

Lutz-Günther Fleischer

## **Reflexionen zur Triade Energie-Entropie-Exergie – einer universellen Qualität der Energie**

### **1. Einleitung**

In den zahlreichen und widersprüchlichen aktuellen Reflexionen über die komplexen und facettenreichen Energieprobleme sowie deren Ursachen, die unmittelbaren und mittelbaren – meist nicht intendierten – Folgen liegt der Hauptakzent auf den Energiemengen, den Primärenergiequellen bzw. Primärenergieträgern. Umfassendere qualitative Gesichtspunkte der Energiebereitstellung und der Energiewandlung bleiben – gemessen an deren objektiver Bedeutung – häufig zu weit im Hintergrund selbst der über Fachspezifisches hinausreichenden wertebasierten Diskurse und interdisziplinären Dispute. Neben der nur ansatzweise praktizierten Interdisziplinarität und der sporadischen Nutzung systemtheoretischer Erkenntnisse liegt ein wesentlicher Grund bereits in der unvollständigen Berücksichtigung des Ensembles der fundamentalen physikalischen Gesetze, die jegliches energetische Geschehen determinieren und regieren.

Günter Flach gibt in seinem LIFIS ONLINE-Beitrag ‚Physikalische Grundlagen des Energieproblems‘ Einblicke in dessen energetischen sowie entropischen Aspekt, diskutiert die auf der Erde verfügbaren natürlichen Energiequellen und erörtert physikalische Randbedingungen für ein zukünftiges Energiesystem [1]. Die vorliegende Abhandlung knüpft daran an, führt unter wissenschaftshistorischen, wissenschaftspragmatischen und wissenschaftssystematischen Gesichtspunkten (mit einem mathematischen und thermodynamischen Minimum) in das weitergehende, universelle und zudem anschaulichere Exergiekonzept ein, das die thermodynamisch-ökonomische Modellierung, Analyse, Bewertung sowie die Optimierung selbst hierarchisch strukturierter energie- und stoffwandelnder Systeme, Prozesse und Verfahren, generell aller Prozesse der Speicherung, des Transportes, der Transformation und Konversion von Energien, Stoffen und – unter bestimmten Gesichtspunkten – von Informationen in räumlich und zeitlich exakt charakterisierten Bilanzkreisen ermöglicht.

Weil sich das stark differenzierte, problemrelevante aktuelle disziplinäre Erkenntnisniveau und dessen interdisziplinäre Implikationen erst über bestimmte Einsichten in wesentliche historische Entwicklungslinien umfassender und eingehender erschließen, wird die Methode des Historismus im notwendigen Maße genutzt. Die Interpretationen der fundamentalen Zusammenhänge bevorzugen zunächst eine zumindest erheblich mathematikreduzierte Darstellung. Wo es der ‚tieferen Zusammenhang der Dinge‘, die Formalisierungen, Generalisierungen und Modellierungen erfordern, sind weiterführende mathematische Formulierungen aufgenommen.

## 2. Die Triade Energie-Entropie-Exergie und einige Implikationen

Der französische Philosoph und Aufklärer Voltaire, Francois-Marie Arouet, verweist darauf, dass „es weniger Debatten gäbe, wenn die Menschen die Wörter, die sie gebrauchen, genau definieren wollten.“ [2] Das betrifft in den hier erörterten Zusammenhängen mindestens Klarstellungen zu den – wissenschaftssystematisch bewusst phonetisch ähnlich gewählten und korrelierten – Begriffen *Energie, Entropie und Exergie*, die alle mit Wirkung, Wirkungsvermögen assoziiert sind und zu einigen prägenden und verständnisfördernden Implikationen. Die Triade hat eine *dialektische Struktur* mit allen Charakteristika. Naturgemäß unterliegen auch deren Elemente der Dialektik als einem der Wirklichkeit inhärenten Wesenszug sowie theoretisch und praktisch erfolgreichem methodischen Prinzip. Alle drei Kategorien kennzeichnen wesentliche, unter bestimmten äußeren Verhältnissen erscheinende Eigenschaften, sind originäre physikalische Größen mit bestimmten Qualitäten und Quantitäten, widerspiegeln innere und äußere Relationen sowie strukturelle und prozessuale Modalitäten des Seins und Denkens von herausragender praktischer und wissenschaftlicher Bedeutung.

Die faszinierende Energie repräsentiert in der Dreiheit mit ihren verschiedenen dialektisch widersprüchlichen Beziehungen *Allgemeines*. Die zwischen der Energie und der Exergie dialektisch vermittelnde Entropie ist *Besonderes* und die aus zu erörternden Spezifikationen hervorgehende Exergie *Einzelnes*. Die vielfältige und widersprüchliche Energie wird sich in der Mehrzahl ihrer Erscheinungsformen als ‚Mix‘ der einander negierenden Exergien und Anergien erweisen. Die Entropie kann als etwas Besonderes nur erfasst werden, wenn sie – wie für Begriffsbildungen generell typisch – von Anderem (hier vor allem von der Energie und der Exergie) auf Grund ihrer inneren, wesentlichen Bestimmtheiten sachgerecht unterschieden, zweckdienlich getrennt wird. Auch für diese finale Orientierung gilt Benedictus Spinozas Sentenz „Omnis determinatio est negatio“. Die Exergie ist wegen ihrer praktisch überragenden universellen Eigenschaft, der Arbeitsfähigkeit unter definierten Umgebungsbedingungen, das exponierte Element der skizzierten dialektischen Triade, deren fundamentale Elemente im Interesse weitergehender Erkenntnisse und praktischer Anwendungen eingehender zu erörtern sind.

Angesichts der grundlegenden wissenschaftlichen Bedeutung sowie der zunehmend fachübergreifenden Nutzung damit verbundener, relativ abstrakter thermodynamischer Kategorien – wie Zustand, Prozess, System, Umgebung, Energie, Entropie, Exergie, Anergie, Reversibilität, Irreversibilität, Struktur, Selbstorganisation sowie fundamentaler thermodynamischer Gesetze und Gesetzmäßigkeiten – für u.U. überaus folgenreiche ökonomische, ökologische und politische Entscheidungen, gilt es dabei deren Wesen, Problemrelevanz und tatsächlichen Wert genauer zu erfassen.

Der sachgerechte Umgang auch der sich zunehmend zu Energieproblemen äußernden Politiker, Sozial-, Geistes- und Wirtschaftswissenschaftler insbesondere mit dem Energiebegriff und dem – inzwischen weit über sein thermodynamisches Ursprungsfeld ausgedehnten – Entropiebegriff sowie mit den Aussagen und Konsequenzen des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik bedarf weniger ziseliert thermodynamischer Detailkenntnisse als vielmehr des ausgeprägteren Verständnisses für die *Irreversibilität*, die *Gerichtetheit* und *Wahrscheinlichkeit* realer Prozesse (u.U. – bei ursächlicher wissenschaftlicher Interpretation – für das Wesen statistischer Gesetze) sowie für die Struktur, die Möglichkeiten und Grenzen von Energie-, Entropie-, Exergiebilanzen und die Verfahren des mathematisch-physikalischen Bilanzierens in den verschiedensten Bilanzräumen, für energetische und exergetische Nutzen-Aufwand-Relationen (Wirkungsgrade) sowie deren Abhängigkeiten in natürlichen und technisch-technologischen Prozessen.

### 3. Verfügbare und nicht verfügbare Energien

Entropie und Exergie haben, wie „Energie, Kraft, Raum und andere physikalische Begriffe, eine phänomenologische Bedeutung, die allein von grundlegendem Interesse für Experten und Laien ist. ... Der Weg zum Verständnis dessen, was Entropie (und Exergie, L.-G. F.) ist, beginnt mit der primären Unterscheidung zwischen verfügbarer und nicht verfügbarer Energie. Diese Unterscheidung ist unverkennbar anthropomorph (mehr als jedes andere Konzept in den Naturwissenschaften)“, äußert Nicholas Georgescu-Roegen [3]. Tatsächlich interessieren weder im Alltag noch in der Technik, der Technologie, der Ökonomie oder der Natur schlechthin Energien. Die tragende, alle natürlichen und anthropogenen Prozesse beherrschende Rolle kommt jenem Teil der Energie zu, der unter den obwaltenden Bedingungen frei verfügbar, ‚available‘ ist, d.h. unbeschränkt in jede andere Energieform, insbesondere aber in (Nutz-)Arbeit umgewandelt werden kann, in diesem Sinn Arbeitsfähigkeit repräsentiert.

Zu den *unbeschränkt umwandelbaren* Energien – nennen wir sie vereinfacht *Exergie* (exergy, availability, utility, l'énergie utilisable, работоспособность) – gehören beispielsweise die kinetische, die potenzielle und die elektrische Energie sowie per definitionem (et nomen) die Nutzarbeit. Die freie Energie  $F$  und die freie Enthalpie  $G$  enthalten – trotz ihres Attributes ‚frei‘ – bei Umgebungsbezug nicht in Arbeit umwandelbare Anteile: *Anergie* (siehe Tabelle 1 im Kapitel 6.2). Der Terminus Exergie wurde eigens für den aus (ex) charakteristisch wechselwirkenden Systemen gegenüber ihrer Umgebung unter günstigsten Bedingungen, daher maximal als Arbeit (ergon) entnehmbaren Teil der Energie geprägt (siehe Kapitel 6.1).

Nicht verfügbare, *nicht umwandelbare* Energien sind die innere Energie der Umgebung und solcher Systeme, die mit ihr oder einem anderen Referenzsystem im thermostatischen Gleichgewicht stehen sowie – ebenfalls per definitionem – die gebundenen Energien und die *Anergien*. Das alpha privativum vor dem Stammwort ergon negiert die Arbeitsfähigkeit.

Zwischen den Polen der freien und der gebundenen Energie, der Exergie und Anergie, existieren Energieanteile und Energieformen, die *nur partiell* (beschränkt) in Arbeit *umwandelbar* sind. Dazu gehören die innere Energie  $U$  und die Enthalpie  $H$  (die Summe aus der inneren Energie und der Strömungsenergie  $pV$ ), Energieanteile solcher Systeme, die nicht mit der Umgebung oder anderen Referenzsystemen vollkommen im Gleichgewicht stehen, aber auch Wärme- und Stoffmengen  $n_k$  bzw.  $m_k$  – Energieformen, deren Intensitätsparameter (Druck, Temperatur und chemische Potentiale  $\mu_k$ ) vom Gleichgewicht abweichen. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand mit der Umgebung wird in der angelsächsischen Literatur bezeichnenderweise ‚dead state‘ genannt.

Die ubiquitäre und schon deshalb exponierte Energieform Wärme, die in einem breiten Temperaturintervall bei  $T_H$  oberhalb bzw. bei  $T_K$  unterhalb der Umgebungstemperatur  $T_U$  für thermische Prozesse als Raumwärme, Prozesswärme, Warmwasser bzw. zum Kühlen als Prozesskälte und zunehmend als Klimatisierungskälte genutzt wird, lässt sich – selbst unter den günstigsten Umständen – prinzipiell nur zu einem naturgesetzlich genau definierten Teil in Arbeit umwandeln bzw. muss als Arbeit mindestens investiert werden.

Die generellen phänomenologischen Sachverhalte der unterschiedlichen Nützlichkeit (utility) und Verfügbarkeit (availability) der Energie können in bilanzierenden, fundamentalen Plausibilitäts-gleichungen ausgedrückt werden. Zwei korrespondierende Formen seien angegeben:

$$\text{Energie} = \text{freie Energie} + \text{gebundene Energie} \quad (3.1)$$

$$\text{Energie(differenz)} = \text{Exergie} + \text{Anergie(differenz)} \quad (3.2)$$

Die Schreibweise der Gleichung (3.2) folgt daraus, dass der Nullpunkt der Exergieskala mit den Umgebungsbedingungen fixiert ist, während Energien und Anergien als Potentiale nur bis auf eine additive Konstante erklärt sind. Mit jedem realen (natürlichen) Prozess wird freie Energie (Exergie) in gebundene Energie (Anergie) umgewandelt, Exergie verbraucht.

Nutzarbeiten, die in Fällen, in denen sie technisch (z.B. mit Turbinen) zu gewinnen oder mit Konstrukten – wie Pumpen und Verdichtern – aufzuwenden sind, daher auch *technische* Arbeiten genannt werden, erweisen sich als physikalischer (bzw. technischer oder ökonomischer) Prototyp der vollständig transformierbaren Energien und als anthropomorphes Etalon der Energetik – der Bereitstellung, Verteilung und dem Einsatz *anwendungsgerechter* Energien, der Gebrauchsenergien, die auch als Endenergien bezeichnet werden. Daneben existieren nicht-technische Arbeiten, die aus den obwaltenden System- und Prozessbedingungen (z.B. den Wirkungen des Umgebungsdruckes) resultieren. Arbeitsfähigkeit und Nützlichkeit sind korrelierte Begriffe eines dahinter stehenden, impliziten Wertesystems.

#### 4. Energie(n) und das Energieprinzip

Energie ist ein fundamentaler, die Physik strukturierender und ihre Teilgebiete zugleich verbindender, über die persistente Physik universalisierter, anschaulicher Begriff, der überdies weit (auch metaphorisch) über sein originäres Feld ausgedehnt wurde. Als physikalische Zustandsgröße ist die Energie ‚mengenartig‘, besitzt einen extensiven Charakter.

Offenkundig wird der *Wert der Energie* nach Maßgabe des Menschen bestimmt, vor allem auf die zweckmäßige, bewusste Tätigkeit bezogen, mit der er sich – seinen Bedürfnissen, Zwecken und Möglichkeiten entsprechend – das Natürliche aneignet, den ‚Stoffwechsel mit der Natur‘ vermittelt, regelt, kontrolliert, das Technische gestaltet, mit einer bestimmten Produktivität und Effektivität Gebrauchswerte schafft, in Einem: arbeitet.

Nomen est omen: Ideelle und pragmatische Brücken verbinden die physikalische und die proto-gene menschliche Arbeit. Logischerweise ist auch in neueren Energiedefinitionen der naturwissenschaftliche Arbeitsbegriff exponiert. Diese Reduktion hat zudem den entscheidenden Vorteil, dass für die verschiedenen Formen der Arbeit eindeutige Berechnungsgleichungen und Meßmöglichkeiten existieren.

Auf der Basis des Erörterten lässt sich grundsätzlich feststellen:

- Die physikalische *Kategorie Energie* beschreibt – als unterschiedlichste Energiearten einschließender Oberbegriff – alle Eigenschaften von Zuständen und Prozessen, die einer Arbeit äquivalent sind, d.h. mit ihr identisch, ihr gleich, proportional oder auf sie zurückführbar (abbildbar) und deshalb mit gleichem Maß messbar sind.
- Die *Energiearten*, treten als energetische Zustands- und Prozessgrößen in Erscheinung, sind als Energieanteile und Energieformen klassifiziert.
- Energetische *Zustandsgrößen* beschreiben immer Systemeigenschaften, bestimmte Energieanteile, die nur von den momentanen Gegebenheiten abhängen – energetische Systeminhalte (Akkumuliertes).
- Energetische *Prozessgrößen* kennzeichnen die Art und den Betrag der endlichen und vergänglichen Energieformen, die während eines Prozesses erzeugt, transformiert oder übertragen

werden – energetische Ein- und Auswirkungen (Transportiertes, Transformiertes, Konvertiertes, Produziertes).

Die Energiemengen aller Art (z. B. nucleare, mechanische, thermische, chemische, biotische, kinetische Subenergien) unterliegen demgemäß in den räumlich und zeitlich exakt definierten Bilanzkreisen charakteristischen *Bilanzgleichungen* vom Prototyp

$$\begin{array}{l} \text{Inhaltsänderungen} = \text{Änderungsursachen} = \text{Zufuhren} + \text{Erzeugungen} \\ \text{(Zustandsgrößen)} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{(Prozessgrößen)} \end{array} \quad (4.1)$$

Energieabgaben (Exporte) und Energieverbrauch (Senken) führen in den Bilanzgleichungen lediglich zu negativen Vorzeichen. Wird die Beziehung (4.1) auf die Gesamtenergie – oder andere *Erhaltungsgrößen* – angewandt, dann nimmt der Erzeugungsterm (deren Wesen gerecht werdend) den Wert Null an. Die Gleichungen (3.1) und (3.2) einerseits sowie die Beziehung (4.1) sind keine Alternativen, sondern komplementäre Aussagen zur Thermodynamik und Energetik. Sowohl die *Energieanteile* (Zustandsgrößen) als auch die *Energieformen* (Prozessgrößen), die die bilanzierten energetischen Änderungen bewirken, können nur teilweise verfügbare (arbeitsfähige) Energiemengen beinhalten.

Was auch immer in natürlichen oder anthropogenen Prozessen mit der wandelbaren und formenreichen Energie geschieht: Die Summe aller Energien (aller Energieanteile und Energieformen) bleibt auch dann zeitlich konstant, wenn sich die beteiligten Teilchen und Felder bewegen und verändern. Der Terminus ‚Bewegung‘ schließt Qualitätsänderungen jeder Genesis ein. Energie kann erfahrungsgemäß nicht aus dem Nichts entstehen und nicht zu Nichts vergehen. Für die Gesamtenergie gilt ein Erhaltungssatz, der mit dem weit älteren und allgemeinen, Demokrit zugeschriebenen, antiken Denkprinzip übereinstimmt: „Ex nihilo nit fit, nil fit ad nihilum.“ Das Energieprinzip ist aber nicht nur philosophisch flankiert und einleuchtend, sondern steht als Axiom auch nicht im Widerspruch zu irgendeinem experimentellen Befund oder einer anderen praktischen Erfahrung. Darüber hinaus ist es nicht beweisbar, wohl aber erklärbar.

Der tiefere Grund für die Existenz physikalischer Erhaltungsgrößen findet sich – einem grundlegenden Theorem der Mathematikerin Emmy Noether (1918) zufolge – darin, dass zu jeder kontinuierlichen Symmetrie eines physikalischen Systems eine Erhaltungsgröße gehört und umgekehrt. Aus der Homogenität der Zeit folgt die Erhaltung der Energie. Die generelle Verbindung zwischen räumlichen sowie zeitlichen Symmetrien und den Erhaltungssätzen der Physik (der ‚Natürlichen‘) ist ein wesentliches Bindeglied zwischen der experimentellen und der theoretischen Physik. Wie jedes Prinzip ist auch das Energieprinzip als allgemeiner Grundsatz aus wesentlichen Eigenschaften des objektiv Realen abgeleitet, verallgemeinert Gesetze und dient sowohl der theoretischen Arbeit als auch dem praktischen Handeln als Richtschnur.

Als praktisch verifiziertes Axiom vereint der 1. Hauptsatz der Thermodynamik in seiner aktuellen Form alle thermodynamischen Erfahrungen mit dem Energieprinzip. Er bilanziert den thermodynamisch relevanten Teil der Gesamtenergie  $E_{\text{ges}} = U + E_{\text{kin}}$  (4.2), die innere Energie  $U$  oder für offene Bilanzräume die Enthalpie  $H = U + pV$  (4.3) bzw. mit (über die Gravitation hinausreichende Feldkräfte berücksichtigenden) zusätzlichen Arbeitskoeffizienten  $L_i$  und Arbeitskoordinaten  $l_i$  generalisiert  $H = U - \sum L_i l_i$  (4.4).

Die Strömungsenergie  $pV$  (Schubenergie, früher auch als Druckenergie bezeichnet) erfasst die Bewegung der Masse gegenüber einem ruhenden Querschnitt des durchströmten Systems. Im Un-

terschied dazu werden *Strömungen* als unter dem Einfluss von Kräfteensembles stehende, deformierbare, massekonstante, ortsveränderliche Systeme definiert.

Die – vorzugsweise auf den Massenschwerpunkt bezogene – Bewegung eines Systems in äußeren Koordinaten wird bei einfachen thermodynamischen Betrachtungen meist ausgeklammert. Das gelingt, wenn das System als ruhend oder der bilanzierende Beobachter als synchron mitbewegt angenommen wird. Wegen der Additivität der Energieanteile führt dieses Vorgehen zu keiner prinzipiellen Einschränkung.

Ein Blick in die energetische *Ideengeschichte* bis zum konturierten gegenwärtigen Erkenntnisstand ist nicht zuletzt erkenntnistheoretisch aufschlussreich. Von den drei mannigfaltig verflochtenen, elementaren Aspekten der Materie, dem stofflichen, energetischen und informationellen, ist der energetische – verglichen mit dem offenkundigeren stofflichen – wissenschaftssystematisch eine ‚Spätgeburt‘. Die umfassende und systematische Erforschung und Nutzung der Information beginnt allerdings noch ein Jahrhundert später. Skizzieren wir aber den Weg der Energie: Erst 1850 publizierte Rudolf Clausius – eigene wissenschaftliche Resultate, das Gedankengut von Zeitgenossen und experimentelle Ergebnisse vor allem mit Dampfmaschinen zusammenfassend – den 1. Hauptsatz der Thermodynamik als fachgerechte mathematische Formulierung des Energiegesetzes. Bevor sich ein konsequent durchdachter und systematischer wissenschaftlicher Standpunkt zum Wesen der (lange Zeit noch als Kraft bezeichneten) Energie etablierte, dominierten selbst in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts –trotz der außerordentlichen gesellschaftlichen Bedürfnisse hinsichtlich der bedarfsgerechten Bereitstellung von Energie der notwendigen Menge sowie Qualität (bis zur universell nutzbaren Elektroenergie) und dem verbreiteten Einsatz leistungsfähigerer Dampfmaschinen – Regeln einer eklektischen Empirie.

Als Erster äußerte und verfolgte Julius Robert Mayer konsequent den Gedanken, dass zwischen der speziellen Energieform *Wärme* (und demzufolge deren historischer Maßeinheit Kalorie cal) sowie der *mechanischen Energie* (und deren historischer Maßeinheit kpm) nach dem ‚Prinzip des Kräftewechsels‘ eine feste, von den Versuchsbedingungen unabhängige Relation bestehen müsse. Mayer berechnete aber nicht nur einen Zahlenwert des mechanischen Wärmeäquivalents (der in der zweiten Versuchsreihe dem tatsächlichen Verhältnis  $1 \text{ kcal} = 426.9 \text{ kpm}$  nahe kam), sondern erweiterte vor allem den, von der Mechanik herrührenden, lange Zeit auf sie beschränkten Energiesatz zum *allgemeingültigen Prinzip* und bewies (1842, 1845, 1848), dass bei Anerkennung des Energieerhaltungssatzes bis dahin ungelöste Probleme, u.a. der Astro- und Geophysik, der Chemie, der Technik und Physiologie lösbar werden. Diese Verdienste würdigte der Physiologe und Physiker Hermann Helmholtz 1869 in der Eröffnungsrede zur 43. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, indem er – die noch vorherrschende Meinung seiner Zeit hinsichtlich der Qualität und Priorität dieser Erkenntnisse überstimmend – Julius Robert (nunmehr von) Mayer denjenigen nannte „der zuerst den Begriff des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft (Energie) rein und klar gefasst und seine Allgemeingültigkeit auszusprechen gewagt hat.“ [4]

J. R. Mayer – neben dem Amateurwissenschaftler J. P. Joule und dem zitierten H. Helmholtz Hauptentdecker des Energieerhaltungssatzes – hatte 1845 geschrieben: „Soll eine ruhende Masse in Bewegung gesetzt werden, so ist dazu ein Aufwand von Kraft erforderlich. Eine Bewegung entsteht nicht von selbst; sie entsteht aus ihrer Ursache, aus der Kraft. Ex nihilo nil fit. Ein Objekt, das, indem es aufgewendet wird, Bewegung hervorbringt, nennen wir Kraft. Die Kraft als Bewegungsursache, ist ein unzerstörliches Objekt. Es entsteht keine Wirkung ohne Ursache; keine Ursache vergeht ohne entsprechende Wirkung. Ex nihilo nil fit. Nil fit ad nihilum. Die Wirkung ist gleich der Ursache. Die Wirkung der Kraft ist wiederum Kraft.“ [5]

Poetisch treffend reflektiert, zielt heute das Naturgesetz des Kräftewechsels (der Energieerhaltung) als Strophe den Sockel des Robert-Mayer-Denkmal in Heilbronn:

Wo Bewegung entsteht  
Wärme vergeht.  
Wo Bewegung verschwindet  
Wärme sich findet.  
Es bleiben erhalten  
des Weltalls Gewalten.  
Die Form nur verweht  
das Wesen besteht.

Für Max Planck rückten schon 1885 – exakt begründet, konsequent und umfassend angewendet – die (von ihm bereits im Sinne von ‚competing inclusiv qualities‘ begriffenen) extensiven Zustandsfunktionen *Energie und Entropie*, „die wichtigsten Eigenschaften eines physikalischen Gebildes“ gegenüber der von anderen führenden Physikern noch favorisierten Temperatur

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_k} = \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \right)_{\bar{v}, n_k} \quad (4.5)$$

ins Zentrum des Interesses, und er definierte: „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.“ [6] Max Planck stellte überdies fest, dass die Gesamtenergie – abhängig von den das System adäquat beschreibenden Zustandsgrößen – eine Summe ist und die Glieder Energiearten repräsentieren, deren Existenz demgemäß auf rein mathematischem Weg folgt.

## 5. Entropie(n) und das Entropieprinzip

### 5.1 Phänomenologisches

In keiner Formulierung berücksichtigt der 1. Hauptsatz den Tatbestand, dass sich selbst im Idealfall der absolut verlustlosen Prozessführung (in einem so genannten reversiblen Kreisprozess) bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit und bei vollkommenster Maschinenkonstruktion nur der quantitativ exakt definierte Teil  $\left( \frac{T - T_U}{T} \right)$  einer bei der Temperatur  $T$  investierten Wärmemenge  $Q_{12}$  in entnehmbare Arbeit ( $-W$ ) transformieren lässt. Der andere Teil  $\left( \frac{T_U}{T} \right)$  muss zwingend an ein zweites ‚Wärmereservoir‘, z. B. die Umgebung bei  $T_U < T$ , abgeführt werden. Es resultiert der maximale Wirkungsgrad  $\frac{T - T_U}{T} = \frac{-W}{Q_{12}} = \eta$  (5.1).

Dieser qualitative Unterschied zwischen der unter bestimmten Bedingungen frei verfügbaren Energieform Arbeit und der bei  $T$  übertragenen Wärmemenge – die stets nur zu einem Teil Arbeitsfähigkeit (Exergie der Wärmemenge) repräsentiert – und die präferierte Prozessrichtung sind ebenso wenig mit dem Energieprinzip erfasst, wie die ständige Degradation arbeitsfähiger Energie

zu nicht arbeitsfähiger (nicht verfügbarer, gebundener) in allen freiwillig verlaufenden (natürlichen) Prozessen. Ein wahrhaftes Verständnis für die phänomenologisch feststellbare Gerichtetheit, Nichtumkehrbarkeit, die Irreversibilität aller natürlichen Prozesse (und damit der Entropie), lässt sich nur aus der ursächlichen Verbindung des Prozessbegriffes mit dem Zeitbegriff und dem – Notwendigkeiten, Zufälle und Wahrscheinlichkeiten einschließenden – Kausalitätsbegriff gewinnen.

Der Prozessbegriff erfasst den Charakter der Prozesse und den gesamten *modus procedendi* des Übergangs zwischen Systemzuständen. Die fiktiven *reversiblen* Prozesse sind als Modelle von besonderer wissenschaftlicher und normativer Bedeutung. Für die praktisch überragende Klasse der *irreversiblen* Prozesse ist die essenzielle Zeit nicht nur Parameter, äußere Koordinate oder – mit Thomas Wolfe formuliert – das „fertige“ und „unzerstörbare Grundgewebe“, auf das jegliches Geschehen projiziert wird, als Operator beeinflusst, formt, verändert sie offenkundig zudem die Systeme nachhaltig.

Vieles spricht dafür, dass die interdisziplinäre Entwicklung der Wissenschaft – insbesondere der Natur- und Technikwissenschaften – zu einer Wissenschaft von der Zeit führt, deren eigene Komplexität alle Strukturebenen überdeckt, einfache Bewegungen ebenso wie Evolutionen charakterisiert. In dem sich abzeichnenden zweikomponentigen dialektischen *Zeitkonzept* sind Raum, Zeit und Materie verbunden. Als Maß der Dauer und Kriterium der Aufeinanderfolge fungiert in diesem Zeitverständnis die *reversible* (ungerichtete, symmetrische, homogene) *externe Zeit* – die Kommunikationszeit, die Raum-Zeit. Über das dynamische Systemverhalten aber entscheidet die *irreversible* (gerichtete, asymmetrische) *interne Zeit* – die Eigenzeit, die ‚innere Uhr‘, der Zeitpfeil.

Das Phänomen der Irreversibilität, der Invarianz realer Prozesse gegenüber der Zeitumkehr, ist eine fundamentale Eigenschaft dieser Prozesse selbst oder – noch tiefer gehend analysiert – der ihrem Verlauf zugrunde liegenden Zeit und damit ein universeller Wesenszug jeder natürlichen Veränderung in der Zeit (als Parameter) und mit der Zeit (als Operator). Den Ansprüchen forminvarianter Naturgesetze genügt die externe Zeitkomponente. Die Gerichtetheit realer Prozesse bildet sich in keiner – noch so spezialisierten – Aussage des Energieprinzips, wie den Bernoulligleichungen, dem Hessschen Satz, dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik, ..., ab. Dazu bedurfte und bedarf es heute mehr denn je des komplementären *Entropieprinzips* in einer verifizierten Form. Auch das die erörterten Sachverhalte aufhebende Entropieprinzip ist ein aus wesentlichen Eigenschaften des objektiv Realen abgeleiteter, Gesetzmäßiges weiter abstrahierender, *allgemeiner Grundsatz*, der sowohl der theoretischen Arbeit als auch dem praktischen Handeln als Richtschnur dient.

Drei markante Zitate sollen zunächst die *phänomenologische Universalität* des Entropieprinzips skizzieren:

- „Das Entropieprinzip, der 2. Hauptsatz, ist „ein *allgemeines Naturgesetz*, für alle bekannten physikalischen und chemischen Prozesse gültig.“ (Max Planck [7]).
- „Der *ökonomische Prozess* ist in all seinen materiellen Bestandteilen entropisch.“ Der 2. Hauptsatz „erweist sich als ökonomischstes aller Naturgesetze.“ (Nicholas Georgescu-Roegen [8]).
- „Der *allgemeine Lebenskampf* ... ist ein Kampf um die Entropie.“ (Ludwig Boltzmann).

Hinsichtlich des *phänomenologischen Wirkprinzips* fällt auf: Die Natur und alles auf ihren Gesetzen Basierende hat eine ‚erfahrbare Vorliebe‘ für bestimmte Endzustände, die sie auf natürliche Weise – in gerichteten Prozessen dem Zeitpfeil folgend – erreichen kann und spontan anstrebt. „Der Prozess der Wärmeleitung lässt sich auf keinerlei Weise rückgängig machen. Einen Prozess, der sich auf keinerlei Weise vollständig rückgängig machen lässt, nannte ich ‚natürlich‘, heute heißt er ‚irreversibel‘“, schreibt Max Planck in seiner ‚Wissenschaftlichen Selbstbiografie‘ [9]. „Da die Entscheidung darüber, ob ein Prozess reversibel oder irreversibel ist, nur von der Beschaffenheit des Anfangszustandes und des Endzustandes abhängt, nicht aber von der Art seines Verlaufes, so ist bei einem irreversiblen Prozess der Endzustand in einem gewissen Sinne vor dem Anfangszustand ausgezeichnet, die Natur besitzt sozusagen eine größere ‚Vorliebe‘ für ihn. Als ein Maß für die Größe dieser Vorliebe ergab sich mir die Clausiussche Entropie und als Sinn des zweiten Hauptsatzes das Gesetz, dass bei jedem Naturvorgang die Summe der Entropien aller an dem Vorgang beteiligter Körper zunimmt.“ [10]

Diese Entropieerzeugung natürlicher (irreversibler) Prozesse – die eine ‚Kernaussage‘ des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik bildet – vermindert gesetzmäßig insgesamt die Verfügbarkeit, die Umwandelbarkeit der am Prozess beteiligten Energien: der *Energieanteile* und *Energieformen*. Das energetische Äquivalent bleibt, den Gleichungen (2.1) bis (2.3) gerecht werdend, als nicht frei transformable Energie erhalten – so wie es der 1. Hauptsatz fordert. Da infolge irreversibler Prozesse ‚hochwertige‘ Energie, Arbeitsfähigkeit (bzw. direkt die ‚geordnete‘ Energieform Arbeit) abgewertet, mengengleich in die ‚ungeordnete‘ thermische Energie überführt wird, spricht der 2. Hauptsatz auch von der Entwertung (Degradation) oder der Zerstreuung (Dissipation) der Energie. Die Entropieerzeugung (bzw. im Zeitbezug die Entropieproduktion) und die Energiedissipation sind proportional.

## 5.2 Die Clausius-Entropie

Die *indikative metrische Entropie*  $S$  (wie wir sie bezeichnen können) geht auf Rudolf Clausius zurück. 1865 schrieb er: „so schlage ich vor, die Größe  $S$  nach dem griechischen Worte  $\epsilon\eta\tau\rho\pi\eta$  die Verwandlung, die Entropie des Körpers zu nennen.“ [10] Der Name dieser, für die Wissenschaft wichtigen Größe wurde von Clausius bewusst dem Altgriechischem entlehnt, um ihn in allen neuen Sprachen unverändert anwenden zu können. Deshalb sollte man auch den Begriff *entropiein* weder decodieren, noch mystifizieren, sondern einfach als *terminus technicus* akzeptieren.

Die Entropie wurde auf der Grundlage der erörterten empirischen Befunde aus dem klassischen Gegenstandsbereich der Thermodynamik als Zustandsgröße konstruiert. Die Entropie selbst ist also keine Entdeckung, sondern eine zweckdienliche Erfindung, ein finales Modell. Das Anliegen, der Zweck der *Entropiekonstruktion*, bestand allein in der adäquaten thermodynamischen Darstellung des Beobachteten. Dazu war eine bilanzierfähige Zustandsgröße – eben die Entropie – zu schaffen, begrifflich festzulegen und zugleich widerspruchsfrei in das bis dahin aufgeführte, noch schwach mathematisierte Theoriegebäude der Thermodynamik einzuordnen. Diese Schöpfung der Theorie musste den formalen Bedingungen der Zustandsgrößen und der Konsistenz genügen. Die Zustandsgröße Entropie sollte zwei Grundfunktionen erfüllen: die eines *Wertmaßes* – des Quantums einer bestimmten Qualität (des Wandlungspotentials) – und die eines *Prozessindikators*. Zu kennzeichnen war der Wert unterschiedlicher Energieanteile (wie  $U$ ,  $H$ ,  $E_{\text{kin}}$ ) und unterschiedlicher Energieformen (wie Arbeiten  $dW$ , Wärmemengen  $dQ$  bei verschiedenen Temperaturen, stoffgebundener transientser Energien  $h_k d_e m_k$ ) – ihre Verfügbarkeit, ihr Wandlungswert. Zu indizieren und zu bewerten waren Modalitäten von Prozessen: ihr reversibler, qua-

sistatischer und irreversibler *Charakter*, ihre *Richtung* und die *Intensität/Geschwindigkeit* der Änderungen in Raum und Zeit. Demzufolge gehorcht auch die allen Gesetzen und Konventionen des Bilanzierens unterliegende Entropie, Bilanzgleichungen vom Prototyp (4.1).

Die hinsichtlich der räumlichen Extension, des Volumens, lokalen ( $dV$ ,  $dV \rightarrow 0$ ) oder globalen ( $V$ ) und hinsichtlich der zeitlichen Extension differenziellen ( $dt$ ) oder integralen ( $t$ ) *Zeitbereichsbilanzen* – bzw. für Zeitpunkte  $dt \rightarrow 0$ , die *Strombilanzen* der Entropie erfassen die wegabhängigen Entropieerzeugungen (bzw. für  $dt \rightarrow 0$  Entropieproduktionen) und die Entropieimporte (bzw. für  $dt \rightarrow 0$  Entropieströme) als Änderungsursachen für die räumlich und zeitlich zweckgerecht eingegrenzten, realen oder virtuellen Systeme.

Die Entropiebilanz für einen differenziellen Zeitbereich  $dt$  – demzufolge für differenzielle Änderungen des Inhaltes infolge infinitesimaler Mengen interner und externer Änderungsursachen – lautet

$$dS = \dot{d}_e S + \dot{d}_i S. \quad (5.2)$$

Per definitionem ist die Quantität der Entropieerzeugung  $\dot{d}_i S \geq 0$  (5.3), der Grad der Irreversibilität, für alle irreversiblen Prozesse positiv. Im theoretischen Grenzfall der (unendlich langsam, also real nicht ablaufenden – demzufolge fiktiven) reversiblen Prozesse nimmt sie vereinbarungsgemäß den Wert Null an.

Die Prozessgröße  $\dot{d}_i S$  bilanziert systeminterne Ursachen der Entropieänderung, irreversible Prozesse: dissipative Effekte und Ausgleichsprozesse sowie den unter bestimmten Systembedingungen wirkenden zweiten, den konstruktiven Aspekt der Irreversibilität, die *aktive und passive* Strukturbildung, insgesamt die additiven realen internen (i) Prozesse. Im Gegensatz dazu haben die prinzipiell über Wärme- und Stofftransporte ( $\dot{d}Q \neq 0$ ,  $\dot{d}_e m_k \neq 0$ ) – also über äußere Interaktionen, Einwirkungen und Auswirkungen mit charakteristischen Mechanismen an freien und/oder permeablen Grenzflächen, externen Prozessgrößen (e) – realisierbaren, Entropieimporte und -exporte zur Folge, dass  $-\infty < \dot{d}_e S < \infty$  (5.4) sein kann. Im Grenzfall der thermischen Isolation, d.h.  $\dot{d}Q = 0$  und  $\dot{d}_e m_k = 0$ , der Adiabasie, resultiert  $\dot{d}_e S = 0$  aus

$$\dot{d}_e S = \frac{dQ}{T} + \sum s_k \dot{d}_e m_k. \quad (5.5)$$

Einer Erläuterung bedarf die durchgängig verwendete Symbolik. Im Unterschied zum totalen Differenzial  $d$ , das bekanntlich infinitesimale Änderungen der wesensgemäß wegunabhängigen Zustandsgrößen angibt, repräsentiert das, statt des Variationsoperators  $\delta$  genutzte, verkleinernde Diminutiv  $\dot{d}$  infinitesimale Mengen der wesensgemäß wegabhängigen Prozessgrößen. Die Integration der Prozessgrößen vom Zustand 1 nach 2 führt demzufolge zu endlichen Mengen, wie  $Q_{12}$ ,  $W_{12}$ , die Integration der Zustandsgrößen  $Z$  hingegen generell zu endlichen Änderungen  $\Delta Z = Z_2 - Z_1$ .

### 5.3 Die Boltzmann/Planck-Entropie

Auch die *statistische Entropie* entbehrt des Sensationellen, sie vermittelt jedoch wertvolle und das Verständnis fördernde Einsichten, anschauliche Interpretationsmöglichkeiten der resultierenden mathematischen Strukturen und Folgerungen.

Max Planck betrieb, so sein Bekenntnis, Jahrzehnte lang „tief durchdrungen von der Bedeutung dieser Aufgabe das Studium der *Entropie*, die ich neben der Energie als die *wichtigste Eigenschaft* eines physikalischen Gebildes betrachtete“, und er setzt fort: „Da ihr Maximum den Gleichgewichtszustand bezeichnet, so ergaben sich aus der Kenntnis der Entropie alle Gesetze des physikalischen und chemischen Gleichgewichts.“ [12]

Überzeugt von der fundamentalen Bedeutung der Entropie versuchte Max Planck, dessen Fachkollegen diese Fragestellung nicht sehr intensiv bearbeiteten oder gar ignorierten, die Strahlungsintensität im Normalspektrum nicht – wie andere hervorragende Physiker seiner Zeit – in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen. Ebenfalls nach Selbstzeugnissen vermutete er den tieferen Zusammenhang vielmehr in der Abhängigkeit der Entropie des Oszillators von seiner Energie. Er legte die neue Strahlungsformel in der Sitzung der Berliner Physikalischen Gesellschaft am 19.10.1900 vor und empfahl sie zur Prüfung. „Aber selbst wenn man ihre absolut genaue Gültigkeit voraussetzt, würde die Strahlungsformel lediglich in der Bedeutung eines glücklich erratenen Gesetzes doch nur eine formale Bedeutung besitzen. Darum war ich von dem Tage ihrer Aufstellung an mit der Aufgabe beschäftigt, ihr einen wirklichen physikalischen Sinn zu verleihen, und diese Frage führte mich von selbst auf die Betrachtung des Zusammenhanges zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit, also auf Boltzmannsche Gedankengänge.

Da die Entropie  $S$  eine additive, die Wahrscheinlichkeit  $W$  aber eine multiplikative Größe ist, so setzte ich einfach  $S = k \cdot \log W$ , wo  $k$  eine universelle Konstante bezeichnet, und untersuchte nun die Frage, ob der Ausdruck von  $W$ , der sich ergibt, falls man für die Entropie  $S$  den dem gefundenen Strahlungsgesetz entsprechenden Wert einsetzt, sich, als eine Wahrscheinlichkeit deuten lässt. Als Resultat dieser Untersuchung stellte sich heraus, dass dies in der Tat möglich ist und das dabei  $k$  die sogenannte absolute Gaskonstante vorstellt, aber nicht bezogen auf Grammoleküle oder Mole, sondern auf die wirklichen Moleküle.“ [13] Diese Untersuchungen begründeten mit der Einführung endlicher Energiequanten für den Oszillator die Quantentheorie.

Die *Boltzmann/Planck-Entropie*  $S_{BP}$  besitzt, gleich der konstruierten Zustandsfunktion metrische Entropie  $S$  eines Systems aus Teilsystemen, die fundamentale Eigenschaft der Additivität und korreliert mit der Strukturiertheit, mit dem Ordnungsgrad des Systems unter den gegebenen thermodynamischen Bedingungen: z.B.  $m_k, V, T, \Rightarrow U(V, T, m_k) \Rightarrow S(U, V, m_k)$ .

Nicht zuletzt im Interesse des Verständnisses für ein im Folgenden zu skizzierendes, revidiertes Entropiekonzept sei hier ausdrücklich hervorgehoben, dass auch die statistische Entropie  $S_{BP}$  – wie von Max Planck anschaulich geschildert – in das Theoriegebäude der Thermodynamik ‚eingepasst‘ wurde. Dabei ist zu beachten, dass schon ursprünglich gemeinsam mit der Entropie auch die absolute Temperatur  $T$  eingeführt wurde.  $T$  generiert nämlich als Eulerscher Multiplikator die Zustandsgröße  $S$ . Leider hatte William Thomson – später Lord Kelvin – der thermodynamischen Temperatur vorab den Rang einer Grundgröße zugeordnet. So entstand eine maßtheoretisch *vierdimensionale*, eigentlich überdimensionierte Thermodynamik. 1901 stellte Max Planck pointiert fest: „Würde man die Temperatur eines Gases direkt gleich der mittleren Energie eines Atoms setzen, so wäre  $k = 2/3$ .“ [14] – lediglich ein Zahlenwert.

#### 5.4 Dimensionslose Entropien

Zur weiteren Analyse und Verallgemeinerung der Entropie sowie deren Nutzung für eine umfassendere physikalische Ressourcentheorie sollen die folgenden Explikationen beitragen.

Über die physikalisch exakt begründbare metrologische Revision der klassischen thermodynamischen Entropie mit der Größengleichung (5.6)

$$\theta = k \cdot T = RT = \bar{T} \quad \text{mit} \quad [\theta] = [\bar{T}] = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

lässt sich eine maßtheoretisch *dreidimensionale* Thermodynamik aufbauen, in der die Temperatur – ihrer wahren Natur entsprechend – eine molare Energie repräsentiert und demzufolge im charakteristischen Produkt aus revidierter Temperatur und revidierter Entropie (der gebundenen Energie) die dadurch anschaulichere *revidierte* Entropie

$$s_{\text{rd}} := \frac{S}{k} \quad (5.7) \quad \text{zur Zählgröße } [s_{\text{rd}}] = \text{Stck.}, \text{ z. B. mol, bzw.}$$

$$s^+ := \frac{\bar{S}}{R} \quad (5.8) \quad \text{zur dimensionslosen Größe } [s^+] = 1 \text{ mutiert.}$$

Die in den Natur- und Technikwissenschaften in mancher Gleichung irrlichternden, überdies als Naturkonstanten apostrophierten metrologischen Korrektive  $k$  und  $R$  werden dann in diesen Zusammenhängen verzichtbar.

Noch genereller kann eine struktur- und prozesswissenschaftlich ausgezeichnete dimensionslose Entropie  $S^\#$ , als Maß für exponentiell verteilte dimensionslose Eigenschaften  $f$  (vgl. G. Naue/G. Bärwolff 1992 [15]) der Wahrscheinlichkeitsdichte  $f_s(S^\#) = \lambda e^{-\lambda S^\#}$  (5.9) definiert werden. Für den, eine wissenschaftssystematische Interpretation nicht prinzipiell einschränkenden Parameter  $\lambda = 1$  resultiert direkt die anschauliche, mit  $\frac{S_{\text{BP}}}{k} = \ln W$  (5.10) vergleichbare Entropie

$S^\# = -\ln f$  (5.11). Diese dimensionslose Entropie  $S^\#$  mit dem Wertebereich  $0 \leq S^\# < \infty$  ist für jede räumlich oder zeitlich exponentiell verteilte Eigenschaft  $f$  erklärt, die so normiert wird, dass  $0 < f \leq 1$  gilt.

Während  $W$ , die so genannte thermodynamische Wahrscheinlichkeit, die Zahl der verschiedenen Mikrozustände angibt, die einen vorgegebenen Makrozustand des Systems (z.B.  $U(V, T, m_k)$ ) realisieren, nimmt das dazu reziproke  $f$  als normierter Ordnungsparameter und somit Strukturparameter jene für Wirkungsgrade typischen Größenordnungen  $0 < f \leq 1$  an. Eine mit Beispielen belegte ausführlichere Darstellung enthält L.-G. Fleischer 2008 [16].

## 5.5 Die Einheit in der Entropie-Vielfalt, Tendenzen der Verallgemeinerung

Der Thermodynamik eigene, aus ihr entlehnte und verallgemeinerte Entropien korrespondierender Konzepte, haben sich, wie die fünf, bei Dominanz statistischer Explikate, vorgestellten Definitionsmöglichkeiten, prinzipiell als *Qualitätsgrößen*, *Prozessindikatoren* und *Struktur-/Ordnungsparameter* bewährt. Mit ihnen werden damit nicht nur die ursprünglichen historischen Grundfunktionen erfüllt, sondern Strukturen und Änderungen im Ordnungszustand, wie die Strukturdegradation und die Selbstorganisation, weit über das thermodynamische Ursprungsfeld hinausgehend, für die unterschiedlichsten räumlichen, zeitlichen und raumzeitlichen Systemveränderungen bewertet (vgl. L.-G. Fleischer 1994 [17]). Heute sind es hauptsächlich die Analogien zwischen Strukturiertheit, Wert (in der Bedeutung von Erkenntnis-, Erhaltungs-, Verwandlungs-,

Verwendungswert, ...) und Entropie, die die transdisziplinäre Adaption des klassischen thermodynamischen Begriffs für die verschiedensten Theorien und Praxisbereiche basieren und stimulieren.

Um Komplexitäten aller Art zu beschreiben, insbesondere zum Studium und zum Entwurf komplexer Strukturen, zur exakten Abbildung (Widerspiegelung) und Gestaltung (Konstruktion) komplizierter Strukturverhältnisse, ist erwiesenermaßen analoges, auch metaphorisches Denken unverzichtbar. Ohne Einheit können strukturelle und funktionelle Mannigfaltigkeiten nicht bzw. nicht ausreichend gedacht werden. So wie Günter Ropohl (vgl. G. Ropohl 2005 [18]) das für transdisziplinäre Paradigmen generell ausweist, tragen Entropiemodelle in besonderem Maße zum pragmatisch-synthetischen Erfassen von Verstehens- und Gestaltungszusammenhängen bei. Sie gehören zu den „mehrdimensionalen multiperspektivischen Verflechtungsmodellen“.

Als phänomenologisch verallgemeinerndes Zwischenresümee ist für die Triade aus Energie, Entropie und Exergie festzuhalten: *Das Prinzip der Vermehrung der Entropie*, das logisch mit den Prinzipien der Verminderung der Exergie (und – wegen des Energieerhaltungssatzes – mit dem der Vermehrung der Anergie) konform geht, *regiert gemeinsam mit dem Energieprinzip das Naturgeschehen* sowie alle darauf aufbauenden Prozesse. Diese Grundprinzipien bedingen und ergänzen einander.

Zum Verständnis des dialektischen Wechselspiels von Energie und Entropie als ‚competitors‘, deren ‚Rangordnung‘ und Wesen trägt eine treffende metaphorische Anmerkung Robert Emdens in der ‚Nature‘-Abhandlung aus dem Jahre 1938 über die Frage ‚Why do we have Heating?‘ bei: „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.“ [19] Bleiben wir in diesem Bilde, dann kämen dem *Exergieprinzip* die Funktionen des Generaldirektors mit Richtlinienkompetenz und Bilanzverantwortung zu.

Verallgemeinerungsfähige Einsichten vermittelt auch der Teil des Zitates, der direkt den Titel der Abhandlung aufnimmt: „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 aufrecht zu halten, braucht es nicht Energiezufuhr, sondern Entropieerniedrigung.“ [19] Heute wissen wir, dass alle gleichgewichtsfern existierenden Strukturen beliebiger Organisationshöhen (Komplexität) zu ihrem Erhalt und ihrer Evolution des Importes arbeitsfähiger Energie und des Exportes von Entropie bedürfen.

Offene Systeme ( $\dot{d}Q \neq 0$ ,  $\dot{d}_e n_k \neq 0$ ,  $dW \neq 0$ ) aller Organisationsebenen können sich ohne Widerspruch zum 2. Hauptsatz strukturieren und ihre Strukturen stabilisieren, wenn die realen  $n_k$ , d.h. Elementarteilchen, Atome, Moleküle, Zellen, ... oder abstrakte Quasiteilchen (wie Phononen, Quanten) des komplexen Systems sich zudem kohärent bewegen. Im natürlich und technologisch gleichermaßen ausgezeichneten zeitunabhängigen *stationären Zustand* (steady state), also im *Fließgleichgewicht* bzw. im ‚Betriebszustand‘, herrscht Stagnation – Beharren auf dem erreichten Niveau, Sichern der etablierten Strukturen und Zustände mit minimalem Aufwand – werden, we-

gen  $\frac{dS}{dt} = 0$  und  $\sigma := \frac{d_i S}{dt} = \text{Min}$  (5.12), die für Strukturen und Prozesse grundlegenden Energiedis-sipationen vom negativen Entropieimport (Negentropie) zeitgleich quantitativ kompensiert:

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} \quad (5.13).$$

## 6. Exergie(n) und das Exergieprinzip

### 6.1 Das Exergiekonzept

1953 schlug Zoran Rant das Kunstwort ‚Exergie‘ – als Attribut der Energie – im engeren Sinn für die *technische* Arbeitsfähigkeit offener Systeme oder Stoffströme vor. Wolfgang Fratzscher definiert deutlich weiter gefasst: „Exergie ist der unbeschränkt umwandelbare Teil der Energie, der aus einer beliebigen Energieform bei reversibler Wechselwirkung mit der Umgebung gewinnbar ist.“ [19] V. M. Brodjanski benennt zudem explicit das vollständige Gleichgewicht als Endzustand: „Exergy is the quantity of work which can be extracted by an external energy consumer during a reversible interaction between a system and its surroundings until complete equilibrium is reached.“ [21] (siehe in Gleichung (6.4) –  $dW_{\text{rev,E}}$ )

Verallgemeinert ist festzustellen: Die Exergie ( $\epsilon\xi$  -  $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$ ), der arbeitsfähige (freie, unbeschränkt wandelbare) Teil jeder Energieart – der Energieanteile und der Energieformen – sowie der Gesamtenergie bildet ein einheitliches und *qualitätsentscheidendes Energiemaß*. Dieses Arbeitspotenzial ist als qualitative Einheit der energetischen Vielfalt wesensgemäß eine fundamentale natur- und technikwissenschaftliche überdies mit ökonomischen Kategorien kombinierbare Größe. Sie repräsentiert die unter reversiblen Bedingungen beim *Potenzialausgleich* jeder der  $j$  intensiven Zustandsgrößen  $\Gamma_j - \Gamma_{j,u} = 0$  (dem Gleichgewicht mit der Umgebung) *maximal gewinnbare*, beim *Potenzialaufbau* jedoch *minimal aufzuwendende Arbeit*. Emergenzen resultieren einerseits aus der Synthese des Energie- und Entropieprinzips und andererseits aus der strukturellen und prozessualen Integration der Umgebung.

Die Analysen und Bewertungen betreffen mindestens pseudoduale Ganzheiten  $E = \{\Sigma, \Sigma_U\}$ , Systempaare, aus dem zu evaluierenden offenen *Kernsystem*  $\Sigma$  (das selbst aus wechselwirkenden hierarchischen Teilsystemen unterschiedlichster physikalischer und chemischer Substruktur bestehen kann) und dem gleichrangigen, mit ihm reversibel (quasistatisch) stofflich, energetisch sowie informationell interagierenden *Referenzsystem*  $\Sigma_U$  im thermodynamischen, u.U. im gehemmten Gleichgewicht. Als Referenzsysteme fungieren Reservoirs quasi unendlicher Extension bzw. Umgebungssysteme mit festliegenden (natürliche Umgebung) oder zweckmäßig festgelegten (Modellumgebung) intensiven Parametern  $\Gamma_{j,u} = \text{const}$ . Die Einschränkung  $j$  konstante Gleichgewichtsparameter  $\Gamma_{j,u}$  ist zu fordern, damit – wie schon bei der Konstruktion der Entropie praktiziert – Zustandsgrößen (wegen der zusätzlichen Forderung  $\Gamma_{j,u} = \text{const}$ . solche zweiter Art) resultieren. Nur Zustandsgrößen bilden totale Differenziale.

Mit der Erhöhung der Zahl strukturell/funktionell in der Ganzheit ‚Exergiekonzept‘ kombinierter, integrierter theoretischer und praktischer Systemelemente sowie deren Relationen wächst die Komplexität, werden Emergenzen generiert. Mit *Komplexität* charakterisieren wir die 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), dialektisch aber auch – wie bereits hinsichtlich der Referenzsysteme skizziert – neue gesetzmäßige Einschränkungen hervorbringen. „Emergence is a property of a system not contained in anyone of its parts; behaviour that not preprogrammed that arises from agent-environment interaction.” (vgl. R. Pfeiffer, Chr. Schreier 1999 [22]). Das interdisziplinäre, komplexe und emergente Exergiekonzept nutzt die Allgemeine Thermodynamik, die Mischphasenthermodynamik, die Thermodynamik irreversibler Prozesse, die statistische Mechanik, die Elektrochemie, die Informationstheorie, Synergetik, Ökonomie, ... , generiert die herausragende Zustandsgröße Exergie, expandiert mit der exergy of matter, exergy of (physical., chem., biot.) energy, exergy and information zu einer ‚theory of physical resources‘ (vgl. GöranWall 1985 [23]), enthält bemerkenswerte Entwicklungspotenziale.

Neben der Anschaulichkeit der Exergie als maximaler Arbeitsfähigkeit in Bezug auf eine natürlich vorhandene oder pragmatisch definierte Umgebung und des Exergieverlustes (der Anergiezunahme) als Verlust an (technischer) Arbeitsfähigkeit (exergy, availability, utility, l'energie utilisable, travail maximum, работоспособность) gelten für die exergetischen Betrachtungsweisen und Berechnungen einfache und übersichtliche Regeln, die die einheitliche Bewertung und Beurteilung unterschiedlichster energetischer Prozesse gestatten. Die Exergie ist eine mit ökonomischen Kategorien kombinierbare, fundamentale natur- und technikwissenschaftliche Größe. Die Exergieverluste führen zu Kosten, die insbesondere Wolfgang Fratzscher und seine Mitarbeiter für zahlreiche und verschiedenartige technisch-technologische Applikationen untersucht haben [19]. Die bestmögliche und effektivste Gestaltung der Technologien muss die fixen und die variablen Kosten mit einer einheitlichen Metrik erfassen. Das ermöglicht das Exergiekonzept. Variable Kosten sind näherungsweise linear und Festkosten hyperbolisch von den Exergieverlusten abhängig. Aus solchen Funktionen ist das jeweilige Optimum zu ermitteln.

Hinsichtlich der fundamentalen thermodynamischen Gesetze ist festzustellen: Der 1. und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik haben im Exergiebild einprägsame Formen:

- Bei jedem Prozess bleibt die Summe aus Exergie und Anergie aller beteiligten Energieanteile und Energieformen konstant (1. Hauptsatz).
- Bei jedem irreversiblen (natürlichen) Prozess wird Exergie verbraucht und Anergie im energetischen Äquivalent erzeugt. Im theoretischen Grenzfall des reversiblen Prozesses bleibt die Summe der Exergien aller beteiligten Energieanteile und Energieformen konstant (2. Hauptsatz).

Beide Formulierungen lassen sich also zwanglos und sinnvoll zu einem Axiom und Bilanzgleichungen – wie (3.1), (3.2), (4.1) – vereinen.

Das folgende Kapitel 6.2 vertieft und erweitert – mit relativ einfachen mathematischen Mitteln der Analysis – die bisher gewonnenen Erkenntnisse zur dialektischen Dreiheit von Energie, Entropie und Exergie sowie der Elemente dieser Triade. Wesensgemäß wird das Grundlegendste der persistenten Physik, die Thermodynamik, mit Differenzialgleichungen beschrieben. Erinnern wir uns hinsichtlich der Mathematisierung aus eigenem vielfachen Erleben an die mannigfaltig belegte Tatsache, die schon Henri Poincaré in dem Satz zusammenfasste: „Ohne die Sprache der Mathematik wäre uns der größte Teil des tieferen Zusammenhangs der Dinge für alle Zeiten unbekannt geblieben.“ [24]

## 6.2 Quantifizierte Potenziale der Arbeitsfähigkeit (Exergiepotenziale)

Zu jedem der im Charakter rein analytischen klassischen thermodynamischen Potenziale kann nach der vom amerikanischen Theoretiker Josiah Willard Gibbs entwickelten *Methode der Potenziale* ein exergetisches Pendant, ein Potenzial der Arbeitsfähigkeit ermittelt werden, so dass ein konjugiertes System von Exergiepotenzialen ( $Z^*$ :  $U^*$ ,  $H^*$ ...  $\Theta^*$ ) mit unterschiedlichen pragmatischem Nutzen entsteht. Von besonderem theoretischen Interesse ist – analog zur inneren Energie  $U$  – die Exergie der inneren Energie, die auch als motivity  $Mo$  bezeichnet wird. Der von William Thomson geprägte Begriff ‚motivity‘ entspricht einer „force of moving“, einer Bewegungsursache, einem Wirkungsvermögen.  $Mo$  kann aber sachgerecht auch von modified bzw. modifiziert, abgeleitet werden. Die praktisch exponierte und technisch-technologisch präferierte Exergie der Enthalpie, die einfach Exergie  $E$  (im engeren Sinn) genannt wird, besitzt alle von der Enthalpie  $H$  bekannten Anwendungsvorteile für offene Systeme sowie isobare und adiabatische Prozesse.

Etwas ausführlicher erläutert seien – stellvertretend für alle Potenziale – die Sachverhalte mit den Fundamentalgleichungen für die innere *Energie*  $U$  und die *Exergie* der inneren Energie ( $U^*$ ,  $Mo$ ). Diese charakteristischen Funktionen enthalten als Synthese des Energie- und Entropiesatzes alle Aussagen der Thermodynamik zu Gleichgewichtssystemen. Notwendige und hinreichende Bedingung für das Gleichgewicht ist die homogene Verteilung aller  $j$  charakteristischen intensiven Größen  $\Gamma_j$  bzw.  $\Gamma_j^*$ .

$$dU = TdS + \sum L_i dl_i + \sum \mu_k dm_k = \sum \Gamma_j dP_j \quad (6.1) \text{ (Energieformen)}$$

$$dU_{ges.} = dU + dE_{kin} = m(du + \vec{w}d\vec{w}) + u_{ges}dm = 0 \quad (6.2) \text{ (Energieanteile)}$$

$$dU^* = dMo = (T - T_U)dS - (p - p_U)dV + \sum (\mu_k - \mu_{k,U})dm_k = \sum \Gamma_j^* dP_j \quad (6.3) \text{ (Exergieformen)}$$

$$dMo = dU + p_U dV - T_U dS - \sum \mu_{k,U} dm_k = dU - dB_{(U)} = -dW_{rev,E} \quad (6.4)$$

bzw. für die differenzielle *Gesamtmotivity* der bewegten, offenen, reaktionsfähigen Systeme

$$dMo_{ges} = dU_{ges} - dB_{(U)} \quad (6.5)$$

$U$  enthält alle im System wirkenden Felder und stoffspezifischen Interaktionen;  $B_{(U)}$  ist die *Anergie* der inneren Energie:

$$dB_{(U)} = \sum \Gamma_{j,U} dP_j \Rightarrow B_{(U)} = T_U S - p_U V + \sum \mu_{k,U} m_k \quad (6.6)$$

Generell gelten Bilanzgleichungen der Grundform (3.1):

$$\text{arbeitsfähige (freie) Energie} = \text{Energie} - \text{nicht arbeitsfähige (gebundene) Energie} \quad (6.7)$$

Mit den normierten und komplementären Größen  $mo^+$ ,  $b^+$  folgt:

$$1 = \frac{\text{Exergie}}{\text{Energie}} + \frac{\text{Anergie}}{\text{Energie}} = mo^+ + b^+ \quad (6.8)$$

Die realen *qualitativen Energieklassen* werden von Werten dieser dimensionslosen Größen zwischen Null und Eins repräsentiert. Die Grenzfälle 0 und 1 sind eingeschlossen und – wie oben

diskutiert – tatsächlich existent. Mit Prozessgrößen resultiert bei Reversibilität die, wegen ihrer Anschaulichkeit hervorzuhebende, mit Hinweisen auf die diskrete reversible technische Arbeit sowie die partielle spezifische Exergie ergänzte *explizite Bilanzform*:

$$dM_o = \left( \frac{T - T_U}{T} \right) dQ_{\text{rev.}} + \underbrace{\left[ - (p - p_U) dV \right]}_{dW_{t,\text{rev.}}} + \underbrace{\Sigma \left[ h_k - h_{k,U} - T_U (s_k - s_{k,U}) \right]}_{e_k} d_e m_k \quad (6.9)$$

Die mit der Motivity allgemein formulierte implizite Bilanz für einen differentiellen Zeitbereich dt lautet

$$dM_o = \dot{d}_e M_o + \dot{d}_i M_o \quad (6.10)$$

$$d(\text{Exergie}) = \text{Exergiezufuhr} + \text{Exergieverlust.} \quad (6.11)$$

Jede reale dynamische Veränderung endlicher Systeme, welchen Strukturniveaus auch immer, ist prinzipiell (allerdings graduell differenziert) irreversibel. Irreversible Prozesse jeder Genesis bewirken – dem 2. Hauptsatz folgend – wegen der positiv definiten Entropieerzeugung bzw. der Entropieproduktion  $\sigma$

$$\dot{d}_i S > 0, \quad \sigma := \frac{d_i S}{dt} > 0, \quad (6.12)$$

einen Exergieverlust bzw. eine Exergieextermination

$$\dot{d}_i E < 0, \quad \varepsilon := \frac{d_i E}{dt} < 0, \quad \text{mit } \varepsilon = -T_U \sigma \quad (6.13)$$

Für die Exergieverluste, die nicht nur vermeidbare Verluste, sondern auch prozesstechnisch gesetzmäßige exergetische Aufwendungen erfassen, gilt die Gouy-Stodola-Gleichung

$$\dot{d}_i M_o = dW - dW_{\text{rev}} = -T_U \Sigma(\dot{d}_i S)_r = \dot{d}_i E \quad (6.14)$$

Die r Irreversibilitätsquellen in den dualen Ganzheiten  $\{\Sigma, \Sigma_U\}$  – das sind sowohl dissipative Effekte (einschließlich der Stoffwandlung) als auch reale Ausgleichsprozesse (vor allem molekulare Transportprozesse) – konstituieren den Exergieverlust. Das Referenzsystem  $\Sigma_U$  bleibt im thermodynamischen oder, wie z.B. die Geosphäre, im gehemmten Gleichgewicht. Zu beachten ist überdies, dass bei einer Mitteltemperatur  $T_m$  stattfindende chemische Reaktionen mit thermischen Energien einhergehen, die auf  $T_U$  überführbar sind, Exergien von Wärmemengen darstellen.

Hinsichtlich der außerordentlich wichtigen *Nichtgleichgewichtszustände* ist anzumerken, dass an die Stelle der Entropie im Gleichgewicht ( $S = S_{\text{Max}}$ ), im Nichtgleichgewicht ( $S < S_{\text{Max}}$ ) die *Entropieproduktion*  $\sigma$  bzw. die *Exergieextermination*  $\varepsilon$  tritt. Der Übergang in einen stationären Zustand unterliegt demgemäß in allen (auch biotischen) Systemen äußeren Einflüssen, eingepprägten thermodynamischen ‚Kräften‘  $X_i = \text{const.}$  sowie den daraus resultierenden, konjugierten und/oder gekoppelten Strömen (Flüssen)  $J_i$  mit der Grundbeziehung der linearen Thermodynamik irreversibler Prozesse  $\sigma = \Sigma X_i J_i$  (6.15). Irreversible Prozesse bewirken immer die Transformation Exergie  $\Rightarrow$  Anergie, d.h. eine energetisch äquivalente Zunahme der Anergie.

Die Indizes bedeuten: e – extern, i – intern, k – Komponente, t – technisch. Zudem stehen die  $P_j$  für die j generalisierten Quantitätsgrößen (state), räumliche 1-Punkt-Pergrößen,

$\Gamma_j = \left( \frac{\partial U}{\partial P_j} \right)_{P(l \neq j)}$  für die j generalisierten konjugierten Intensitätsgrößen (rate), die Zustandsgleichungen der Form  $\Gamma_j = \Gamma_j(P_1, \dots, P_j)$  gehorchen,

$L_i$  für die i generalisierten Arbeitskoeffizienten bzw.  $l_i$  für die i Arbeitskoordinaten,

$\Gamma_j^* = \left( \frac{\partial Mo}{\partial P_j} \right)_{P(l \neq j)} = \Gamma_j - \Gamma_{j,U}$  für die j generalisierten konjugierten ‚Triebkräfte‘,

$\Gamma_j^* = \Gamma_j^*(P_1, \dots, P_j)$  mit den Bedingungen  $\Gamma_{j,U} = \text{const.}$ ,  $\frac{\partial \Gamma_{j,U}}{\partial t} = 0$  und  $\frac{\partial \Gamma_{j,U}}{\partial x_i} = \text{grad} \Gamma_{j,U} = 0$ ,

für jeden der Gleichgewichtsparameter  $\Gamma_{j,U}$  (die deshalb u.U. als Mittelwerte, beispielsweise für ideale Gasgemische nach Dalton  $p_U = \sum p_{k,U}$  oder, wie häufig bei Temperaturen, als Zeitmittel einzusetzen sind).

Zu den Gleichgewichtsparametern gehören der Gesamtdruck  $p_U$  bzw. die generalisierten Arbeitskoeffizienten  $L_{i,U}$  die Umgebungstemperatur  $T_U$  und für Mehrkomponentensysteme k voneinander abhängige chemische Gleichgewichtspotenziale  $\mu_{k,U}$ . Diese Modellierung impliziert positive Exergien der reinen Stoffkomponenten k unter Umgebungsbedingungen. (siehe molare Exergien reiner Stoffkomponenten der in Tabelle 1 gegebenen Übersicht zum System der Exergiepotenziale). Überdies existiert mit der generalisierten Gibbs-Duhem-Gleichung

$$\sum P_j d\Gamma_j = 0 = \sum P_j d\Gamma_j^* \tag{6.15}$$

eine zusätzliche gesetzmäßige Relation zwischen den intensiven Zustandsgrößen  $\Gamma_j$ .

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

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

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

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

$$\mu_k = h_k - T s_k$$

molare Exergie reiner Stoffkomponenten

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

Tab. 1: System der Exergiepotenziale von Mehrkomponentensystemen (nach Integration mit dem Euler’schen Theorem)

Die mit dem Eulerschen Theorem integrierten, ursprünglich differenziellen Energie- und Exergiegleichungen führen zu Euler-Gleichungen: Die Gesamtenergie (-exergie) lässt sich mit den thermodynamischen Funktionen<sup>1)</sup> der Tabelle 2 – abhängig von den Zustandsgrößen des Systems – als Summe schreiben. Die j Glieder der generalisierten Euler-Gleichung repräsentieren Energie- und Exergieformen, deren Existenz in beiden Fällen – wie von Max Planck apostrophiert – auf rein mathematischem Weg folgt.

$$U = \sum \Gamma_j P_j = TS + \sum L_i l_i + \sum \mu_k m_k \quad (6.16)$$

und

$$Mo = \sum \Gamma_j^* P_j = (T - T_U)S + \sum (L_i - L_{i,U})l_i + \sum (\mu_k - \mu_{k,U}) m_k \quad (6.17)$$

Der zweite Gleichungsteil der Beziehungen für die Potentiale U (6.16) und Mo (6.17) verdeutlicht die physikalische Natur der Terme, der additiven Produkte aus konjugierten intensiven und extensiven Zustandsgrößen aller auftretenden Energiearten.

	System $\Sigma$	Systempaar (Ganzheit) $E = \{\Sigma, \Sigma_U\}$
Thermodynamische Funktion <sup>1)</sup>	$U = \sum \Gamma_j P_j$	$Mo = \sum \Gamma_j^* P_j$
Intensitätsgröße	$\Gamma_j := \left( \frac{\partial U}{\partial P_j} \right)_{P(l \neq j)}$	$\Gamma_j^* := \left( \frac{\partial Mo}{\partial P_j} \right)_{P(l \neq j)}$
Intensitätsgröße für $V, (l_i), m_k = \text{const.}$	$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_k} = \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \right)_{\bar{v}, n_k}$	$T - T_U = \left( \frac{\partial Mo}{\partial S} \right)_{V, m_k}$
metrologisch revidierte Intensitätsgröße für $\bar{v}, (\bar{l}_i), n_k = \text{const.}$	$\bar{T} = \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial s^+} \right)_{\bar{v}, n_k}$	$\bar{T} - \bar{T}_U = \left( \frac{\partial \bar{m}o}{\partial s^+} \right)_{\bar{v}, n_k}$

Tab. 2: Fundamentale Energie- und Exergiefunktionen

Aus den fundamentalen Energie- und Exergiefunktionen resultiert das bereits angesprochene System von Exergiepotenzialen ( $Z^*$ :  $U^*, H^* \dots \Theta^*$ ). In Tabelle 1 ist es für Mehrkomponentensysteme ohne zusätzliche Arbeitskoordinaten und -koeffizienten, aber mit Zusatzinformationen zu den partiellen Größen  $e_k, \mu_k$  und zur molaren Exergie reiner Komponenten dargestellt, die für chemische Reaktionen relevant sind.

Das gelegentlich angeführte Argument, Exergien seien unnötig, weil die freie Energie F und die freie Enthalpie G als arbeitsfähige (freie) Energien deren Funktionen bereits wahrnehmen könnten, übersieht (außer den damit negierten, qualitätsprägenden charakteristischen Umge-

bungseinflüssen) die mit dem Gebrauch der Potenziale  $F$  und  $G$  verbundenen, erheblichen prozessrelevanten Einschränkungen – die der Konstanz der natürlichen Variablen  $T$  und  $I_i$  bzw.  $T$  und  $L_i$ . Diese Forderungen entfallen für exergetische Potenziale; mit ihnen kann die Überführung eines beliebigen Anfangszustandes in den Gleichgewichtszustand erfasst werden.

## 7. Vorteile des Exergiekonzeptes

Es gibt zwar nur einen Typ entropischer Gesetzmäßigkeiten, aber deutlich verschiedene reale oder modellierte Wirkungsbedingungen, die deren Erscheinungsformen differenzieren und deren Anwendbarkeit determinieren. Bei jeder Analyse und Interpretation von Phänomenen sind Vorerfahrungen, Konventionen und Erwartungen verwoben; sie sind theoriengeleitet. Die pragmatische Entscheidung für Entropie- oder Exergiebilanzen hängt von der jeweiligen Problemstruktur und den speziellen Analysezielen ab.

Die wesentlichen Vorzüge des Exergiekonzeptes bestehen in der wissenschaftlich begründeten, einheitlichen und anschaulichen Bewertung der *Qualität* aller Energien – ihrer Arbeitsfähigkeit – auf der Basis einer Synthese des naturgesetzlichen Energie- und Entropieprinzips in *Exergiepotenzialen* unter Berücksichtigung der realen oder pragmatisch fixierten Umgebung. Neben dem bemerkenswerten Erkenntnisgewinn und der Möglichkeit, eine vereinheitlichte Theorie physikalischer Ressourcen zu gestalten, resultieren daraus Chancen zur wissenschaftlich begründeten Verbindung mit ökonomischen Kategorien. Zur bestmöglichen und effektivsten Gestaltung der Technologien müssen – mit der einheitlichen Metrik des Exergiekonzeptes über die Exergieverluste – die fixen und die variablen Kosten erfasst werden. Bei der Beurteilung der Kinetik von Prozessen kann der eingeführte Begriff ‚Exergieverlust‘ ebenso missverständlich sein, wie die verabsolutierte Maxime ‚Kampf den Irreversibilitäten‘.

Da jede Prozessgeschwindigkeit gesetzmäßig vom Exergieverlust abhängt, bedarf es im Interesse der optimalen Verfahrensgestaltung und Prozessführung bestimmter alternativloser exergetischer Aufwendungen, eines *Exergieverbrauchs*. Wegen der hohen Komplexität energie- und stoffwirtschaftlicher Prozesse sowie Verfahren sind für deren exergetische Analysen und Optimierung hierarchisch gegliederte Systeme als (gegebenenfalls verschachtelte) Teile und Ganzes zu bilanzieren. Dafür existieren erprobte Algorithmen und zweckmäßige Wirkungsgraddefinitionen. Joachim Ahrendts formuliert einen diesbezüglichen generellen Anspruch der Exergetik: „Es war das erklärte Ziel der exergetischen Methode, der Willkür von Wirkungsgraddefinitionen auf der Grundlage von Vergleichsprozessen ein Ende zu machen. Der Maßstab des billigen Ermessens bei der Zurechnung von Verlusten sollte einem Naturgesetz Platz machen.“ [25]

Erreicht wurde dieses Ziel mit dem Übergang der *Energetik* von der ‚Methode der Kreisprozesse‘ zur adaptierten Methode der thermodynamischen Potenziale, die Willard Gibbs (in dieser Hinsicht Max Planck übertreffend) eingeführt und konsequent genutzt hat. Mit dem Exergiekonzept vollzog sich der gewollte Paradigmenwechsel zur eingangs charakterisierten *Exergetik*. Der von Wilhelm Ostwald als Maxime philosophischer Dimension propagierte energetische Imperativ: „Vergeude keine Energie, verwerte sie“, ist als Anforderungsstrategie, Bewertungskriterium und Zielfunktion heute auf die Forderung und Verpflichtung zu zentrieren: „*Optimiere den Exergieverlust*“, den, im diskutierten Sinn, Verlust am qualitativ höchst Wertigen: der Arbeit und Arbeitsfähigkeit.

## Literatur

- [1] G. Flach: „Physikalische Grundlagen des Energieproblems“, LIFIS ONLINE [30.06.08], [www.leibniz-institut.de/cms/pdf\\_pub/flach\\_30\\_06\\_08](http://www.leibniz-institut.de/cms/pdf_pub/flach_30_06_08)
- [2] Voltaire (Francois-Marie Arouet) In: Szücs, E.: „Dialoge über technische Prozesse“. Leipzig 1976, S. 34
- [3] N. Georgescu-Roegen: „The Entropy Law and the Economic Process in Retrospect.“ In: Schriftenreihe des IÖW, Berlin 1987, H. 5, S. 4
- [4] H. Helmholtz: „Vorträge und Reden“, Braunschweig 1896
- [5] R. Mayer: „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel“, 1845, S.3; nachgedruckt in: P.Buck (Hrsg.): „R. Mayer: Die universelle Anwendung des Prinzips vom mechanischen Äquivalent der Wärme“, Hildesheim 1980
- [6] M. Planck: „Das Prinzip der Erhaltung der Energie“, Preisaufgabe, Göttingen 1885
- [7] M. Planck: „Über den 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“, Dissertation, München 1889
- [8] N. Georgescu-Roegen „The Entropy Law and the Economic Process in Retrospect“. In: Schriftenreihe des IÖW, Berlin 1987, H. 5, S. 10
- [9] M. Planck: „Wissenschaftliche Selbstbiografie“, 4. Auflage, Leipzig 1967, S. 10
- [10] M. Planck: ebenda, S. 10-11
- [11] R. Clausius: „Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der Mechanischen Wärmetheorie“ In: Annalen der Physik und Chemie, 1865, Bd. CXXV, S. 390
- [12] M. Planck: „Wissenschaftliche Selbstbiografie“, Leipzig 1967, S. 11/12
- [13] M. Planck: ebenda , S. 27-28.
- [14] M. Planck: „Physikalische Abhandlungen und Vorträge I“, Braunschweig 1958
- [15] G. Naue, G. Bärwolff: „Transportprozesse in Fluiden“, Leipzig 1992, S. 58 ff.
- [16] L.-G. Fleischer: „Verallgemeinertes technologisches Fachwissen und konkretisiertes Orientierungswissen im Stoffmodul der Materialtechnik“ In: Banse, G.; Reher, E.-O. (Hrsg.): „Allgemeine Technologie. Verallgemeinertes Fachwissen und konkretisiertes Orientierungswissen zur Technologie“, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, Bd. 99, Berlin 2008, S.41-70
- [17] L.-G. Fleischer: „Wert und Grenzen von Entropie- und Exergiekonzeptionen für ökonomische und ökologische Systeme.“, Karlsruhe 1994.
- [18] G. Ropohl: „Allgemeine Systemtheorie als transdisziplinäre Integrationsmethode“. In: Technikfolgenabschätzung. Theorie und Praxis, 2005, Nr. 2, S. 24-31
- [19] R. Emden: „Why Do We Have Heating?“ In: Nature 141/5, 1938, S. 908
- [20] W. Fratzscher; Brodjanski, V. M.; Michalek, K.: „Exergie: Theorie und Anwendungen“, Leipzig 1989
- [21] V. M. Brodjanski, Sorin, M. V., LeGoff, P.: „The Efficiency of Industrial Processes: Exergy Analysis and Optimization“, Amsterdam 1994
- [22] R. Pfeiffer, Chr. Schreier: „Understanding Intelligence“, Cambridge 1999, S.124
- [23] G. Wall: „Exergy – A Useful Concept“, Göteborg 1986
- [24] H. Poincaré, In: Szücs, E.: „Dialoge über technische Prozesse“, Leipzig 1976, S. 66
- [25] J. Ahrendts: „Die Exergie chemisch reaktionsfähiger Systeme“. In: VDI-Forschungshefte, Düsseldorf 1971, H. 579, S. 6

[21.10.08]

Anschrift des Autors:

Prof. Dr. Lutz-Günther Fleischer  
Paul-Junius-Str. 68  
D –10369 Berlin