

Entropie und Exergie: Zwei Größen zur Beschreibung von Irreversibilität und Energieentwertung

Udo Backhaus und H. Joachim Schlichting

(veröffentlicht in der Zeitschrift DER PHYSIKUNTERRICHT 18/3, 40 (1984))

Die in dem vorangegangenen Aufsatz (SCHLICHTING et al. 1984) zu einem qualitativen physikalischen Begriff gewordene Vorstellung von der Energieentwertung wird mit Hilfe der Additivitätsforderung zu einer quantitativen Größe verschärft, die die Irreversibilität von selbständigen Prozessen beschreibt. An Beispielen werden die Möglichkeiten zur Abschätzung und Messung dieser Größe gezeigt und der Zusammenhang mit der absoluten Temperatur abgeleitet. Die Energieentwertung kann sowohl auf den Entropie-, als auch auf den Exergiebegriff zurückgeführt werden. Ein Vergleich dieser beiden Größen zeigt, dass sich die Werte der Exergie besser als die der Entropie im Rahmen eines energetischen Wertkonzepts interpretieren lassen,

1 Einleitung

Die weitverbreitete Vorstellung vom Energieverbrauch, die es so schwierig macht, die Energie als Erhaltungsgröße zu vermitteln, beruht auf der Irreversibilität selbsttätiger Energieumwandlungsvorgänge: alle solchen Vorgänge laufen nicht von selbst in umgekehrter Richtung ab, obwohl das der Energieerhaltung nicht widerspräche. Ausgehend von dieser Erfahrung wurde im vorangegangenen Aufsatz (SCHLICHTING et al. 1984) die Vorstellung vom Verbrauch der Energie als Energieentwertung interpretiert. Diese Sprechweise wurde präzisiert durch Angabe eines Vergleichsverfahrens, mit dessen Hilfe es möglich ist, von zwei beliebigen Prozessen denjenigen herauszufinden, der mit der größeren Energieentwertung verbunden ist. Physikalisch gesehen wird dadurch die „Energieentwertung“ (bzw. allgemeiner die „Irreversibilität“) von Vorgängen (genauer: Zustandsänderungen) zu einem qualitativen oder komparativen Begriff (siehe z. B. STEGMÜLLER 1970), der es zwar ermöglicht, die Vorgänge nach dieser Eigenschaft zu ordnen, nicht aber, ihnen Zahlenwerte zuzuschreiben. Deshalb hatten alle Ergebnisse des vorangegangenen Aufsatzes nur qualitativen Charakter – auch dort, wo quantitative Aussagen nahezu liegen schienen, wie z. B. beim Zusammenhang zwischen der Größe des Energieumsatzes und der damit einhergehenden Entwertung.

Nun werden in der Physikausbildung qualitative („komparative“) und quantitative („metrische“) Begriffe in der Regel nicht klar getrennt. Es sollte hier jedoch deutlich gemacht werden, daß man auch ohne, in der Schule oft durch „Meßverfahren“ eingeführte, quantitative Begriffe zu weitreichenden Aussagen gelangen kann.

Um jedoch einen Bezug zu anderen Darstellungen und zu bekannten Größen wie Entropie und Exergie herzustellen, wird in diesem Aufsatz der Begriff der „Energieentwertung“ zu einer quantitativen physikalischen Größe verschärft. An Beispielen wird sodann gezeigt, wie man zu Abschätzungen und Meßwerten gelangen kann. Dabei ergeben sich quantitative Aussagen über den Zusammenhang mit der Größe des Energieumsatzes und der Temperatur.

Die mit einem Vorgang verbundene Energieentwertung hängt nur von den Anfangs- und Endzuständen der beteiligten Systeme ab. Durch diese Größe werden also Zustandspaare („Prozessen“) Zahlenwerte zugeordnet. Um zu einer Zustandsgröße zu gelangen, die den einzelnen Systemzuständen Zahlen zuordnet, ist ein weiterer Schritt erforderlich. Dabei zeigt sich, daß das hier vorgeschlagene Einführungsverfahren verschiedene Möglichkeiten eröffnet, von denen eine zum Entropie-, eine andere zum Exergiebegriff führt. Das Verhalten beider Größen bei einfachen Vorgängen wird verglichen und insbesondere untersucht, inwieweit es sich als „Wertänderung“ der beteiligten Systeme interpretieren läßt.

2 Additivität und einfache Folgerungen

Mit dem im vorhergehenden Aufsatz (SCHLICHTING et al. 1984) entwickelten Vergleichsverfahren ist es zwar möglich, von zwei selbsttätigen Prozessen denjenigen mit der größeren Energieentwertung anzugeben, man kann aber nicht entscheiden, um welchen Faktor sich beide Energieentwertungen unterscheiden. Dazu ist eine weitere Vereinbarung nötig, die nach den bisher entwickelten Gedankengängen so selbstverständlich erscheint, daß ihr konventioneller Charakter schwer zu erkennen ist. So liegt es z. B. sehr nahe,

- dem Verbrennen der doppelten Menge Kohle,
- der Abkühlung der dreifachen Menge Wasser auf Umgebungstemperatur oder
- dem Herunterfallen (und Liegenbleiben) von 20 gleichen Äpfeln

als Entwertung das entsprechende Vielfache der Energieentwertung des zugehörigen Einzelprozesses zuzuordnen, wenn er unter sonst gleichen Bedingungen abläuft.

Allgemeiner zeigt sich, daß mit der folgenden Vereinbarung keine Widersprüche zur Erfahrung auftreten:

Setzt sich ein Prozeß α aus zwei unabhängigen Teilprozessen β und γ zusammen,

$$\alpha = \beta \oplus \gamma,$$

so setzt sich die mit ihm verbundene Energieentwertung I (für Irreversibilität) additiv aus denen der Teilvorgänge zusammen:

$$I(\alpha) = I(\beta \oplus \gamma) = I(\beta) + I(\gamma) \quad (1)$$

Manche bisherige Sprechweise benutzte bereits implizit die erst hier geforderte Additivität. Insbesondere wurde das Verfahren zum Vergleich der Irreversibilitäten zweier Prozesse mit Hilfe der Additivität plausibel gemacht. Alle Ergebnisse des vorangegangenen Aufsatzes wurden dann jedoch allein mit Hilfe des Vergleichsverfahrens gewonnen, das auch ohne Additivität sinnvoll ist.

Schon bevor ein Verfahren entwickelt wird, mit dem es nun möglich ist, zu Meßwerten für die Energieentwertung zu gelangen, können weitreichende Folgerungen aus der Additivität gezogen werden:

- Läuft ein Prozeß mehrfach ab, d. h. durchlaufen mehrere ununterscheidbare Systeme denselben Prozeß, dann ist die mit dem Gesamtprozeß verbundene Energieentwertung das entsprechende Vielfache derjenigen des zugehörigen Einzelprozesses. Daraus ergibt sich z. B., daß unter sonst gleichen Bedingungen gilt:

– Für die Dissipation der beim Herunterfallen von Gewichtsstücken um eine bestimmte Strecke freiwerdenden mechanischen Energie gilt:

$$I_{Diss} \sim m \quad (2)$$

(m = Masse des herunterfallenden Körpers)

– Für den Übergang von Wärme von einem heißen auf einen kalten Körper gilt:

$$I_{Wl} \sim Q \quad (3)$$

(Q = umgesetzte Wärme)

– Für chemische Reaktionen gilt:

$$I_R \sim \Delta n \quad (4)$$

(Δn = umgesetzte Stoffmenge eines der beteiligten Stoffe)

- Diese Aussagen sind nicht richtig, wenn die Einzelprozesse unter verschiedenen Bedingungen, also z. B. bei unterschiedlicher Temperatur oder in unterschiedlich konzentrierten Lösungen ablaufen oder wenn sich durch den mehrfachen Ablauf die Bedingungen ändern, also z. B. andere Temperatur- oder Konzentrationsänderungen eintreten (siehe z. B. Gleichung (5)).
- Wird mechanische Energie zunächst bei hoher Temperatur ϑ_1 dissipiert (Prozeß α), dann kann sie in einem anschließenden Wärmeleitungsvorgang an einen kälteren Körper (Temperatur ϑ_2) abgegeben werden (Prozeß β). Dieselbe Zustandsänderung wäre eingetreten, wenn die Energie gleich bei der niedrigen Temperatur dissipiert worden wäre (Prozeß γ):

$$\gamma = \alpha \oplus \beta$$

Daraus folgt aber:

$$I(\gamma) = I(\alpha) + I(\beta)$$

Die mit einem Wärmeleitungsvorgang verbundene Energieentwertung I_{Wl} läßt sich also darstellen als Differenz zweier Entwertungen I_{Diss} , die mit Dissipationsvorgängen verbunden sind (ΔE = umgesetzte Energie).

$$I_{Wl}(\Delta E, \vartheta_1 \rightarrow \vartheta_2) = I_{Diss}(\Delta E, \vartheta_2) - I_{Diss}(\Delta E, \vartheta_1) \quad (5)$$

Setzt man die Irreversibilität der Wärmeleitung und damit $I_{Wl} > 0$ voraus, dann ergibt sich daraus:

Die mit der Dissipation mechanischer Energie verbundene Energieentwertung I_{Diss} ist umso größer, je niedriger die Temperatur ist, bei der sie stattfindet.

$$\vartheta_2 < \vartheta_1 \implies I_{Diss}(\Delta E, \vartheta_2) > I_{Diss}(\Delta E, \vartheta_1) \quad (6)$$

Mit Hilfe der Additivität kann man durch Auswertung bekannter alltäglicher oder technischer Vorgänge zu Abschätzungen für die auftretenden Energieentwertungen gelangen.

- Ein Wärmekraftwerk mit einer Kesseltemperatur von $520^\circ C$ und einer Kühlwassertemperatur von $25^\circ C$ hat einen Wirkungsgrad von ungefähr $\eta = 0,4$. Betrachtet man eine Wärmekraftmaschine als eine Vorrichtung, mit deren Hilfe ein Wärmeleitungsvorgang (hier zwischen $520^\circ C$ und $25^\circ C$) dazu veranlaßt wird, die Dissipation mechanischer Energie (hier: bei $25^\circ C$) rückgängig zu machen, dann folgt aus der Angabe des Wirkungsgrades

$$I_{Wl}(\Delta E, 520^\circ C \rightarrow 25^\circ C) > I_{Diss}(0,4 \cdot \Delta E, 25^\circ C) = 0,4 I_{Diss}(\Delta E, 25^\circ C)$$

Zusammen mit einem Ergebnis des vorangegangenen Aufsatzes (siehe S. 30) ist es damit gelungen, I_{Wl} nach oben und unten abzuschätzen: Die mit Wärmeleitung zwischen $520^\circ C$ und $25^\circ C$ verbundene Entwertung ist höchstens ebenso, mindestens aber 0,4-mal so groß wie die mit Dissipation bei $25^\circ C$ verbundene¹.

- Eine elektrische Wärmepumpe, die zwischen Grundwasser der Temperatur $10^\circ C$ und Heizkörpern der Temperatur $40^\circ C$ arbeitet, hat einen Wirkungsgrad von ungefähr $\eta = 3$. Analog zu den obigen Überlegungen ergibt sich daraus:

$$I_{Diss}(\Delta E, 10^\circ C) > I_{Wl}(3\Delta E, 40^\circ C \rightarrow 10^\circ C) = 3I_{Wl}(\Delta E, 40^\circ C \rightarrow 10^\circ C)$$

Das ist gegenüber der früher (a. a. 0.) gewonnenen Aussage eine erhebliche Verschärfung: Dissipation bei $10^\circ C$ ist nicht nur stärker, sondern mindestens dreimal so stark entwertend wie Wärmeleitung zwischen $40^\circ C$ und $10^\circ C$ ².

- Aus dem bekannten Ausgang von Wärmeleitungsexperimenten folgt z. B., daß bei Körpern gleicher Wärmekapazität der Temperatureausgleich zwischen $100^\circ C$ und $0^\circ C$ mindestens doppelt so entwertend ist wie der zwischen $75^\circ C$ und $25^\circ C$ (BACKHAUS et al.1981, S. 158).
- Im folgenden Aufsatz von JOB (JOB 1984) werden einige Möglichkeiten zur Abschätzung der mit chemischen Reaktionen verbundenen Energieentwertung (die dort allerdings mit „Antrieb“ bezeichnet wird) vorgestellt.

¹Berechnung der Entropieänderung ergibt:

$$\frac{\Delta S_{Wl}(520^\circ C \rightarrow 25^\circ C)}{\Delta S_{Diss}(25^\circ C)} \approx 0,6$$

²Berechnung ergibt:

$$\frac{\Delta S_{Diss}(10^\circ C)}{\Delta S_{Wl}(40^\circ C \rightarrow 10^\circ C)} \approx 10.$$

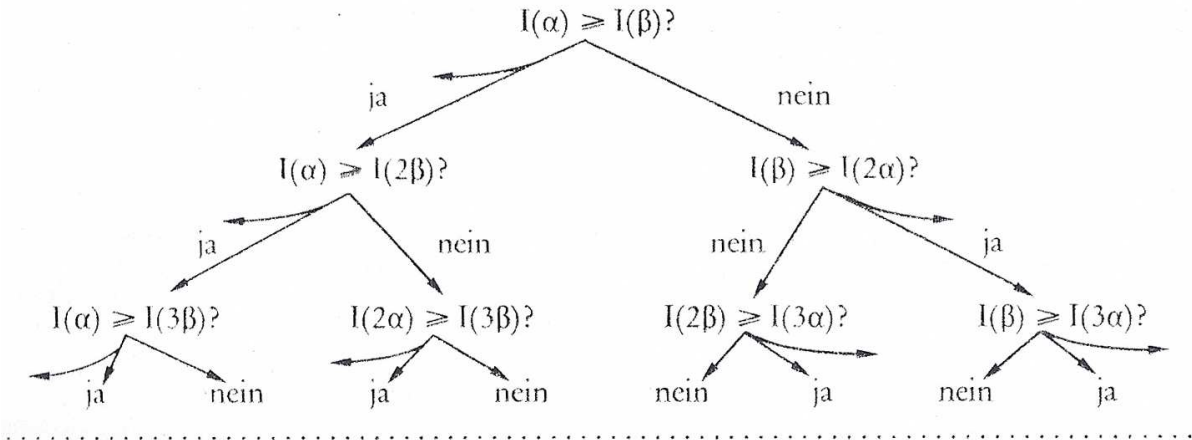


Abbildung 1: Meßverfahren zur Bestimmung des Verhältnisses $I(\alpha)/I(\beta)$ mit Hilfe der Additivitätsregel

3 Meßverfahren für die Energieentwertung

Mit Hilfe der Additivität ist es möglich, zwei beliebige Prozesse α und β hinsichtlich der mit ihnen verbundenen Energieentwertung im Prinzip beliebig genau quantitativ zu vergleichen. Das Verfahren wird durch das Schema in Abbildung 1 angedeutet:

Ist einmal das Ergebnis der experimentellen Untersuchung $I(\alpha) \geq I(\beta)$? positiv, so wird (und das soll durch die abzweigenden Pfeile angedeutet werden) vor dem Fortfahren im Diagramm überprüft, ob auch $I(\beta) \geq I(\alpha)$ gilt. Im Falle der Bestätigung hat man dann

$$I(n\alpha) = I(m\beta) \iff nI(\alpha) = mI(\beta) \iff \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} = \frac{m}{n}$$

Dieses Verfahren ist nicht auf die Messung von Energieentwertungen beschränkt, sondern kann in völlig analoger Weise bei der Einführung anderer extensiver Größen bzw. bei der Eichung entsprechender Meßgeräte angewendet werden (vgl. BACKHAUS 1981). So kann auf diese Weise die träge Masse eines Körpers durch eine Folge von ja-nein-Experimenten bestimmt werden (WEYL 1976, S. 177). Auch im Schulunterricht können Meßgeräte nach diesem Verfahren geeicht werden, z. B. Amperemeter (FEUERLEIN 1978, S. 19 f.) und Federkraftmesser. Die Einführung der Energieentwertung erweist sich damit als weitgehend analog zur Einführung anderer extensiver Grundgrößen. Sie vermeidet damit einen Nachteil aller traditionellen Einführungsprozeduren, die die Entropie als von allen anderen Größen grundsätzlich verschieden erscheinen lassen. Diesen Nachteil hat BORN bereits 1921 aufgezeigt,

Zur näheren Erläuterung wird das Verfahren im folgenden an zwei Beispielen konkretisiert.

3.1 Energieentwertung von Dissipationsvorgängen

Bei vielen Dissipationsvorgängen nimmt die mechanische (oder elektrische) Energie eines Systems zugunsten „der Umgebung“ (insbesondere der Umgebungsluft) ab, deren Wärmekapazität so groß ist, daß sie bei dem Vorgang trotz der Energiezunahme ihre Temperatur nicht ändert. (Solche Systeme werden in der Thermodynamik als „Wärmebäder“ oder „Wärmereservoir“ bezeichnet.) Insbesondere gehören alle Reibungsvorgänge und die Erzeugung Joulescher Wärme in

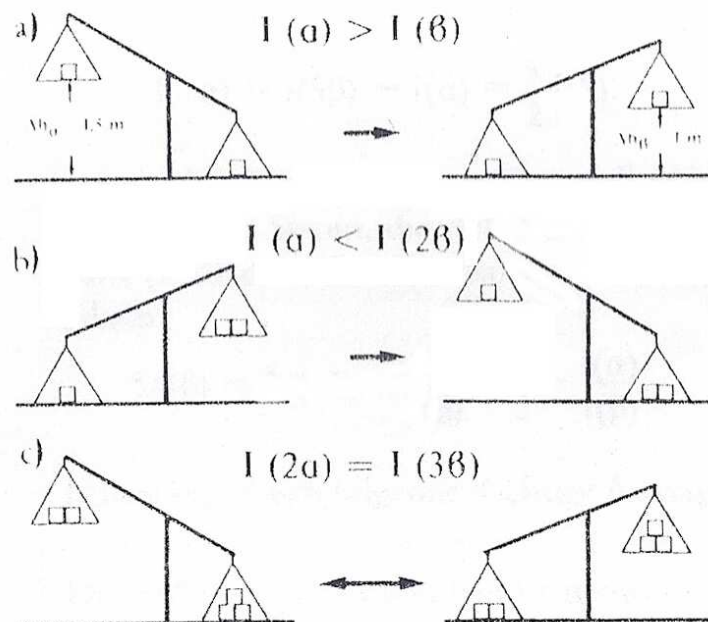


Abbildung 2: Vergleich der Energieentwertungen für zwei Prozesse der Art „Dissipation mechanischer Energie bei konstanter Temperatur“ ($\Delta h_\alpha = 1,5\text{ m}$, $\Delta h_\beta = 1\text{ m}$)

widerstandsbehafteten elektrischen Leitern zu dieser Klasse von Vorgängen.

Als typische Beispiele werden zwei Vorgänge der Art „Herunterfallen (und Liegenbleiben) eines Körpers“ (bzw. „Sinken eines Körpers in einem zähen Medium“) betrachtet, die sich nur in der durchfallenen Höhe unterscheiden. Entscheidendes Hilfsmittel beim Vergleich ist ein ungleicharmiger Hebel, mit dessen Hilfe man die beiden Prozesse veranlassen kann, sich gegenseitig zurückzuspulen (Abb. 2). Zum besseren Verständnis sei daran erinnert, daß man die Vorgänge in Abbildung 2 als Rückspulvorgänge auffassen kann, wenn man sich vorstellt, die beim Herunterfallen des einen Körpers frei werdende Energie werde an die Umgebung abgegeben, simultan dazu dieser jedoch teilweise wieder entzogen und zum Heben des anderen Körpers verwendet (vgl. Abschnitt 4 des vorangegangenen Aufsatzes).

- Mit Hilfe des Hebels kann man sich klarmachen, daß der Prozeß α (durchfallene Höhe $\Delta h_\alpha = 1,5\text{ m}$) den Prozeß β ($\Delta h_\beta = 1\text{ m}$) zurückspulen kann (Abb. 2a). Verkürzt man den längeren Hebelarm, dann würde man sehen, daß α nicht vollständig ablaufen muß, um β zurückzuspulen, daß man α also noch besser nutzen kann.
- Versucht man, entsprechend Abbildung 1, β durch α zweimal zurückzuspulen, so zeigt sich jedoch, daß nun umgekehrt α entgegen seiner natürlichen Richtung abläuft (Abb. 2b).
- Weitere Vergleiche entsprechend Abbildung 1 führen mit geringfügiger Idealisierung zu dem Ergebnis, daß die Prozesse 2α und 3β sich gegenseitig zurückspulen können (Abb. 2c).

Damit hat man aber folgendes Ergebnis:

$$I(2\alpha) = I(3\beta) \iff 2I(\alpha) = 3I(\beta) \iff \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} = \frac{3}{2} = \frac{\Delta h_\alpha}{\Delta h_\beta}$$

oder

$$I \sim \Delta h. \quad (7)$$

Zusammen mit der direkt aus der Additivität folgenden Proportionalität zur Masse des fallenden Körpers³ (Gleichung (2)) folgt daraus die Proportionalität mit der dissipierten Energie

$$I_{Diss} \sim \Delta E \quad (8)$$

Berücksichtigt man noch die im vorangegangenen Abschnitt gewonnene Temperaturabhängigkeit, dann gelangt man zu folgendem wichtigen Ergebnis:

Die mit einem bei konstanter Temperatur ablaufenden Dissipationsvorgang verbundene Energieentwertung ist proportional zur dissipierten Energie ΔE :

$$I_{Diss}(\Delta E, \vartheta) = c(\vartheta)\Delta E \quad (9)$$

Dabei ist der Proportionalitätsfaktor $c(\vartheta)$ eine monoton fallende Funktion der Temperatur.

Diese Monotonie von $c(\vartheta)$ kann entsprechend der allgemeinen Definition der thermodynamischen Temperatur durch $1/T := \delta S/\delta U$ (siehe z. B. CALLEN 1960) die Motivation für die Einführung eines neuen Temperaturbegriffes sein:

$$T \sim \frac{1}{c(\vartheta)} \quad \text{oder} \quad T = \frac{c}{c(\vartheta)} \quad (10)$$

Damit wird aus Gleichung (9):

$$I_{Diss}(\Delta E, T) = c \frac{\Delta E}{T} \quad (11)$$

Die so eingeführte absolute Temperatur T erweist sich als proportional zu der mit einem Gasthermometer gemessenen Temperatur Θ ⁴:

$$T \sim \Theta \quad (12)$$

³Daß die Proportionalität zur durchfallenen Höhe nicht ebenfalls eine logische Folge der Additivität ist, kann man daran erkennen, daß dieses Ergebnis nur in einem – hier stillschweigend vorausgesetzten – homogenen Gravitationsfeld gültig ist.

⁴Das kann man am einfachsten folgendermaßen einsehen: Bei einer Wärmekraftmaschine wird mit Hilfe eines Wärmeleitungs Vorgangs zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ein Dissipationsvorgang bei der Temperatur T_2 zurückgespult (vgl. S. 4). Da der Gesamtvorgang mit Energieentwertung verbunden ist, folgt daraus

$$I_{Wl}(\Delta E_1, T_1 \rightarrow T_2) \geq I_{Diss}(\Delta E_2, T_2).$$

Berücksichtigt man noch Gleichung (5), dann folgt damit aus Gleichung (11):

$$c \frac{\Delta E_1}{T_2} - c \frac{\Delta E_1}{T_1} \geq c \frac{\Delta E_2}{T_2}$$

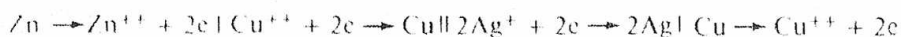
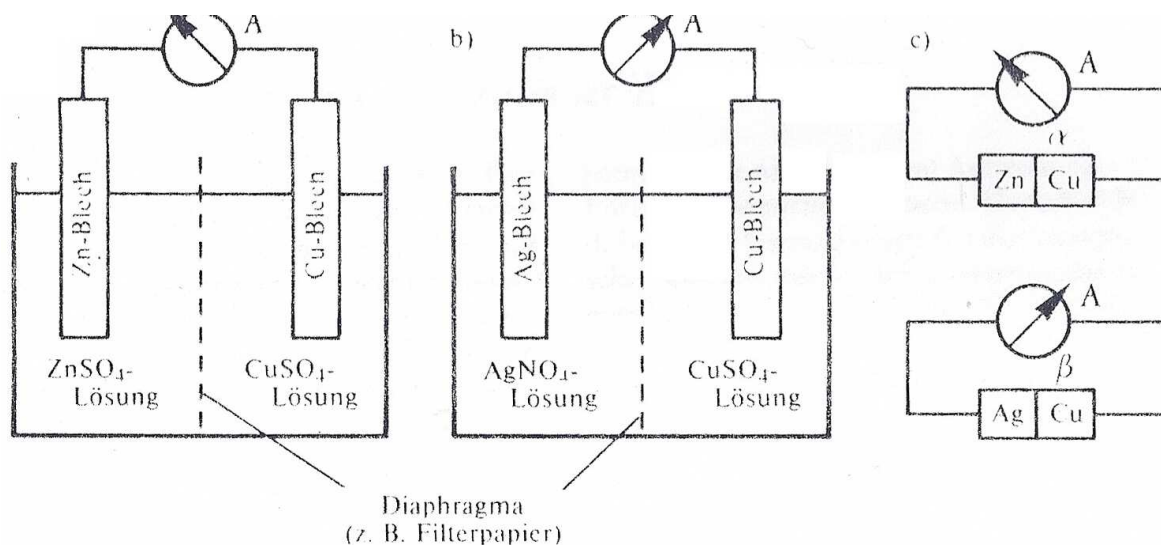
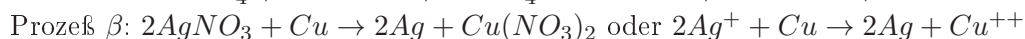


Abbildung 3: Ablauf der Reaktionen a) α und b) β in galvanischen Elementen und c) ihre symbolische Darstellung, Der Ausschlag des Amperemeters symbolisiert die Stromrichtung – und damit die Ablaufrichtung der Reaktion.

3.2 Energieentwertung bei chemischen Reaktionen

Auch der Vergleich der mit chemischen Reaktionen verbundenen Energieentwertung ist manchmal mit einfachen experimentellen Mitteln möglich⁵. Er soll hier erläutert werden anhand zweier Redoxreaktionen von Zink, Kupfer und Silber:



Um die Reaktionen benutzen zu können, um die jeweils anderen zurückzuspulen, läßt man sie in galvanischen Elementen ablaufen, in denen die Oxidations- und die Reduktionsteile der Reaktionen räumlich getrennt ablaufen (Abb. 3).

Durch Gegeneinanderschalten solcher Elemente erreicht man, daß nur eine der beiden Reaktionen in natürlicher Richtung ablaufen kann, die andere jedoch zurückgetrieben wird (Abb. 4). Die zum Vergleich der beiden Reaktionen notwendigen Experimente und Überlegungen werden damit völlig analog zu denen des vorangegangenen Abschnittes. Sie können deshalb dem Leser

oder, wenn man den energetischen Wirkungsgrad η der Maschine einführt

$$\eta := \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Diese Gleichung ermöglicht nun umgekehrt die Messung von T mit Hilfe von Wärmekraftmaschinen (siehe z. B. HOLMAN 1980, S. 203 ff.). Bekanntlich führt die Untersuchung idealer Gase zu einem entsprechenden Ergebnis:

$$\eta \leq 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1},$$

woraus die Proportionalität beider Temperaturen folgt.

⁵Die Experimente zu diesem Abschnitt können mit einem für Schülerübungen gedachten Gerät der Lehrmittelindustrie (Elektrochemie - Arbeitsplatz der Firma LEHRMITTELBAU MAEY) durchgeführt werden. Apparatur und damit mögliche Experimente werden von STEIN (1978) beschrieben.

⁶Genauer bestehen die Prozesse aus je einem Formelumsatz der angegebenen Reaktionsgleichungen.

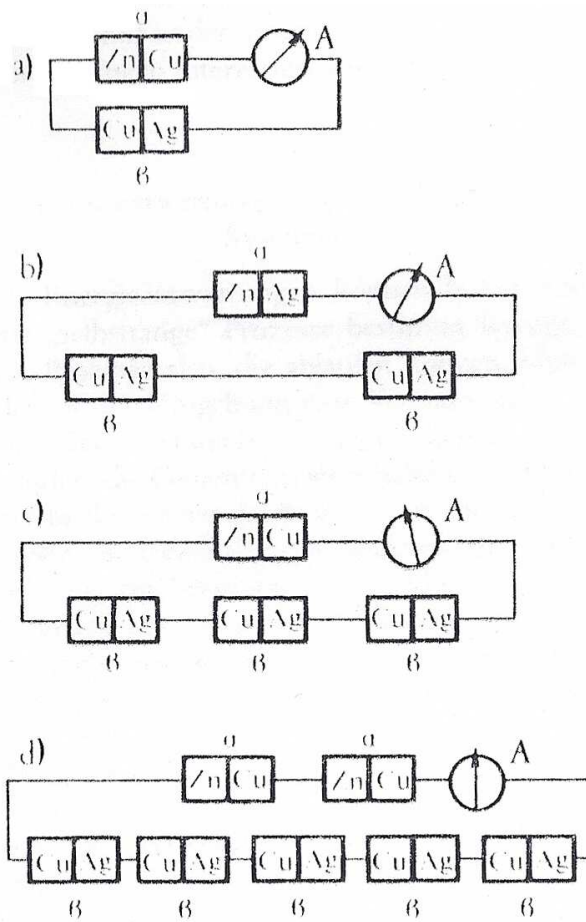


Abbildung 4: Vergleich der mit den Reaktionen α und β verbundenen Energiebewertungen

zur Übung überlassen werden⁷.

Das Ergebnis der Untersuchungen lautet

$$I(2\alpha) \approx I(5\beta) \iff I(\alpha) = \frac{5}{2}I(\beta).$$

Im schließlich erreichten Grenzfall (Abb. 4d) fließt kein Strom, die elektromotorischen Kräfte (EMK ε) heben sich also auf, und es gilt deshalb

$$5\varepsilon(\beta) = 2\varepsilon(\alpha) \iff \frac{\varepsilon(\alpha)}{\varepsilon(\beta)} = \frac{5}{2} = \frac{I(\alpha)}{I(\beta)}.$$

Damit ergibt sich folgende Aussage:

Die EMK ε eines galvanischen Elements ist ein Maß für die mit der ablaufenden Reaktion verbundene Energieentwertung:

$$I_R \sim \varepsilon \tag{13}$$

Da nach Gleichung (4) I_R auch proportional zur umgesetzten Stoffmenge n eines der Metalle ist, folgt daraus auch die Proportionalität zur maximal mit der Reaktion zu verrichtenden elektrischen Arbeit W_{max} (q = insgesamt ausgetauschte elektrische Ladung):

$$\begin{aligned} I_R &\sim n \cdot \varepsilon \sim q \cdot \varepsilon = W_{max} \\ I_R &\sim W_{max} \end{aligned} \tag{14}$$

Man kann sich überlegen (siehe BACKHAUS et al. 1984), daß auch die Proportionalitätskonstante in (14) von der Temperatur abhängt und daß sie übereinstimmt mit der in Gleichung (9). Damit wird aus (14)

$$I_R = c \frac{W_{max}}{T} \tag{15}$$

mit derselben Konstanten c wie in (11).

3.3 Wahl der Einheit

In den bei den vorangegangenen Abschnitten wurden stets gleichartige Vorgänge miteinander verglichen – mit dem Ergebnis, daß das Verhältnis der mit ihnen verbundenen Energieentwertungen angegeben werden konnte. Will man jedoch die in verschiedenen Bereichen gewonnenen Ergebnisse miteinander in Verbindung bringen, dann müssen auch Vorgänge verschiedener Art miteinander in Verbindung gebracht werden – eine nicht immer leichte Aufgabe⁸.

⁷Eine ausführliche Darstellung findet man in BACKHAUS et al, 1984, wo auch berücksichtigt wird, daß das Ergebnis des Vergleiches von der Temperatur und der Konzentration der Salzlösungen abhängt.

⁸Vor einem entsprechenden Problem steht man auch bei anderen Größen, insbesondere bei der Verbindung von Meßergebnissen in verschiedenen Größenordnungsbereichen. So ergeben sich z. B. Massenverhältnisse im atomaren Bereich aus Stoßexperimenten und im astronomischen Bereich aus Bahnvermessungen. Auch hier ist es nicht leicht, eine Verbindung herzustellen: notwendig dazu ist die Bestimmung der Loschmidtschen Zahl und der Gravitationskonstanten – und eine ganze Menge Theorie!

Für die Dissipationsvorgänge und chemischen Reaktionen ist das durch Gleichung (15) bereits implizit geschehen: So folgt z. B. aus der Messung der zur Reaktion α gehörenden EMK ($\varepsilon_\alpha = 1,08V$ bei $\vartheta = 20^\circ C$) für einen Formelumsatz dieser Reaktion

$$I(\alpha) = c \frac{W_{max}}{T} = c \frac{208kJ}{293K}.$$

Dieselbe Energieentwertung ergibt sich nach (11) für einen Prozeß $\gamma =$ Dissipation von $208kJ$ mechanischer (oder elektrischer) Energie bei der Temperatur $20^\circ C$. Die Prozesse α und γ sind also mit gleicher Energieentwertung verbunden, können sich also im Idealfall gegenseitig zurückspulen.

Der Bequemlichkeit halber bezieht man deshalb Messungen auf immer denselben Vergleichsprozess. Dann kann nämlich jedem Prozeß eine Zahl zugeordnet werden. Hier liegt z. B. folgende Verabredung nahe:

Zahlenangaben für Energieentwertungen beziehen sich auf den Vergleichsprozess $\alpha_0 =$ „Dissipation von $1J$ mechanischer Energie bei Zimmertemperatur ($\vartheta = 20^\circ C$)“.

Um die mit einem Prozeß verbundene Energieentwertung zu messen, muß man also versuchen, diesen Vergleichsprozess so oft wie möglich zurückzuspulen, mit anderen Worten (vgl. ZEMANSKY 1968, S. 236 ff.): Die mit einem Prozeß verbundene Energieentwertung ist bestimmt, wenn mit seiner Hilfe der größtmögliche Energiebetrag „der Umgebung“ entzogen und auf ein mechanisches System übertragen worden ist. Die Angabe $I(\alpha) = 100$ (wegen der Dimension siehe Abschnitt 5.2) bedeutet also, daß man mit dem Prozeß α , anstatt ihn ablaufen zu lassen, ohne daß sonst noch etwas passiert, $100J$ Arbeit auf Kosten der (unbeschränkt zur Verfügung stehenden) Energie der Umgebung verrichten lassen kann. Damit erhalten die Zahlenwerte eine sehr anschauliche Bedeutung.

Damit ist das Ziel erreicht, den Energieverbrauch durch eine quantitative physikalische Größe zu beschreiben.

4 Erweiterung zu einer Zustandsgröße

Wir sind der Meinung, daß mit dieser Größe alle für die Schulphysik relevanten Erscheinungen angemessen beschrieben und die auftretenden Fragen beantwortet werden können. In der Fachwissenschaft ist es jedoch üblich, diese Größe, die Vorgängen – d. h. Zustandsänderungen oder Zustandspaaren⁹ – Zahlen zuordnet, gemäß¹⁰

$$I([a, b]) = X(b) - X(a) \tag{16}$$

als Differenz der Werte einer Zustandsgröße X darzustellen¹¹.

⁹a und b bezeichnen Anfangs- und Endzustand des den Prozeß durchlaufenden Systems.

¹⁰Eine solche Darstellung ist möglich wegen

$$[c, a] \oplus [a, b] = [c, b] \implies I([a, b]) = I([c, b]) - I([c, a]) =: X(b) - X(a)$$

¹¹Der Grund dafür ist wohl insbesondere „ökonomischer“ Natur: die Abhängigkeit der Zustandsgröße von anderen Parametern wie Druck, Temperatur und Konzentration läßt sich mit weniger Messungen ermitteln als die entsprechende Abhängigkeit der Energieentwertung von den Parametern der Anfangs- und Endzustände.

Die folgenden Überlegungen sollen deshalb die Verbindung zu gewohnten Darstellungen deutlicher machen und dadurch das Verständnis und das – nur bei bereits Vorgebildeten erforderliche – Umdenken erleichtern. Sie können jedoch übergangen werden von Lesern, die nur an der Beschreibung von Energieentwertungen interessiert sind.

4.1 Energieentwertung als Wertänderung von Systemen

Energieentwertungen können bisher nur für „selbsttätige“ Prozesse bestimmt werden, für Prozesse also, die ablaufen können, ohne daß in der Umgebung eine Veränderung zurückbleibt. Bei solchen Vorgängen bleibt insbesondere die Gesamtenergie erhalten: die Energieabnahme eines der Systeme hat eine gleichgroße Energiezunahme der anderen beteiligten Systeme zur Folge. Häufig ist jedoch das Augenmerk nur auf einen Teilprozeß gerichtet: beispielsweise interessiert man sich beim herunterfallenden Gewichtsstück weniger für die Energiezunahme der Umgebung als für die Energieabnahme des Gewichtsstückes (weshalb solche Vorgänge ja auch häufig nicht als mit Energieerhaltung verbunden gesehen werden!).

Daraus kann der Wunsch entstehen, sich die mit selbsttätigen Vorgängen verbundene Entwertung vorzustellen als Summe aus einer Entwertung des Energie abgebenden und einer (dem Betrage nach kleineren) Aufwertung des Energie aufnehmenden Systems. Danach würde bei einem Vorgang obiger Art der (energetische) Wert des mechanischen Systems abnehmen (I_m) und der (energetische) Wert des thermischen Systems so zunehmen (I_{th}), daß sich insgesamt die bekannte Energieentwertung ergibt:

$$\begin{array}{rcc} I_{Diss} & = & I_m + I_{th} \\ < 0 & < 0 & > 0 \end{array} \quad (17)$$

(Wurde bisher die Energieentwertung durch positive Zahlen beschrieben, ist es für die folgenden Überlegungen besser, Aufwertungen positiv und Abwertungen negativ zu zahlen.) Eine solche Zerlegung einer meßbaren Größe ist immer mit einer gewissen Willkür verbunden (vgl. etwa mit der Festlegung des Nullpunktes der Energie oder des elektrischen Potentials). Diese kann jedoch hier dadurch eingeschränkt werden, daß man in naheliegender Weise auch von den Wertänderungen der Systeme die Additivität fordert. Da der Energieaustausch zwischen mechanischen Systemen reversibel ist, folgt daraus für deren Zustandsänderungen

$$I_m = c_m \Delta E_m \quad (18)$$

mit einer für alle mechanischen Systeme gleichen Konstanten c_m . Für die Wertänderungen thermischer Systeme ergibt sich daraus (wegen $\Delta E_{th} = -\Delta E_m$):

$$I_{th} = I_{Diss} - I_m = \frac{c}{T} \Delta E_m - c_m \Delta E_m = \left(c_m - \frac{c}{T} \right) \Delta E_{th}. \quad (19)$$

Durch die Forderung nach Additivität nicht nur für die mit selbsttätigen Vorgängen verbundene Energieentwertung, sondern auch für die mit den Zustandsänderungen eines Systems verbundene (energetische) Wertänderung ist die Größe I also bis auf zwei frei zu wählende Konstanten bestimmt. Durch die Festlegung dieser Konstanten wird nicht nur über die Dimension der neuen Größe entschieden, sondern auch darüber, welche Vorgänge in gewisser Weise ausgezeichnet und welche mehr oder weniger unbeachtet bleiben. Die Konstantenwahl ist deshalb von großer didaktischer Bedeutung, obwohl alle aus verschiedenen Werten für c und c_m hervorgehenden Größen fachlich weitgehend äquivalent sind.

Im folgenden wollen wir zwei Möglichkeiten diskutieren, die zu bekannten physikalischen Größen führen.

4.2 Entropieänderung von Systemen

Aus der Reversibilität aller mechanischen Energieumwandlungen kann man den Schluß ziehen, daß die Zustandsänderungen mechanischer Systeme für die Beschreibung von Energieentwertungen, mehr noch für die allgemeinere Beschreibung der Irreversibilität, irrelevant sind, und deshalb in Gleichung (18) $c_m = 0$ wählen:

$$I_m = 0 \quad (20)$$

Setzt man außerdem in Gleichung (19) $c = -1$, dann folgt für die Zustandsänderungen thermischer Systeme, die Energie nur in Form von Wärme abgeben können,

$$I_{th} = \frac{\Delta E_{th}}{T} \quad (21)$$

und damit für die bisher betrachteten Dissipationsvorgänge insgesamt

$$I_{Diss} = \frac{E_{th}}{T} = -\frac{\Delta E_m}{T} \quad (22)$$

Für ein beliebiges System, das weder rein mechanisch noch rein thermisch ist (z. B. ein Gas), wird I dadurch bestimmt, daß die betrachtete Zustandsänderung durch Wechselwirkung mit einem mechanischen und einem thermischen System derselben Temperatur in einem reversiblen Prozeß ($I_{ges} = 0$) hervorgerufen wird. Dann gilt nämlich

$$I = I_{ges} - I_{th} - I_m = -I_{th} = \frac{E_{th}}{T} = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (23)$$

(vgl. etwa mit der Berechnung der Entropieänderung für die Expansion eines idealen Gases!).

Durch die Wahl $c_m = 0$ und $c = -1$ wird die Energieentwertung I identisch mit der Entropieänderung ΔS von Systemen:

$$I = \frac{Q_{rev}}{T} = \Delta S \quad (24)$$

4.3 Exergieänderung von Systemen

Häufig betrachtet man die Umgebung und damit auch ihren Energieinhalt als unendlich groß. Man kann durch eine solche Betrachtung zu der Auffassung gelangen, daß sich der (energetische) Wert der Umgebung durch Energiezufuhr oder -entzug nicht ändert, und deshalb setzen:

$$I_u = 0 \quad (25)$$

Bei Vorgängen, bei denen Volumenänderungen keine Rolle spielen, wirkt die Umgebung als Wärmebad. Es folgt deshalb aus Gleichung (19)

$$I_u = 0 \quad \Longrightarrow \quad c_m = -\frac{c}{T_u} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad c = c_m T_u \quad (26)$$

und damit

$$I_{th} = c_m \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) \Delta E_{th}. \quad (27)$$

Wählt man außerdem $c_m = 1$, dann erhält I_{th} eine anschauliche Bedeutung, wie man sich folgendermaßen klarmachen kann: Der Faktor $\left(1 - \frac{T_u}{T}\right)$ ist gerade der maximale Wirkungsgrad eines Wärmekraftwerkes, das mit der Umgebung als Kühlsystem arbeitet⁴. Das heißt, daß mit Einsatz der Wärmemenge Q maximal $\left(1 - \frac{T_u}{T}\right)$ an mechanischer Arbeit gewonnen werden kann. I_{th} gibt dann also gerade die mechanische Energie an, die durch die Energieabgabe unter Mitwirkung der Umgebung maximal erzeugt werden kann. In entsprechender Weise wird in der technischen Thermodynamik der Begriff der Exergieänderung eingeführt (vgl. z. B. BAEHR 1981, S. 136).

Setzt man also $I_u = 0$ (und damit $c = c_m T_u$) und außerdem $c_m = 1$, dann ergibt sich für mechanische und thermische Systeme:

$$I_m = \Delta E_m \quad (28)$$

$$I_{th} = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) \Delta E_{th} \begin{cases} > 0 \text{ für } T > T_u \\ < 0 \text{ für } T < T_u \end{cases} \quad (29)$$

wenn $\Delta E_{th} > 0$ und

$$I_{Diss} = \frac{T_u}{T} \Delta E_m. \quad (30)$$

Durch die Wahl $I_u = 0$ und $c_m = 1$ wird die Energieentwertung I zu der mit einer Zustandsänderung verbundenen Exergieänderung ΔX ¹² (vgl. FRICKE et al. 1981, S. 36), die angibt, wieviel Arbeit man mit dem System maximal verrichten kann, wenn man die Zustandsänderung unter Mitwirkung der Umgebung dazu benutzt, andere Vorgänge zurückzuspulen.

Für ein beliebiges System wird I wie oben (siehe Gleichung (23)) bestimmt. Da jetzt jedoch die mechanischen Zustandsänderungen wegen (28) eine Rolle spielen, muß die Beteiligung der Umgebung an dem Gesamtprozeß berücksichtigt werden, gegen die Volumenänderungen „durchgesetzt“ werden müssen:

$$I = I_{ges} - I_{th} - I_m = - \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) \Delta E_{th} - \Delta E_m \quad (31)$$

Sind die Systeme gegen die Umgebung thermisch isoliert, dann ist ΔE_{th} gerade gleich der vom betrachteten System abgegebenen Wärme.

$$\Delta E_{th} = -Q$$

ΔE_m ist jedoch geringer als die vom betrachteten System verrichtete Arbeit, weil auch an der Umgebung Arbeit verrichtet werden muß¹³:

$$\Delta E_m = -W - p_u \Delta V.$$

Damit ergibt sich (U = innere Energie des Systems):

$$\begin{aligned} I &= W + Q + p_u \Delta V - \frac{T_u}{T} \\ &= \Delta U + p_u \Delta V - \frac{T_u}{T} \end{aligned} \quad (32)$$

¹³Hier wird vorausgesetzt, daß der Druck der Umgebung trotz Volumenänderung konstant und das betrachtete System geschlossen ist, also z. B. nicht mit der Umgehung chemisch reagiert.

Der Zusammenhang mit der oben eingeführten Entropieänderung ΔS ergibt sich wegen $Q = Q_{rev}$.

$$I = \Delta U + p_u \Delta V - T_u \Delta S = \Delta X \quad (33)$$

5 Diskussion

Es ist nicht Ziel dieses Aufsatzes, eine der beiden Größen Entropie und Exergie als der anderen generell überlegen darzustellen. Um jedoch die Entscheidung für die Einführung der einen oder anderen Größe zu erleichtern und Kriterien dafür an die Hand zu geben, wollen wir in diesem Abschnitt das Verhalten der beiden Größen gegenüberstellen und dabei auch untersuchen, inwieweit ihre Zahlenwerte im Rahmen des hier vorgestellten Entwertungskonzeptes interpretierbar sind.

5.1 Beispiel: Temperaturlausgleich mit der Umgebung

Wir beschreiben zunächst den Vorgang „Temperaturlausgleich eines Getränkes (d. h. einer inkompressiblen Flüssigkeit) mit der Umgebung“ mit den Größen Entropie und Exergie. Dabei wird die Wärmekapazität C des Getränkes vereinfachend als konstant angenommen. Die Anfangstemperatur des Getränkes wird mit T , die Temperatur der Umgebung mit T_u bezeichnet.

5.1.1 Entropieänderung

Für die Entropieänderung ΔS_{th} des Getränkes gilt nach (21)

$$\Delta S_{th} = \int_T^{T_u} \frac{dE_{th}}{T} = C \int_T^{T_u} \frac{dT}{T} = -C \ln \frac{T}{T_u} \quad (34)$$

Berücksichtigt werden muß aber außerdem die Entropieänderung ΔS_u der Umgebung

$$\Delta S_u = \int_T^{T_u} \frac{dE_u}{T_u} = - \int_T^{T_u} \frac{dE_{th}}{T_u} = C \left(\frac{T}{T_u} - 1 \right), \quad (35)$$

so daß sich für die insgesamt eintretende Entropieänderung ergibt:

$$\Delta S_{ges} = -C \left(1 - \frac{T}{T_u} + \ln \frac{T}{T_u} \right). \quad (36)$$

Die Ergebnisse sind in Abb. 5a in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur des Getränkes dargestellt.

5.1.2 Exergieänderung

Für die Exergieänderung ΔX_{th} des Getränkes gilt nach (29)

$$\begin{aligned} \Delta X_{th} &= \int_T^{T_u} \left(1 - \frac{T}{T_u} \right) dE_{th} = C \int_T^{T_u} \left(1 - \frac{T}{T_u} \right) dT \\ &= CT_u \left(1 - \frac{T}{T_u} + \ln \frac{T}{T_u} \right) \end{aligned}$$

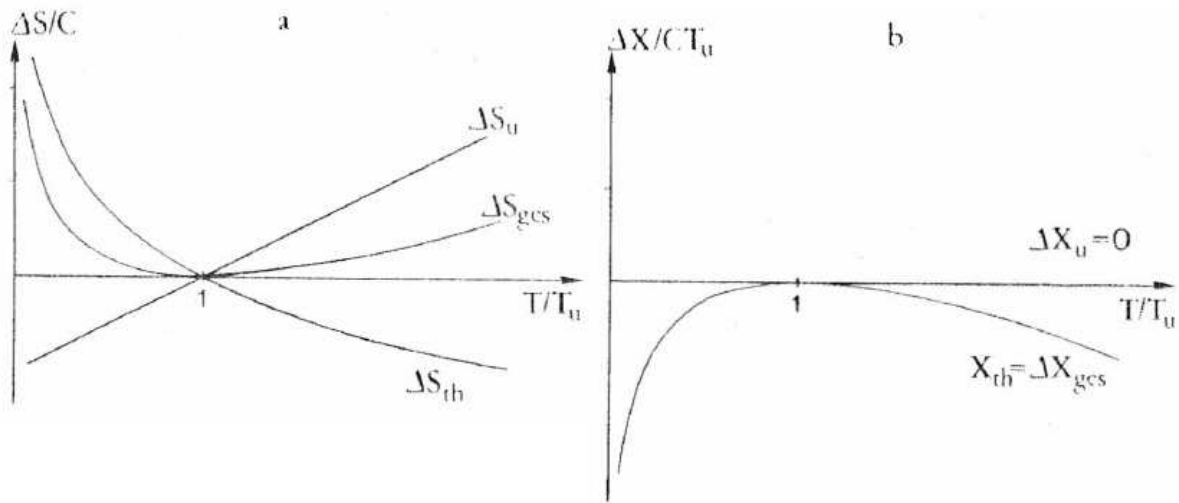


Abbildung 5: Mit dem Vorgang „Temperatursgleichgewicht zwischen einem Getränk der Anfangstemperatur T und der Umgebung mit der Temperatur T_u “ verbundene a) Entropieänderungen und b) Exergieänderungen

und damit

$$\Delta X_{th} = -T_u \Delta S_{ges}. \quad (37)$$

Da definitionsgemäß die Exergieänderung der Umgebung verschwindet:

$$\Delta X_u = 0, \quad (38)$$

stellt (37) bereits die gesamte Exergieänderung dar

$$\Delta X_{ges} = \Delta X_{th}. \quad (39)$$

Die Ergebnisse sind in Abb. 5b dargestellt.

5.2 Vergleich von Entropie und Exergie

5.2.1 Zusammenstellung der Ergebnisse

Stellt man die in den letzten Abschnitten gewonnenen Ergebnisse gegenüber, gelangt man zu folgenden Aussagen:

- Für einen isothermen Dissipationsvorgang gilt

$$\Delta S_{Diss} = -\frac{\Delta E_m}{T} \quad (22)$$

$$\text{bzw.} \quad \Delta X_{Diss} = \frac{T_u}{T} \Delta E_m \quad (30)$$

Ein solcher Vorgang ist also – wegen $\Delta E_m < 0$ – mit Entropiezunahme, aber mit Exergieabnahme verbunden.

- Zustandsänderungen mechanischer Systeme führen zu keiner Entropieänderung, aber zu einer mit der Energieänderung übereinstimmenden Exergieänderung

$$\Delta S_m = 0 \quad (20)$$

$$\text{bzw.} \quad \Delta X_m = \Delta E_m. \quad (28)$$

- Für die Zustandsänderungen thermischer Systeme gilt

$$\Delta S_{th} = \frac{\Delta E_{th}}{T} \quad (21)$$

$$\text{bzw.} \quad \Delta X_{th} = \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) \Delta E_{th}. \quad (29)$$

Insbesondere ist Wärmezufuhr immer mit einer Entropiezunahme des Systems verbunden, mit einer Exergiezunahme jedoch nur, wenn die Temperatur T des Systems oberhalb der Umgebungstemperatur T_u liegt. Ist das System kälter als die Umgebung, führt Wärmezufuhr zu einer Exergieabnahme!

- Zustandsänderungen der Umgebung haben zwar Entropie-, aber keine Exergieänderungen zur Folge. Aus (23) und (27) folgt nämlich:

$$\Delta S_u = \frac{Q}{T_u} \quad \text{bzw.} \quad \Delta X_u = 0.$$

5.2.2 Dimension

Die Dimension der Entropieänderung ist „Energie/Temperatur“, ihre Einheit also 1 Joule/Kelvin. Die Einheit wird repräsentiert z. B. durch den Prozeß „Erhöhung der Energie der Umgebung (eines Wärmebades der Temperatur $T = 273K$ um $273J$ “.

Die Dimension der Exergie ist die der Energie, ihre Einheit dementsprechend 1 Joule. Diese Einheit wird z. B. durch den Prozeß „Abnahme der Energie eines mechanischen Systems um 1 Joule“ dargestellt.

5.2.3 Interpretation von Zahlenwerten

Bei dem im vorangegangenen Abschnitt behandelten Prozeß ergeben sich z. B. für eine Wärmekapazität $C = 400J/K$, eine Umgebungstemperatur $T = 293K$ und eine Anfangstemperatur $T = 323K$ folgende Zahlenwerte:

- $\Delta S = -39J/K$. Dieser Wert ist im Rahmen des hier vorgeschlagenen Vorgehens folgendermaßen interpretierbar: Ergänzt man die Abkühlung so mit der Zustandsänderung eines mechanischen Systems ($\Delta S_m = 0!$), daß die Energie insgesamt erhalten ist, dann stellt die Abkühlung die Umkehrung eines spontanen Prozesses (nämlich eines Dissipationsvorganges) dar; deshalb das negative Vorzeichen. Diese Umkehrung kann durch 39-maligen Ablauf eines Einheitsprozesses erzwungen werden. (Welche anschauliche Bedeutung kommt Zahlenwerten von ΔS bei herkömmlicher Einführung zu?)

- $\Delta X = -575J$. Dieser Wert hat eine sehr anschauliche Bedeutung: mit dem Vorgang könnte unter Beteiligung der Umgebung ($\Delta X_u = O!$) der Einheitsprozeß maximal 575-mal zurückgespult, d. h. $575J$ mechanischer Energie erzeugt werden. Indem das Getränk „einfach so“ abkühlt, wird diese mechanische Energie verschwendet.

5.2.4 Zustandsgröße

Alle bisherigen Aussagen beziehen sich auf die mit den Zustandsänderungen von Systemen verbundenen Energie- bzw. Exergieänderungen. Will man schließlich von diesen auf die additiven Zustandsgrößen Energie bzw. Exergie übergehen, ist eine Entscheidung nötig: die Wahl des Bezugs- oder Nullpunktes, d. h. des Zustandes eines Systems, in dem ihm die Null als Entropie- bzw. Exergiewert zugeordnet wird. Am in Abb. 5 dargestellten Beispiel des letzten Abschnittes kann diese Problematik erläutert werden.

Natürlich kann man dem Getränk an der Nullstelle von ΔS_{th} , also bei $T = T_u$, die Entropie null zuordnen. Diese Entscheidung erscheint aber ziemlich willkürlich, da sie positive und negative Vorzeichen zur Folge hat, ohne daß diese empirisch von Belang sind: Wärmezufuhr führt in allen Temperaturbereichen zu Entropieerhöhung! Eine sinnvolle Wahl des Nullpunktes kann hier erst aufgrund des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik getroffen werden, der es ermöglicht, den Zuständen mit der Temperatur $T = 0K$ die Entropie null zuzuschreiben¹⁴.

Anders bei der Exergieänderung: Hier liegt bei $T = T_u$ nicht nur die Nullstelle, sondern auch das Extremum von I_{th} . Setzt man deshalb

$$X(z) = \int_{z_u}^z dX,$$

wobei z_u den Zustand des Systems bedeutet, in dem es sich im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet, dann nimmt X keine negativen Werte an und ist null nur für die Zustände z_u . Diese Wahl des Nullpunktes trägt der ausgezeichneten Rolle der Umgebung und der Zustände, die sich mit ihr im Gleichgewicht befinden, Rechnung.

5.3 Interpretierbarkeit im Rahmen eines „Wert“-Konzeptes

5.3.1 Entropie als Wert von Systemen

Die Ausführungen des letzten Abschnittes machen deutlich, daß ΔS , wenn überhaupt, nur schwierig als Wertänderung zu interpretieren ist. Das zeigt sich nicht nur bei der Schwierigkeit, einem Zahlenwert von ΔS eine anschauliche Bedeutung zu geben, sondern bereits bei der Wahl des Vorzeichens: setzt man nämlich

$$\text{Wertänderung} = \Delta S,$$

dann ergibt sich zwar für die Zustandsänderungen thermischer Systeme ein anschauliches Vorzeichen (siehe (21)), nicht aber für Dissipationsvorgänge, die danach mit Wertzunahme verbunden wären. Die Wahl des anderen Vorzeichens ändert an dieser Problematik nichts. Für die Entropie selbst gilt das in verstärktem Maße: die Auszeichnung leicht erreichbarer Zustände führt zu S -Werten beiderlei Vorzeichens (Was soll ein negativer Wert bedeuten?), die thermodynamisch übliche Auszeichnung des Temperaturnullpunktes macht es unmöglich, den Wert eines Systems in einem bestimmten Zustand auch nur näherungsweise mit einfachen Mitteln zu bestimmen. Auch erscheint es problematisch, allen Zuständen eines mechanischen Systems den Wert null zuzuordnen.

¹⁴Daß die Kurve für ΔS_{th} in Abb. 5 bei $T = 0$ divergiert, ist Folge der unrealistischen Annahme konstanter Wärmekapazität.

5.3.2 Exergie als Wert von Systemen

Ganz anders bei der Exergie: Entspricht das Vorzeichen von ΔX bei mechanischen Zustandsänderungen und bei Dissipationsvorgängen der vorwissenschaftlichen Vorstellung von (energetischen) Wertänderungen, so scheint der Ausdruck für ΔX_{th} (siehe (29)) im Falle $T < T_u$ der in (17) formulierten Intention zunächst zu widersprechen, da er dann einer Energiezufuhr bei thermischen Systemen eine Exergieabnahme, d. h. eine Wertminderung zuschreibt. Genau besehen erweitert das Ergebnis (29) das bis dahin nur für Systeme mit einer Temperatur $T > T_u$ diskutierte Konzept der Energieentwertung auf Systeme mit einer Temperatur $T < T_u$. Solche Systeme besitzen insofern einen (energetischen) Wert, als bei ihnen die Aufnahme von Wärme aus der Umgebung mit Energieentwertung verbunden ist, während die Wärmeabgabe an die Umgebung durch den Ablauf anderer selbsttätiger Vorgänge erzwungen werden muß und deshalb zu einer Aufwertung des Systems führt.

Die aufgrund ihrer Reversibilität getroffene Auszeichnung mechanischer Vorgänge hat zur Folge, daß auch die Zahlenwerte der Exergieänderung eine sehr anschauliche Bedeutung erhalten, nämlich die der maximalen Arbeitsfähigkeit bei Beteiligung der Umgebung. Die in dieser Interpretation zum Ausdruck kommende Auszeichnung der Umgebung ist motiviert durch ihre praktisch nicht zu unterbindende Beteiligung an allen Vorgängen und die Unauffälligkeit ihrer Zustandsänderungen. Ihnen wird weiter Rechnung getragen durch die Wahl des Nullpunktes, die es ermöglicht, auch die Exergiewerte selbst in einfacher Weise als Maß für den energetischen Wert eines Systems in einem bestimmten Zustand zu interpretieren.

Die Exergie eines Systems gibt an, wieviel mechanische Energie maximal unter Beteiligung der Umgebung gewonnen werden kann, wenn das System ins thermodynamische Gleichgewicht mit der Umgebung kommt. Sie kann deshalb als energetischer Wert interpretiert werden.

5.3.3 Betonung des energetischen Aspektes von Vorgängen

Man mag gegen das in diesem Aufsatz skizzierte Konzept der Energieentwertung und die Exergie als Größe zur Beschreibung von Irreversibilität den Einwand erheben, daß dadurch der energetische Aspekt von Vorgängen hervorgehoben wird. Auf Vorgänge angewendet, bei denen der energetische Aspekt in den Hintergrund tritt, wie z. B. bei Mischungs- und Diffusionsvorgängen, würden diese Überlegungen daher ihre Anschaulichkeit einbüßen¹⁵. Dieser Einwand kann mutatis mutandis gegen jede Einführung einer physikalischen Größe vorgebracht werden, die stets in einem beschränkten Phänomenbereich beginnt und daher eine solche Beschränkung enthält. In diesem Fall kann jedoch geltend gemacht werden, daß auch bei solchen Vorgängen der energetische Aspekt zutage tritt, wenn man versucht, sie rückgängig zu machen. Dabei zeigt sich nämlich, daß eine solche Umkehr nur unter Energieaufwand möglich ist, damit aber auch, daß es umgekehrt möglich ist, ihren Ablauf zur Gewinnung (mechanischer) Energie zu nutzen.

Die in Abschnitt 3.2 behandelten chemischen Reaktionen sind ein typisches Beispiel für dieses sich bei der Untersuchung wandelnde Interesse; haben die betrachteten Vorgänge (z. B. Niederschlag von Kupfer auf einem in Kupfersulfatlösung gehaltenen Zinkblech) zunächst keinen energetischen Aspekt, so zeigt sich anschließend, daß man Batterien bzw. galvanische Elemente bauen kann, die ihre Energie gerade aus diesen Reaktionen ziehen,

¹⁵Dieses Argument kann völlig analog gegen die phänomenologische Einführung der Entropie als Integral über reduzierte Wärmemengen vorgebracht werden.

5.3.4 Umweltrelevanz

Die große Bedeutung solcher Vorgänge für unsere technische Umwelt beruht also gerade auf dem zunächst unauffälligen energetischen Aspekt; seine Behandlung kann z. B. deutlich machen, daß es bei unerwünschten Vorgängen (z. B. der Emission von Schadstoffen in die Atmosphäre) besser ist, sie an ihrem Ablauf zu hindern, als sie anschließend unter großem Aufwand wieder rückgängig zu machen. Andererseits aber lohnt sich bei Vorgängen, deren Ablauf man nicht verhindern kann oder will, der Versuch, energetischen Nutzen daraus zu ziehen. So wird z. B. die Möglichkeit von Kraftwerken diskutiert, die ihre Energie aus der Vermischung von Salz- und Süßwasser beziehen (weitere Beispiele siehe z. B. SCHLICHTING 1983, S.68 ff.).

5.3.5 Rolle der Umgebung

Die große Anschaulichkeit der mit dem Exergiebegriff gewonnenen Aussagen beruht z. T. auf der Auszeichnung „der Umgebung“ und der dadurch ermöglichten Vernachlässigung der unauffälligen Vorgänge in ihr. So wird z. B. die Abkühlung heißen Tees mit der Abnahme der im Tee enthaltenen Exergie korrekt beschrieben, während eine Beschreibung durch die Abnahme seiner Energie (und auch seiner Entropie!) nur einen Teil der Wahrheit darstellte. Diese Auszeichnung der Umgebung ist jedoch problematisch, wenn nicht klar ist, was denn nun „die Umgebung“ ist. So sind an vielen technisch wichtigen Prozessen zwei oder mehr Wärmebäder beteiligt (bei der Heizung von Wohnungen mit Wärmepumpen z. B. das Grundwasser und die Außenluft), die beide als Bezugspunkt gewählt werden könnten. Berechnungen mit Hilfe des Exergiebegriffes führen aber nur dann zu korrekten Ergebnissen, wenn sich alle Zahlenwerte auf dieselbe Umgebung, und das heißt insbesondere auf dieselbe Umgebungstemperatur T_u beziehen.

Insbesondere aber könnte die Vernachlässigung der unauffälligen Vorgänge in der Umgebung ($\Delta X_u = 0!$) gleichgesetzt werden mit deren Unschädlichkeit¹⁶. Ist diese Einstellung bereits bei Vorgängen im persönlichen Bereich zweifelhaft, so zeigen sich ihre Folgen im großtechnischen Bereich immer wieder in lokalen Umweltkatastrophen (z. B. Verkarstung, Umkippen von Flüssen). Die Gefahr globaler Folgen aufgrund dieser Fehleinschätzung wird in letzter Zeit immer deutlicher (z. B. Baumsterben, Aussterben von Tier- und Pflanzenarten). Die Umgebung ist eben kein Wärmebad. Noch weniger ist sie unbeschränkt aufnahmefähig für Abfallprodukte aller Art, ohne daß sich ihre Zusammensetzung ändert¹⁷.

Die Einführung des Exergiebegriffes kann dieser gefährlichen Einstellung Vorschub leisten. Wir sehen allerdings eine Chance darin, daß die Auszeichnung der Umgebung als freie Entscheidung deutlich wird, deren Vor- und Nachteile deshalb gründlich diskutiert werden können.

6 Schlußbemerkungen

Mit der Größe der Energieentwertung liegt ein quantitatives Maß vor, mit dem sich selbsttätigen Vorgängen in naheliegender Weise, d. h. in Übereinstimmung mit einer aus vorwissenschaftlichen Überlegungen gewonnenen Wertvorstellung, eine Wertänderung zuordnen läßt. Ausgangspunkt der Einführung der neuen Größe war die Erkenntnis, daß der Eindruck der Entwertung auf der Irreversibilität, d. h. auf der Einseitigkeit der Ablaufrichtung aller natürlichen Vorgänge beruht.

¹⁶„Da ein großer Teil der thermodynamischen Prozesse in der irdischen Atmosphäre abläuft, stellt diese die Umgebung der meisten thermodynamischen Systeme dar. Wir können die irdische Atmosphäre im Hinblick auf die im Vergleich zu ihr kleinen thermodynamischen Systeme als ein unendlich großes System ansehen, dessen intensive Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Zusammensetzung sich während eines thermodynamischen Prozesses nicht ändern.“ (SCHMIDT 1975), S. 174)

¹⁷Der Stoffaustausch mit der Umgebung wurde in diesem Aufsatz nicht behandelt.

Die Entwertung wird zu einer – zunächst nur qualitativen – physikalischen Größe durch das Vergleichsverfahren. Dabei versucht man, zwei zu vergleichende Vorgänge so zu koppeln, daß einer davon in natürlicher Richtung, der andere jedoch entgegengesetzt dazu abläuft.

Fachübergreifender Aspekt Die in diesem Zusammenhang angestellten Überlegungen und Experimente sind weit über den eigentlichen Rahmen der Physik hinaus von Bedeutung: sie gelten in der Chemie der Untersuchung z. B. der Triebkraft (siehe WIBERG 1964) bzw. des Antriebs (siehe den Beitrag von JOB (1984) in diesem Heft) chemischer Reaktionen und in der Biologie z. B. dem Verständnis des Energiehaushaltes lebender Organismen. So schreiben z. B. CZIHAK et al. (1981, S. 70): „Im thermodynamischen Sinne ‚nützlich‘ ist eine Reaktion dann, wenn sie an die Umwelt Arbeit abzugeben vermag. Das kann sie nur, wenn sie mit einer anderen Reaktion *gekoppelt* (Hervorhebung der Verfasser) wird. Die Suche nach den Kopplungsfaktoren und Kopplungsmechanismen, über die in der Zelle exergone mit endergonen Reaktionen verknüpft sind, ist eine der zentralen Aufgaben der biologischen Energetik“¹⁸. Insofern scheint die hier vorgeschlagene Konzeption zu einer naturwissenschaftsübergreifenden vereinheitlichenden Sehweise und damit auch zu einem besseren Verständnis der anderen Naturwissenschaften beizutragen.

Begriffliche Offenheit Das Konzept der Energieentwertung ist so allgemein, daß man sich bis zum Schluß die Option offenhalten kann, ob man Vorgänge nur mit diesem Begriff beschreiben will oder ob man eine Verschärfung in Richtung Entropie oder Exergie vornehmen oder gar beide Möglichkeiten diskutieren möchte. Es hat sich gezeigt, daß die Exergiewerte besser als die Entropie im Rahmen energetischer Wertvorstellungen interpretiert werden können. Andere Zielsetzungen, z. B. das Streben nach Verständnis des Zusammenhanges zwischen Irreversibilität und Zunahme der Unordnung auf atomarer Ebene, könnten zu einer Bevorzugung der Entropie führen, insbesondere weil die Wahl des Entropienullpunktes und die Vernachlässigung mechanischer Prozesse besser an diese Intention angepaßt sind.

2. Hauptsatz Bei der Verwendung des Exergiebegriffes nimmt der 2. Hauptsatz der Thermodynamik die folgende Gestalt an:

Bei allen natürlichen Vorgängen nimmt die Exergie ab. Sie bleibt erhalten nur im Grenzfall der Reversibilität. Erhöhung der Exergie eines Systems ist also nur auf Kosten einer mindestens ebenso großen Exergieabnahme anderer Systeme möglich.

Exergie und Energie Darüber hinaus hat sich die Exergie eines Systems als Maß für seine Arbeitsfähigkeit (bei Beteiligung der Umgebung) erwiesen – eine Aussage, die für die Energie (und auch für die freie Energie¹⁹ nicht zutrifft, obwohl sie häufig als erste Definition benutzt wird. Damit zeigt die Exergie eine viel größere Übereinstimmung mit dem vorwissenschaftlichen Energiebegriff als der physikalische Energiebegriff. Diese Erkenntnis läßt es uns lohnend erscheinen zu diskutieren und auszuprobieren, ob man nicht bessere Lernerfolge erzielen kann, wenn man in der Schule mit der Exergie beginnt und sie erst später durch

¹⁸Die Ausdrücke „exergon“ ($\Delta G < 0$) und „endergon“ ($\Delta G > 0$) beziehen sich auf die Änderung der freien Enthalpie $G = U + pV - TS$, welche in der Chemie meist als Triebkraft interpretiert wird. ΔG spielt diese Rolle im Gegensatz ΔX jedoch nur bei Vorgängen, die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur – nämlich bei Kontakt mit der Umgebung – ablaufen. In diesem Falle stimmen beide Größen überein: $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta X$.

¹⁹Die Änderung der freien Energie $F = U - TS$ ist nur bei isothermen Vorgängen ein Maß für die Arbeitsfähigkeit eines Systems. Berücksichtigt man, daß ein Teil der Arbeit gegen den Atmosphärendruck verrichtet werden muß und deshalb nicht nutzbar gemacht werden kann, ist aber auch in diesen Fällen die Exergie die geeignete Größe.

die Anergie²⁰ zur Erhaltungsgröße der Energie ergänzt (siehe dazu auch BUCK 1978, SCHÄFER 1982). Am bisher noch weitgehend üblichen Einführungsverfahren müßte dabei wenig geändert werden: im Falle mechanischer Systeme stimmen beide Begriffe überein.

Die Beschäftigung mit dem Exergiebegriff und die dadurch vertiefte Einsicht in die Notwendigkeit, Energie zu sparen, machen deutlich, daß die Verwendung des üblichen (energetischen) Wirkungsgrades bei der Beurteilung von Energieumwandlungsprozessen zu Fehleinschätzungen der Qualität solcher Prozesse führen kann. Diese können vermieden werden mit Hilfe des sogenannten exergetischen Wirkungsgrades, der die erzeugte Exergie mit der aufgewendeten vergleicht (siehe den folgenden Aufsatz in diesem Heft (BACKHAUS et al. 1984)).

Schulische Aspekte Die Überlegungen dieses Aufsatzes haben, so hoffen wir, gezeigt, daß die Problematik der Energieentwertung und Irreversibilität auf sehr unterschiedlichen Niveaus behandelt werden kann. Bereits auf der Ebene des qualitativen Begriffes, wie er im vorangegangenen Aufsatz behandelt wurde, lassen sich viele Einsichten gewinnen, die zu einem besseren Verständnis der Energieproblematik beitragen. Der Übergang zur quantitativen Größe auf der Grundlage der Additivitätsforderung kann dann den Ausgangspunkt bilden für die zahlenmäßige Abschätzung und Beurteilung der mit Energieumwandlungen verbundenen Entwertungen und die Untersuchung des Zusammenhanges mit anderen Einflußgrößen, insbesondere der Temperatur. Ist man an einer breiteren Behandlung der Thermodynamik interessiert, bietet es sich an dieser Stelle an, ideale Gase und die Beziehung zwischen der mit einem Gasthermometer gemessenen Temperatur Θ und der thermodynamischen Temperatur T zu untersuchen.

Die Erweiterung der Anwendbarkeit des Entwertungsbegriffes auf die Zustandsänderungen der an den untersuchten Prozessen beteiligten Systeme trägt, so interessant und erschließend sie fachlich auch ist, zu einem besseren Verständnis energetischer Probleme nur wenig bei. Die Unterscheidung zwischen Entropiebegriff und Exergiebegriff könnte sich, so gesehen, als für die Schule irrelevant erweisen.

Literatur

- [1] BAEHR, H. D.: Thermodynamik, Springer: Berlin usw. 1981
- [2] BACKHAUS, U., SCHLICHTING, H. J.: Die Unumkehrbarkeit natürlicher Vorgänge – Phänomenologie und Messung als Vorbereitung des Entropiebegriffes, MNU 34/3, 153-160 (1981)
- [3] BACKHAUS, U.: Die Entropie als Größe zur Beschreibung der Unumkehrbarkeit von Vorgängen, Dissertation, Universität Osnabrück 1982
- [4] BACKHAUS, U., SCHLICHTING, H. J.: Der Entropiebegriff als Bindeglied zwischen Physik und Chemie, phys. did. 12/2, 35 (1985)
- [5] BACKHAUS, U., SCHLICHTING, H. J.: Der exergetische Wirkungsgrad, PU 18/3, S. 58 (1984)
- [6] BORN, M.: Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik, Phys. Zeitschr. 22, 219-224, 249-254, 282-286 (1921)

²⁰Die Anergie ist als Pendant der Exergie der Teil der Energie eines Systems, der (unter Beteiligung der Umgebung) nicht in Arbeit verwandelt werden kann (siehe z. B. BAEHR 1981, S. 135 ff).

- [7] BUCK, P.: Sollten wir Energie auf der Sekundarstufe I wirklich als Erhaltungsgröße einführen? phys. did. 5, 199-218 (1978)
- [8] CALLEN, H. B.: Thermodynamics, Wiley: New York usw.1960, S. 37 ff.
- [9] CZIHAK, G., LANGER, H., ZIEGLER, H.: Biologie. Ein Lehrbuch, Springer: Berlin usw. 1981
- [10] FEUERLEIN, R.: Physik I, Bay. Schulbuchverlag: München 1978, S. 19 ff.
- [11] FRICKE, J., BORST, W. L.: Energie. Ein Lehrbuch der physikalischen Grundlagen, Oldenbourg: München, Wien 1981
- [12] GREHN, J. U. A.: Metzler Physik (Gesamtband), J. B. Metzlersche Verlagsbuchhandlung: Stuttgart 1980, S. 4, 44 ff.
- [13] HOLMAN, J. P.: Thermodynamics, McGraw Hill: Tokyo usw. 1980
- [14] JOB, G.: Der Antrieb chemischer Reaktionen als Grundgröße, PU 18/3, S. 63 (1984)
- [15] SCHÄFER, K.: Energie im Physikunterricht und im Alltagsleben, in: BÖHM, W., SIMONIS, M. (Hrsg), Weltproblem Energie, Dokumentation des gleichnamigen SII-Kurses, 9.-12. 3. 1981 in Koblenz, Studienmaterialien Bd. 50: Speyer 1982
- [16] SCHLICHTING, H. J.: Energie und Energieentwertung, Quelle & Meyer: Heidelberg 1983
- [17] SCHLICHTING, H. J., BACKHAUS. U.: Energieverbrauch und Energieentwertung, PU 18/3, S. 24 (1984)
- [18] SCHMIDT, E.: Technische Thermodynamik – Grundlagen und Anwendungen, Band 1: Einstoffsysteme. Springer: Berlin usw. 1975
- [19] STEGMÜLLER, W.: Probleme und Resultate der Wissenschaftstheorie und Analytischen Philosophie, Band II: Theorie und Erfahrung, Springer: Berlin usw.1970
- [20] STEIN, R.: Einführung in die Elektrochemie; Theorie und Praktikumsversuche, Lehrmittelbau Prof. Dr. Maey GmbH: Bonn 1978
- [21] WEYL, H.: Philosophie der Mathematik und Naturwissenschaften, Oldenbourg: München, Wien 1976
- [22] WIBERG, E.: Die chemische Affinität. Eine Einführung in die Lehre von der Triebkraft chemischer Reaktionen, de Gruyter: Berlin 1964
- [23] ZEMANSKY, M. W.: Heat and Thermodynamics, McGraw Hill: Tokyo usw. 1968