_{ok,U}^{\emptyset}$$

Explizite Bilanzen

- **Differentielle Zeitbereichsbilanzen der ENERGIE (U)**

$$dU = TdS - pdV + S\mu_k dm_k$$

$$dU = dQ - pdV + \sum_k h_k d_e m_k + \sum_k \bar{\mu}_k d_i n_k$$

- **Differentielle Zeitbereichsbilanzen (dt) der EXERGIE (Mo)**

lokal (für Dichten der Zustandsfunktionen $Z_v := \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Z}{\Delta V} \right) = \rho z = c \cdot \bar{z}$)

$$dMo_v = (T - T_U) dS_v - (p - p_U) dV + \sum_k h_k d_e m_k + \sum_k (\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_{k,U}) d_i n_k$$

global (für $Z = \int Z_v(V) dV = m \cdot z = n \cdot \bar{z}$)

$$dMo = (T - T_U) dS - (p - p_U) dV + \sum_k (\mu_k - \mu_{k,U}) dm_k$$

$$dMo = \left(\frac{T - T_U}{T} \right) dQ_{rev.} - \underbrace{(p - p_U) dV}_{dW_{t,rev.}} + \underbrace{\sum_k [h_k - h_{k,U} - T_U (S_k - S_{k,U})]}_{e_k} d_e m_k + \sum_k (\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_{k,U}) d_i n_k$$

$$dMo = d_e Mo + d_i Mo = \left(\frac{T - T_U}{T} \right) dQ_{rev.} + dW_{t,rev.} + \sum_k h_k d_e m_k + \sum_k (\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_{k,U}) d_i n_k - T_U d_i S$$

Explizite Bilanzen

- **Zeitpunktbilanzen** \Rightarrow **Strombilanzen** ($dt \rightarrow 0$) der EXERGIE (Mo)

$$\frac{dM_o}{dt} = \left(\frac{T - T_U}{T} \right) \frac{dQ}{dt} - (p - p_U) \frac{dV}{dt} + \sum e_k \frac{d_e m_k}{dt} + S(\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_{k,U}) \frac{d_i n_k}{dt} - T_U \dot{s}$$

$$\vec{J}_{mo} = \left(\frac{T - T_U}{T} \right) \vec{J}_h - (p - p_U) \vec{J}_V + \sum e_k \cdot \vec{J}_k - \sum (A_r - A_{r,U}) \omega_r \quad \text{(Ströme)}$$

für jede Reaktion r gilt:

$$A_r := - \sum_{(k)} \nu_{k,r} \bar{\mu}_{k,r} \quad (\text{Affinität}), \quad \dot{\nu}_r = \frac{1}{\nu_{k,r}} \frac{d_i n_{k,r}}{dt} \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{Reaktionsgeschwindigkeit})$$

$\nu_{k,r}$ – stöchiometrische Koeffizienten, ζ_r – Reaktionslaufzahl

Irreversible (natürliche) Prozesse (TIP)

$j_i = S L_{ij} X_j$ (volumen- bzw. flächennormierte Stromdichten)

$\varepsilon = -T_U \sigma_S = -S j_i X_i^*$, $\sigma_S = S j_i X_i$,

ε – lokale Exergieextermination,

lokale Entropieproduktion: $s_s = \lim_{\Delta X \rightarrow 0} \frac{\dot{s}_s}{\Delta X}$

thermodynamische Kräfte: $X_i^* = T_U X_i$

kinetische Koeffizienten: $L_{ij} = \left(\frac{\Delta j_i}{\Delta X_j} \right)_{\Delta X (k \neq j)}$

Exergie der thermischen Energie ¹⁾

$$dQ_{\text{rev.}} = \frac{T - T_U}{T} dQ_{\text{rev.}} + \frac{T_U}{T} dQ_{\text{rev.}} \quad (1)$$

Energie = Exergie + Anergie

$$E_{(Q)} = \int \left(\frac{T - T_U}{T} \right) dQ = \int \left(1 - \frac{T_U}{T} \right) dQ, \quad B_{(Q)} = \int \frac{T_U}{T} dQ \quad (2)$$

$$\vec{j}_{h,i} = - \frac{dQ}{dA_i dt} \quad \text{Vektorkomponente } i \text{ der Wärmestromdichte } h \text{ (heat),}$$

dA_i – gerichtetes Oberflächenelement

Die im Allgemeinen orts- und zeitabhängigen Wärmeströme sind hinsichtlich der *Transportmodi* additive **Leitungs-, Konvektions-, Strahlungsphänomene**

$$\vec{j}_{h,\text{ges.}} = \vec{j}_{h,\text{cond.}} + \vec{j}_{h,\text{conv.}} + \vec{j}_{h,\text{rad.}}, \quad \vec{j}_{e,\text{therm.}} = \left(\frac{T - T_U}{T} \right) \vec{j}_h \quad 2)$$

$\vec{j}_{h,\text{rad.}}$ unterliegt außer der Orts- und Zeitabhängigkeit den für die elektromagnetische Strahlung typischen spektralen Verteilungen.

Die Temperatur der IR-Strahlung (Temperaturstrahlung) von $\lambda \sim 0,75 \mu\text{m}$ bis $\lambda \sim 1000 \mu\text{m}$ ist gleich der Temperatur des Körpers, mit dem sie im Gleichgewicht steht. Natürliche Phänomene liegen im Temperaturintervall $3 \text{ K} = T = 2 \cdot 10^4 \text{ K}$.

Anmerkungen:

¹⁾ **exponierte Energieform**, im breiten Temperaturintervall genutzt als Raumwärme, zunehmend eingesetzte Klimatisierungskälte, Prozesswärme
Prozesskälte, Warmwasser

²⁾ Die solar induzierte jahresmittlere **Exergiestromdichte** liegt in Deutschland – abhängig von der geografischen Breite – zwischen **90 W/m² und 140 W/m²**

Exergie der thermischen Energie

Exergetische Analysen belegen:

- Wärme wird in Deutschland gegenwärtig zu verschwenderisch gewonnen und angewendet.
- Fast 80 % der Nutzenergie (im Jahr 2000 ohne Verkehr ~ 6437 PJ/a) sind *Prozesswärme* bis $\vartheta = 100\text{ °C}$, *Raumwärme* (45 %), *Warmwasser* und *Prozesswärme* $\vartheta > 100\text{ °C}$ (21 %).
- Die *dezentrale Wärmeerzeugung* führt zur deutlichen thermoökonomischen Effizienzsteigerung und gewichtigen Ressourcenschonung.
- *Koppelproduktionen* (z. B. KWK) und *regenerative Wärmenutzung* erweisen sich als effizienz- und rentabilitätssteigernde Verfahrensprinzipien.
- *Solarthermie* und *Photovoltaik* besitzen beträchtliche Entwicklungspotentiale.