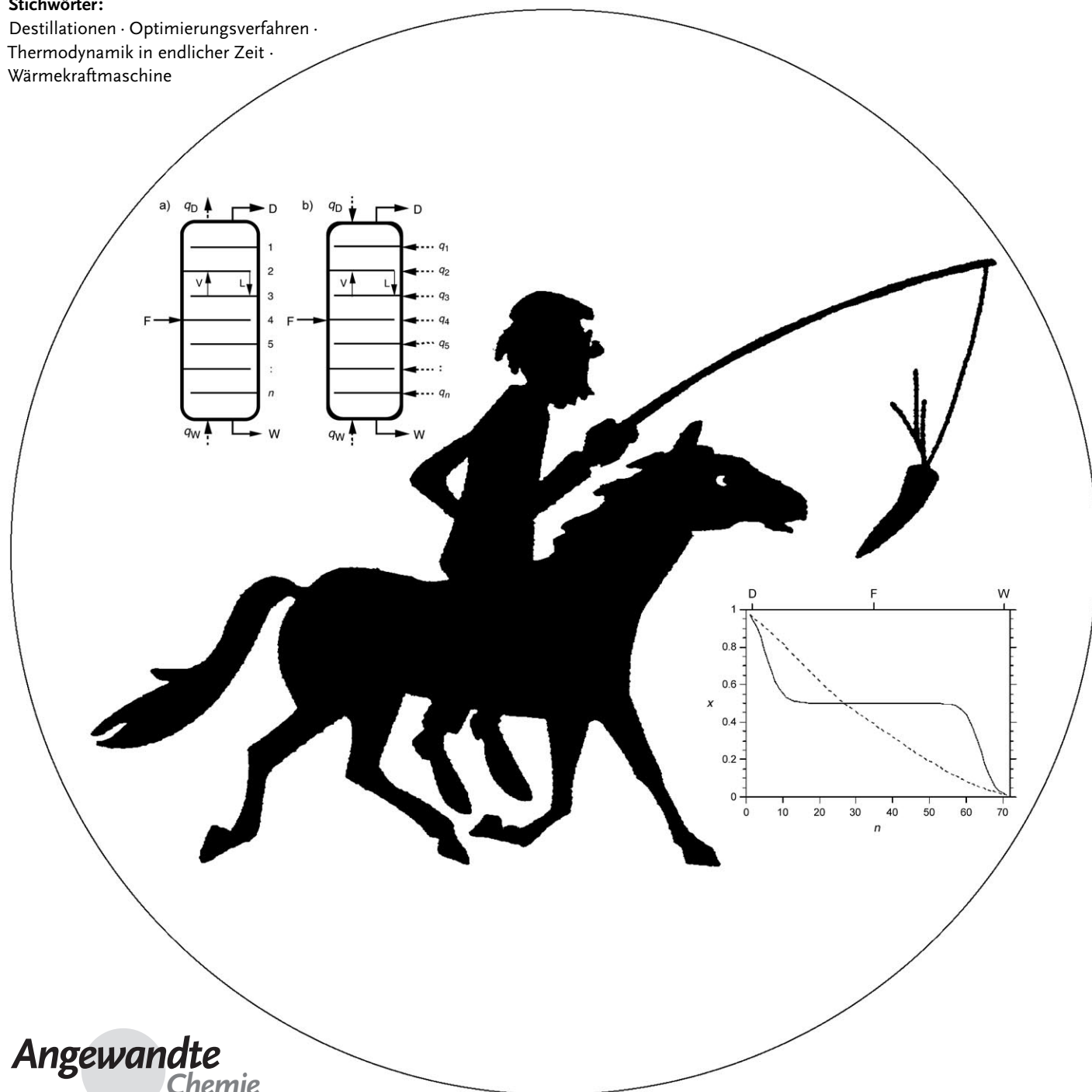


# Aktuelle Trends in der Thermodynamik in endlicher Zeit

Bjarne Andresen\*

## Stichwörter:

Destillationen · Optimierungsverfahren ·  
Thermodynamik in endlicher Zeit ·  
Wärmekraftmaschine



**D**as Leitmotiv der Thermodynamik in endlicher Zeit („finite-time thermodynamics“) ist der Preis der Ungeduld und seine Minimierung. Reversible Prozesse können vollständig effizient sein, laufen jedoch meist unverhältnismäßig langsam ab. In allen Situationen – chemisch, mechanisch oder ökonomisch – sind wir bereit, mehr zu zahlen, damit eine Aufgabe schneller erledigt wird. Die Thermodynamik in endlicher Zeit befasst sich mit der Entwicklung von Methoden, diese Zusatzkosten zu begrenzen, wobei diese nicht zwingend monetär sein müssen, sondern sich auch auf Energieaufwand, Entropieproduktion oder dergleichen beziehen können. Die Thermodynamik in endlicher Zeit bietet Verfahren, den optimalen Pfad oder Betriebsmodus bei minimalem Zusatzaufwand zu berechnen. Ausgangspunkt ist es dabei, das System durch den Einfluss einer zeitlich variierenden Umgebung auf den optimalen Weg zu bringen; dies ist wie das Lenken eines Pferdes, das man einer Karotte an einem Stock nachlaufen lässt.

## 1. Einleitung

Die Thermodynamik in endlicher Zeit wurde 1975 unter dem Eindruck der Ölkrise von 1973 konzipiert, und die erste Veröffentlichung erschien 1977.<sup>[1]</sup> Beim Verfassen dieses Aufsatzes lagen 597 Publikationen mit dem Schlagwort „Thermodynamik in endlicher Zeit“ vor, und viele weitere beruhen auf dem Konzept, ohne das Schlagwort zu verwenden. Die Thermodynamik in endlicher Zeit hat auch schon Einzug in Lehrbücher gefunden.<sup>[2,3]</sup> Ihre Grundidee ist sehr einfach. Die reversible Thermodynamik, mit dem Carnotschen Wirkungsgrad als prominentestem Begriff, liefert obere Grenzwerte der Effizienz aller thermischen und chemischen Prozesse, die aber nur erreicht werden können, wenn die Abläufe unendlich langsam sind. Letzteres ist nicht realistisch, und so ist es eine drängende Frage, wie weit sich die Leistung verschlechtert, wenn das Ergebnis in kürzerer Zeit erreicht werden soll. Anders gesagt: Was ist der Preis der Ungeduld? Angesichts dieser zentralen Fragestellung gehört die Thermodynamik in endlicher Zeit eindeutig in den Bereich der irreversiblen Thermodynamik.

Ausgangspunkt der Thermodynamik in endlicher Zeit war ein früher Beitrag von Curzon und Ahlborn,<sup>[4]</sup> in dem sie zeigten, dass eine Carnot-Maschine mit Wärmefestigkeit zu seinen Reservoirs eine maximale Leistung hat und am Maximum die thermische Effizienz mit Gleichung (1) beschrieben werden kann.

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_{\text{niedrig}}}{T_{\text{hoch}}}} \quad (1)$$

Gleich drei Aspekte dieser Gleichung sind bemerkenswert: Sie ist einfach und allgemein, sie ist verblüffend ähnlich zum Carnotschen Wirkungsgrad, und sie ist unabhängig vom

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2743
2. Mehr über Wärmekraftmaschinen und Kühlaggregate	2745
3. Thermodynamische Länge	2745
4. Destillation	2746
5. Chemische Reaktionen	2748
6. Gemittelt optimierte Regelung	2749
7. Ökonomie	2750
8. Mesoskopische Systeme	2750
9. Quantensysteme	2752
10. Grenzwertkontrolle	2752
11. Durch die Thermodynamik in endlicher Zeit inspirierte Anwendungen	2753
12. Inspirierende Konferenzen	2753
13. Ausblick	2754

Ausmaß der Wärmefestigkeit. Es stellte sich heraus, dass der gleiche Ausdruck bereits zweimal zuvor für ähnliche Systeme formuliert worden war und wieder in Vergessenheit geriet.<sup>[5]</sup>

Die meisten anfänglichen Publikationen zur Thermodynamik in endlicher Zeit behandelten Wärmekraftmaschinen und Kühlaggregate mit einer Reihe von Verlustmechanismen, vor allem solche aufgrund der Ankopplung an die Umgebung, also endoreversible<sup>[6]</sup> Maschinen. Da diese viel einfacher zu behandeln waren als beispielsweise chemische Reaktionen, erschien eine Vielzahl von Publikationen zu derartigen endoreversiblen Maschinen. So wurde ein Punkt erreicht, an dem manche annahmen, dass es bei der Thermodynamik in endlicher Zeit ausschließlich um solche Maschinen geht. Dies ist keineswegs zutreffend. Die Thermodynamik in endlicher Zeit deckt vielmehr alle thermodynamischen Prozesse ab, wobei als zusätzliche Randbedingung eine finite Prozessdauer hinzukommt. In den letzten Jahren ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, in denen Thermodynamik in endlicher

[\*] Prof. B. Andresen  
Niels-Bohr-Institut, Universität Kopenhagen  
Universitetsparken 5, DK-2100 Kopenhagen (Dänemark)  
E-Mail: andresen@nbi.ku.dk  
Homepage:  
<http://www.fys.ku.dk/~andresen/BAhome/welcome.html>

Zeit zur Analyse von chemischen Reaktionen und Trennungsprozessen eingesetzt wurde.<sup>[7–20]</sup>

Grundlagenforschung und Anlagentechnik leben weitgehend in getrennten Welten mit eigenen Zeitschriften und Konferenzen. Es hat daher etliche Jahre gedauert, bis die Thermodynamik in endlicher Zeit Eingang in die Ingenieurwissenschaften fand. Erstmals wurde sie 1994 von Bejan angewendet<sup>[21]</sup> und in der Folge als Minimierung der Entropieproduktion bezeichnet. Dies ist ein unglücklicher Name, der die Methode auf eben die Minimierung der Entropieproduktion begrenzen würde, während die Thermodynamik in endlicher Zeit die irreversible Thermodynamik viel breiter beschreibt und viele Zielfunktionen umfassen kann. Zu Beginn lag das Interesse vor allem auf der Maximierung der Energieerzeugung und der Minimierung der Entropieproduktion, doch wurden bald andere Zielvariablen eingeführt.<sup>[15,20,22]</sup>

Ein wichtiger Vorgänger der Thermodynamik in endlicher Zeit in Bezug auf die Verbesserung der Effizienz thermodynamischer Systeme ist die Analyse von Verfügbarkeit, Exergie und zweitem Hauptsatz der Thermodynamik.<sup>[23,24]</sup> (Eine schöne Übersicht zu diesen Ansatz findet sich in Lit. [25].) Dabei wird in der Regel angestrebt, die Minimierung der Entropieproduktion nicht durch Veränderung des gesamten Prozessablaufs, sondern durch Variation einzelner Systemparameter (Stoff-Flüsse, Kontaktflächen, Temperaturen usw.) zu erreichen. Auch wenn sie keine optimale Effizienz erreicht, erfreut sich die Methode weiterhin praktischer Anwendungen, und die Exergieanalyse ist in der Tat ein substanzieller Fortschritt im Vergleich zu älteren Energieflussanalysen. Zudem war dieser Ansatz eine wichtige Inspiration für die Entwicklung der Thermodynamik in endlicher Zeit.

Im Vergleich zur klassischen reversiblen Thermodynamik ist die Auswahl einer Zielfunktion ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal der Thermodynamik in endlicher Zeit. In der reversiblen Thermodynamik sind alle Zielfunktionen zugleich am Optimum, es fallen keine Verluste an, und alle Beschreibungen sind gleich gut. Dies ist bei finiter Zeit grundsätzlich nicht der Fall. Hier hängt der optimale Betriebsmodus von unserer Vorgabe für Energieerzeugung, Effizienzsteigerung, Minimierung der Entropieproduktion usw. ab. Dies ist vom Autofahren geläufig, bei dem es unterschiedliche Strategien gibt, je nachdem, ob das Ziel schnellstmöglichst erreicht werden soll, der Benzinverbrauch am geringsten sein soll oder die Reise möglichst angenehm sein soll. Erstaunlicherweise wurde behauptet, dass die Ziel-

funktion, beispielsweise bei einer Wärmekraftmaschine, keine Rolle spielt, da jegliche Energie, die nicht als Leistung entzogen wird, als Wärme in der Umgebung endet. Hier liegt eine unpräzise Definition bei der Unterscheidung von System und Umgebung vor.<sup>[26]</sup> Wie stets in der Wissenschaft, ist bei der Systemdefinition besondere Vorsicht walten zu lassen.

Bei der Analyse eines hypothetischen Kraftwerks<sup>[27]</sup> in Bezug auf Profit, Brennstoffbedarf und erzeugte Elektrizität wurde gefunden, dass ein optimaler Betrieb bei einer bestimmten Kombination von maximaler Leistung und minimaler Entropieproduktion erreicht wurde. Diese Beziehung hängt von den relativen Preisen des Brennstoffs und des Stroms ab. Darauf aufbauend wurde die „ökologische Funktion“  $E' = w - T_{\text{niedrig}} \sigma$  als die „richtige“ Zielvorgabe für die Stromproduktion vorgeschlagen.<sup>[22]</sup> Auch bei diesem Beispiel eines Kraftwerks liegt eine lineare Kombination der Leistung  $w$  und der produzierten Entropie  $\sigma$  vor. Da es eine unendliche Zahl gleichwertiger Linearkombinationen gibt, ist die Wahl eine Geschmacksfrage, wenn nicht physikalische Gründe bestehen, bestimmte Wertepaare zu bevorzugen. Der optimale Bereich bewegt sich dabei zwischen minimaler Entropieproduktion (nahezu reversible Prozesse) und maximaler Leistung.<sup>[27]</sup> Diese gleichzeitige Vorgabe ist jedoch einzigartig und extrem.

Die irreversible Thermodynamik scheint sich in viele Einzelbereiche aufgespalten zu haben, die alle um Aufmerksamkeit buhlen. Als Beispiele wurden bereits die Thermodynamik in endlicher Zeit und die Minimierung der Entropieproduktion angeführt. Die Brüsseler Schule und die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen sind ein anderer wichtiger Fall. Neben anderen gibt es zudem die erweiterte irreversible Thermodynamik sehr schneller Reaktionen, Feldformulierungen für kontinuierlich verteilte Systeme, evolutionäre Thermodynamik und GPITT.<sup>[28]</sup> Ganz zu Recht fragt sich Muschik daher in einer Übersicht, warum es so viele „Schulen“ der Thermodynamik gibt.<sup>[29]</sup>

Von Carnot an standen Prozesse und deren Grenzwerte im Mittelpunkt der Thermodynamik, in diesem Fall die Umwandlung thermischer in mechanische Energie. Mit Clausius und Gibbs verlagerte sich das Hauptinteresse auf Zustandsfunktionen in Gleichgewichten und weniger auf Umwandlungsprozesse. Zurzeit geht die Aufmerksamkeit zurück zu den Prozessen, und wir berechnen die Grenzwerte der Leistung irreversibler Prozesse und auch die kompletten Pfade, um eben diese Grenzen zu erreichen.

Einige Übersichten zur Thermodynamik in endlicher Zeit sind bereits erschienen,<sup>[30,31]</sup> sodass hier vor allem Entwicklungen des letzten Jahrzehnts und die von mir als am vielversprechendsten eingeschätzten Methoden beschrieben werden. Einige Abschnitte behandeln sehr unterschiedliche Anwendungen der Thermodynamik in endlicher Zeit, manche in Bezug auf die Funktion oder die Grundlagen und manche detaillierter als andere. Das Ziel ist es dabei, die Forschungsgebiete der Thermodynamik in endlicher Zeit weitgehend abzudecken und zugleich jeden Abschnitt in sich geschlossen zu halten.



*Bjarne Andresen ist Professor für Physik am Niels-Bohr-Institut der Universität Kopenhagen und Mitbegründer der Thermodynamik in endlicher Zeit als Forschungsgebiet. Seine gegenwärtigen Hauptinteressen liegen in der Wechselwirkung zwischen Thermodynamik, statistischer Mechanik, Optimierung und natürlichen Prozessen. Dazu zählen durch die Natur inspirierte Optimierungsstrategien und die Anwendung thermodynamischer Optimierungsverfahren auf eine Vielzahl von Prozessen aus verschiedenen Bereichen.*

## 2. Mehr über Wärmekraftmaschinen und Kälteaggregate

In den frühen Jahren der Thermodynamik in endlicher Zeit wurden Modelle verschiedener Wärmekraftmaschinen und Kälteaggregate untersucht, um die Einsatzgebiete der neuen Methoden zu testen. Diese Systeme wurden in Hinblick auf maximale Leistung, maximale Effizienz und minimale Entropieproduktion optimiert und bezogen sich meistens auf Namensmaschinen (Carnot- und Stirling-Maschine, Otto- und Diesel-Motor usw.), die mit ihren Reservoirs durch einfache Wärmeübertragungsmechanismen verbunden sind. Hierfür lassen sich das Newton-Gesetz, das Strahlungsgesetz, die Dulong-Petit-Regel oder einfache Potenzreihen anwenden. Im Laufe dieser Studien wurden auch wertvolle Einblicke in den qualitativen Unterschied erhalten, den ein geschwindigkeitsunabhängiger Verlust ausmacht, und die deutlichen Ähnlichkeiten der unterschiedlichen Übertragungsgesetze wurden erkannt. Niemand würde allerdings auf der Grundlage dieser einfachen Modelle eine Maschine oder einen Kältschrank konzipieren. Reale Anwendungen erfordern wesentlich ausgefeiltere Modelle, die Hand in Hand mit Experimenten entwickelt wurden. Von einem derartigen Ansatz ausgehend<sup>[32]</sup> erstellten Gordon und Ng ein Buch über die Konstruktion und Wartung von Kühlern.<sup>[33]</sup>

Einige sehr produktive Gruppen setzen diese alte Tradition fort und behandeln eine Reihe von Namensprozessen in Wärmekraft- und Kältemaschinen mit unterschiedlichen Formulierungen für die Wärmeübertragung sowie mit und ohne Dissipationsterme und einer konstanten totalen Wärmeleitfähigkeit, die für die Verteilung zwischen den warmen und kalten Systemteilen zur Verfügung steht.<sup>[34]</sup> Die Wechselbeziehung zwischen Leistung und Effizienz ist dabei im Wesentlichen für alle gleich. Eine gewisse Innovation bietet die Nutzung komplexer Zahlen zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit, wobei die Bedeutung des imaginären Anteils der Wärmeleitfähigkeit und der übertragenen Wärme aber noch unklar ist.<sup>[35]</sup>

Eine Reihe anderer Zielfunktionen für die Optimierung von Wärmekraft- und Kältemaschinen wurden vorgeschlagen. Eine „ökologische Funktion“ wurde bereits vorgestellt. Der entsprechende ökologische Koeffizient der Leistungsfähigkeit, definiert als Quotient von erzeugter Leistung oder Kühllast zur Geschwindigkeit des Verfügbarkeitsverlusts (oder der Entropieerzeugungsrate),<sup>[36]</sup> hat beträchtliche intuitive Vorteile, ist aber in Bezug auf die Ungeduld immer noch zwischen maximaler Leistungs- und minimaler Entropieproduktion angesiedelt. Die Betrachtung der Leistungsdichte bietet eine besonders kompakte Formulierung der Zielfunktion, das heißt, der erzeugten Leistung relativ zum Maximalvolumen des Kreisprozesses.<sup>[37]</sup> In ähnlicher Weise steht die „Leistung für das Geld“ im Mittelpunkt des thermökonomischen Kriteriums (siehe Abschnitt 7) der Kostendichte.<sup>[38,39]</sup>

Wertvolle Einblicke in dezentrale Systeme wurden schon früh von Gordon und Zarmi erhalten, die die Atmosphäre als eine von den durch die Sonnenstrahlung verursachten Temperaturgradienten angetriebene Wärmekraftmaschine behandelten, um die maximale Energie zu bestimmen, die Wind

entzogen werden kann.<sup>[40]</sup> Kurz danach wandte De Vos allgemeinere Methoden der Thermodynamik in endlicher Zeit auf das gleiche Problem an.<sup>[41]</sup>

## 3. Thermodynamische Länge

Die thermodynamische Länge ist einer der wesentlichen Parameter, die von der Thermodynamik in endlicher Zeit eingeführt wurden. Das damit zusammenhängende Konzept beginnt recht abstrakt, liefert aber realistische Grenzen für die Leistung [Gl. (3) und (4)] und die Pfade im Konfigurationsraum, auf denen diese Leistung zu erreichen ist. Diese Grenzwerte sind wesentlich aussagekräftiger als die traditionellen Grenzwerte der Thermodynamik,  $\Delta A \geq 0$  und  $\Delta S \geq 0$ .

Schon 1975 definierte Weinhold<sup>[42]</sup> eine thermodynamische Größe an einem Punkt als  $\mathbf{M}_U = d^2U/d\mathbf{X}d\mathbf{X}$ , wobei  $U$  die innere Energie des System ist und  $\mathbf{X}$  alle anderen extensiven Variablen abdeckt (Entropie, Volumen, Teilchenzahl usw.). Darauf aufbauend wurde bald eine thermodynamische Länge entlang eines gegebenen Pfads (beispielsweise eine Adiabate oder Isotherme)<sup>[43]</sup> gemäß dem Standardausdruck in Gleichung (2) formuliert.

$$L = \int_{\text{spezifischer Pfad}} \sqrt{d\mathbf{X} \mathbf{M} d\mathbf{X}} \quad (2)$$

Es dauerte allerdings lange, bis man diese Länge interpretieren konnte. Salamon und Berry<sup>[44]</sup> stellten fest, dass das Quadrat dieser Länge  $L$  bei Kombination mit einer intrinsischen Relaxationszeit  $\varepsilon$  und der Prozessdauer  $\tau$  einen unteren Grenzwert für die Dissipation (verlorene Exergie oder Verfügbarkeit)  $\Delta A$  in dem jeweiligen Prozess liefert [Gl. (3)].

$$\Delta A \geq \frac{L^2 \varepsilon}{\tau} \quad (3)$$

Gleichwertigkeit wird erreicht, wenn die thermodynamische Geschwindigkeit  $dL/dt$  den gesamten Prozess über konstant ist. Ein ähnlicher Ausdruck wurde für das entropische Maß  $\mathbf{M}_S = -d^2S/d\mathbf{X}d\mathbf{X}$  entwickelt, das die Grenzen der Entropieproduktion festlegt.<sup>[45]</sup> Auch Systeme, die durch ihre Zustandseigenschaften statistisch beschrieben werden können, lassen sich mit diesem Ansatz behandeln,<sup>[46]</sup> wobei die einfache Diagonalmatrix  $\mathbf{M}_S = -[1/p_i]$  genutzt wird. Die Dissipation von Prozessen mit schrittweisen Übergängen von einem in einen anderen Gleichgewichtszustand ist begrenzt durch den Ausdruck in Gleichung (4), wobei  $N$  die Zahl der Prozess-Schritte ist.<sup>[47]</sup> Hierbei wird Gleichwertigkeit erreicht, wenn alle Schritte die gleiche Länge  $L/N$  haben.

$$\Delta S \geq \frac{L^2}{2N} \quad (4)$$

Ausgangspunkt für die Berechnung einer thermodynamischen Größe ist stets die vollständige Zustandsgleichung des betrachteten Systems. Für ein ideales Gas mit nur zwei Freiheitsgraden wäre das Gleichung (5) in energetischer Sichtweise und Gleichung (6) bei entropischer Betrachtung ( $a$



und  $b$  sind Konstanten). Diese Ausdrücke führen zu den beiden Matrizen (7) und (8). Die Matrizen enthalten normale thermodynamische Größen, und die der Entropie ist zudem diagonal.

$$U(S, V) = b e^{S/C_v} V^{-k/C_v} \quad (5)$$

$$S(U, V) = C_v \ln U + k \ln V + a \quad (6)$$

$$\mathbf{M}_U = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{T}{C_v} & -\frac{P}{C_v} \\ -\frac{P}{C_v} & \left(1 + \frac{k}{C_v}\right) \frac{P}{V} \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$\mathbf{M}_S = - \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{C_v}{U^2} & 0 \\ 0 & \frac{k}{V^2} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Wenn Parameter für Materialien  $n_i$  mit einbezogen werden, lassen sich auch chemische Reaktionen beschreiben. Die Zustandsgleichung wird dann wesentlich komplizierter [Gl. (9)].<sup>[48]</sup>

$$U(S, V, \{n_i\}) = b e^{\frac{S}{N C_v}} N \prod_i \left[ \left( \frac{n_i}{V} \right)^{\frac{k}{C_v}} \frac{1}{m_i} \right]^{\frac{N}{k}} \quad (9)$$

Hierbei ist  $N$  die Gesamtmenge des Materials,  $N = \sum_i n_i$ , und  $m_i$  ist die Masse der Teilchenart  $i$ . Dies ist die generelle Form der besser bekannten partiellen Zustandsfunktionen,  $PV = NRT$ ,  $U = C_v T$  und  $\mu_i = kT [\ln(n_i/V) - (C_v/k) \ln(m_i k T) + a]$ , die jeweils eine Projektion von Gl. (9) mit bestimmten, konstant gehaltenen Parametern sind. Die Berechnung der Länge selbst erfordert jedoch die vollständige Form. Für eine Mischung idealer Gase ergibt sich Gleichung (10). Dieser Ausdruck wird in den Abschnitten 4 und 5 für die Optimierung von Destillationen und chemischen Reaktionen verwendet. Die letzte Zeile und Spalte sind eine kondensierte Notation aller beteiligten Partikel  $i$  oder  $j$ , und  $\delta_{ij}$  ist die Kronecker-Deltafunktion, sodass der Term nur in der Diagonale der Matrix auftaucht.

$$\mathbf{M}_U = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_i} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_i} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial n_j} \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{T}{N C_v} & -\frac{P}{N C_v} & \frac{\mu_i}{N C_v} - \frac{T}{N} \\ -\frac{P}{N C_v} & \left(1 + \frac{k}{C_v}\right) \frac{P}{V} & -\frac{k}{C_v} \frac{\mu_i}{V} \\ \frac{\mu_i}{N C_v} - \frac{T}{N} & -\frac{k}{C_v} \frac{\mu_i}{V} & \mu_i \left( \frac{\mu_i}{U} - \frac{1}{N} \right) - \frac{1}{N} \mu_j + \frac{1}{N^2} U + \frac{RT}{N_j} \delta_{ij} \end{pmatrix}$$

Offensichtliche Anwendungen dieser Darstellung für Destillationen und stufenweise chemische Reaktionen sind in den folgenden beiden Abschnitten beschrieben. Dieses Optimierungsverfahren ist aber auch in der Ökonomie (Abschnitt 7), für mesoskopische Systeme (Abschnitt 8) und in der Verschlüsselungstheorie<sup>[49]</sup> eingesetzt worden.

Weitere Geometrisierungen der Thermodynamik mit unterschiedlichen Definitionen haben sich in vielen Zusammenhängen als nützlich erwiesen, beispielsweise bei der Beschreibung von schwarzen Löchern,<sup>[50]</sup> Materialverhalten,<sup>[51]</sup>

Fluktuationen<sup>[52]</sup> und der grundlegenden thermodynamischen Theorie,<sup>[53]</sup> wobei die Geometrien unterschiedlich festgelegt werden können.<sup>[54]</sup>

## 4. Destillation

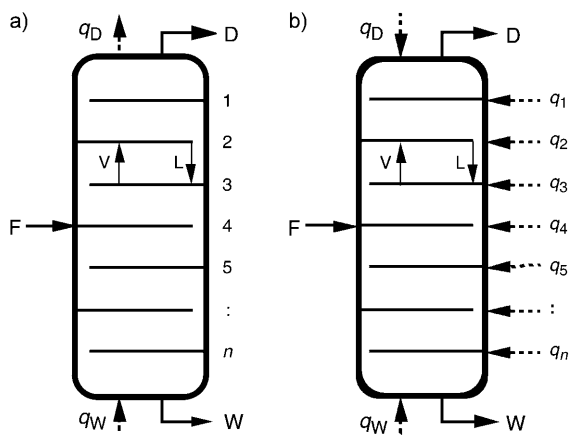
Als ein erstes Beispiel geometrischer Optimierung sei eine Glockenbodendestillation betrachtet. Dieser Standardvorgang in der chemischen Verfahrenstechnik hat ein erhebliches Verbesserungspotenzial und wird unter beträchtlichem Kostenaufwand im industriellen Großmaßstab durchgeführt (beispielsweise bei der Erdölraffinerie), ist aber thermodynamisch recht ineffizient. Selbst unter den besten Bedingungen für die Auftrennung einer 50:50-Mischung in die Einzelkomponenten in einer idealen Kolonne unendlicher Länge liegt die maximale thermodynamische Effizienz bei 69%. In der Praxis ist der entsprechende Wert noch wesentlich niedriger. Das Hauptproblem liegt dabei in der Konstruktion der Destillationskolonne: Die gesamte Wärme wird am Boden der Kolonne zugeführt und am Kopf entzogen, sodass sich der Temperaturgradient über die gesamte Kolonne verteilt, obwohl am meisten Wärme bei der Gemischzufuhr in der Mitte der Kolonne benötigt wird. Verbesserungen können nur bei zusätzlicher Kontrolle des Prozesses erreicht werden, was Freiheit für Eingriffe in die Konstruktion bedingt. Eine offensichtliche Erweiterung ist die Fähigkeit, in jedem Destillationsboden Wärme zuzuführen oder zu entziehen, je nachdem, wie es die Optimierung erfordert. Während das Konzept einer derartigen diabatischen Destillationskolonne keineswegs neu ist (siehe beispielsweise Lit. [24,55]), liegt die Innovation in der Berechnung der optimalen Verteilung der Wärme, und genau das ist der Punkt, an dem die thermodynamische Länge ins Spiel kommt.

Exakt betrachtet ist eine Destillation in einer Glockenbodenspalte ein stufenweises Verfahren, in dem eine Flüssigkeit und ein Gas auf den  $N$  Böden jeweils im Gleichgewicht sind, wobei der Bereich zwischen den Böden nicht betrachtet wird. Davon ausgehend lässt sich die thermodynamische Länge  $L$  vom Sumpf bis zum Kopf der Kolonne für eine vorgegebene Reinheit der leichten und schweren Fraktionen berechnen. Wie im vorhergehenden Abschnitt festgestellt, haben im am wenigsten dissipativen Pfad alle Böden die gleiche thermodynamische Länge  $L/N$ . Es verbleibt die Aufgabe, von der thermodynamischen Länge ausgehend rückwärts die geeigneten Zielvorgaben zu bestimmen, beispielsweise die Temperatur der Mischung in jedem Boden.

In jedem Boden der Destillationskolonne ist die Energie der Mischung eine Funktion zahlreicher extensiver Variablen: Volumen, Entropie und Menge der leichten Komponente und Menge der schweren Komponente, jeweils in der flüssigen Phase und im Dampf. Die 8 Variablen spannen eine metrische  $8 \times 8$ -Matrix auf [Gl. (10)]. Zum Glück lässt sich die Komplexität durch eine Reihe von Überführungsgleichungen erheblich reduzieren. So kann von der Massenerhaltung beider Komponenten ausgegangen werden, die Kolonne arbeitet typischerweise bei konstantem Druck, und es herrschen Gleichgewichte zwischen der flüssigen Phase und dem Dampf auf den Stufen. Die Kombination dieser Randbedingungen

führt zu nur einem einzigen Freiheitsgrad, für den wir der Einfachheit halber die Temperatur jedes einzelnen Bodens verwenden.<sup>[11]</sup>

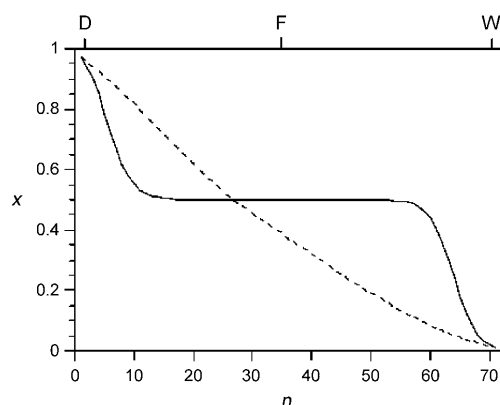
Zur Verdeutlichung wird als konkretes Beispiel die Trennung einer idealen 50:50-Mischung von Benzol und Toluol in einer Kolonne mit 72 Böden in die nahezu reinen Komponenten betrachtet. (Dabei lassen sich unterschiedliche Reinheitsvorgaben verwenden.) In Abbildung 1 wird die entsprechende diabatische Kolonne mit einer konventionel-



**Abbildung 1.** a) Eine konventionelle Destillationskolonne mit  $n$  Glockenböden, Raten für Gemischzufuhr, Destillat und Sumpf,  $F$ ,  $D$  bzw.  $W$ , sowie den Kühl- und Heizraten  $q_W$  und  $q_D$ . b) Eine Destillationskolonne mit Wärmezufuhr oder -abfuhr auf allen  $n$  Böden.

len adiabatische Destillationskolonne verglichen. Bei der Betrachtung der Destillation selbst, also der Vernachlässigung der Realisierung von Wärmezufuhr und -abfuhr, reduziert der absolut beste Operationsmodus den Exergiebedarf um den Faktor 4 im Vergleich zur konventionellen adiabatischen Prozessführung.<sup>[11]</sup> Für eine Kolonne mit unendlich vielen Böden würde die thermische Effizienz gegen 1 gehen (reversible Trennung). Der physikalische Grund dafür liegt darin, dass bei einer konventionellen Kolonne die Energie- und Massenerhaltung hohe Temperatursprünge im Bereich der Rohstoffzufuhr bedingen, während bei der optimalen diabatischen Kolonne die Freiheit der Temperaturkontrolle jedes Bodens es gestattet, die Trennungslast gleich auf alle Böden zu verteilen und diese bei unendlicher Zahl von Böden gegen null geht (Abbildung 2).

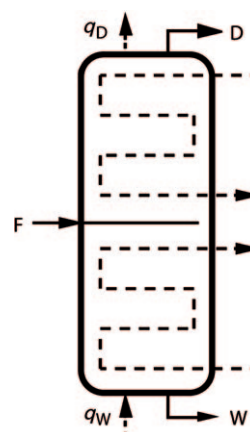
Weitere Arbeiten bezogen realere Bedingungen in die Optimierung mit ein, wobei zuerst die Verluste bei den Wärmeübertragungsprozessen betrachtet wurden.<sup>[12]</sup> Während sich die thermodynamische Effizienz bei der Einführung einer weiteren Dissipation natürlich etwas reduziert, bleibt die generelle Schlussfolgerung, dass eine gleichförmige Verteilung der Wärmelast optimal ist. Verfahrenstechnisch ist es allerdings aufwendig, die Destillationskolonne an vielen Stellen zu öffnen, und es kann auch nicht trivial sein, die unterschiedlichen Heiz- und Kühlmedien bei den für die jeweiligen Böden spezifizierten Temperaturen vorzuhalten. Eine konsequente Idee ist es daher, die Wärmetauscher vom Kopf bis zur Zufuhr und vom Sumpf bis zur Zufuhr intern zu



**Abbildung 2.** Flüssigkeitszusammensetzung  $x$  (Molenbruch der leichten Komponente) als Funktion der Zahl an Böden (vom Kühler her gezählt) für die konventionelle Trennung einer idealen Benzol/Toluol-Mischung (—) und für eine Trennung mit gleichem thermodynamischen Abstand (-----). Im letzten Fall ist der Trennungsaufwand nahezu gleich über die Böden verteilt.

verketten<sup>[10]</sup> (Abbildung 3). Bei diesem Vorgehen sind im Vergleich zum konventionellen Verfahren nur vier weitere Durchführungen in die Kolonne erforderlich und es werden nur eine heiße Wärmequelle und eine kalte Wärmesenke benötigt. Obwohl dieser Kompromiss nicht optimal ist, beträgt die entgangene Entropieeinsparung nur 12 %.

Es wurde diskutiert, ob eine konstante thermodynamische Geschwindigkeit oder eine nach Onsager<sup>[56]</sup> berechnete konstante thermodynamische Kraft besser ist. Während bei der Berechnung der geometrischen thermodynamischen Grenzen weniger Annahmen gemacht werden müssen, zeigte sich letztlich, dass für temperaturunabhängige Wärmeparameter (z.B. die Wärmekapazität) beide Ansätze die exakte, optimale Lösung reproduzieren. Bei Variation der Parameter folgt die Berechnung der thermodynamischen Geschwindigkeit bis zur Ordnung  $N^{-2}$  der exakten Lösung in allen Fällen mit einer moderaten Zahl an Böden  $N$ , während die Methode über die konstante thermodynamische Kraft schon früher abweicht.<sup>[8]</sup> Für die meisten praktischen Fragestellungen mit



**Abbildung 3.** Diabatische Destillationskolonne mit stufenweisem Wärmetausch (-----), sodass nur ein heißes und ein kaltes Reservoir benötigt werden.

geringen bis mittleren Geschwindigkeiten sind aber beide Methoden nahe der optimalen Lösung.<sup>[57]</sup>

Andere Arbeitsgruppen haben konventionellere Methoden der Entropieminimierung zur Optimierung diabatischer Destillationen eingesetzt.<sup>[9,14,58–60]</sup>

## 5. Chemische Reaktionen

Die ersten Anwendungen der Thermodynamik in endlicher Zeit außerhalb des Bereichs der Wärmekraftmaschinen folgten 1980,<sup>[19]</sup> wobei die Geschwindigkeit der Produktbildung in einem Flussreaktor im Mittelpunkt stand. Ein Bericht über eine statische mechanische Version erschien 1996.<sup>[17]</sup> Mironova wendete die optimierte Regelung auf chemische Reaktionen an.<sup>[18,61,62]</sup>

Der optimale Temperaturverlauf für die industriell wichtige Reaktion der Ammoniaksynthese,  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ , wurde mit einer Geschwindigkeitsgleichung nach Temkin-Pyzhev ermittelt.<sup>[63]</sup> Dieser optimale Verlauf ist entgegengesetzt dem in typischen industriellen Ammoniakreaktoren, was auf einen beträchtlichen Spielraum für Effizienzverbesserungen bei festgelegter Katalysatormenge hinweist. Bemerkenswert ist ferner, dass der optimale Pfad und die Gleichgewichtsrouten um nahezu konstant 35 K voneinander abweichen, was stark an die über die thermodynamische Geschwindigkeit ermittelten optimalen Pfade erinnert (Abschnitt 3). In der Folge wurden allgemeingültig Reaktionen des Typs  $nA \rightleftharpoons mB$  für alle möglichen stöchiometrischen Koeffizienten  $n$  und  $m$  sowie Aktivierungsbarrieren analysiert.<sup>[64]</sup> Die optimalen Pfade für die Erzeugung von B aus der Vorstufe A setzen sich aus expliziten Pfaden entlang der Grenzen sowie internen Routen zusammen, was von den jeweiligen Parametern abhängt.

Nur wenig später wurde das verzwicktere Problem der maximalen Ausbeute eines Zwischenprodukts B zu einer bestimmten Zeit in der Reaktionsfolge  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$  mit Arrhenius-Verhalten im Detail gelöst.<sup>[15]</sup> Diese Fragestellung geht bis in die fünfziger Jahre zurück, als die Möglichkeiten für die vollständige Lösung noch nicht zur Verfügung standen. Die Leistungsfähigkeit der Theorie der optimalen Kontrolle,<sup>[15]</sup> mit häufigen Wechseln zwischen Zustands- und Cozustandsvariablen im Verlauf der Optimierung, gestattet das Auffinden des optimalen Zeitverlaufs der Reaktortemperatur, um eine maximale Ausbeute an Zwischenprodukt B zu erzielen. Ein interessanter Nebenaspekt ist, dass für bestimmte Kombinationen der Aktivierungsenergien der vier Elementarreaktionen die zulässige Dauer faktisch zu groß sein kann, sodass das Produkt bereits wieder verschwindet, es sei denn, die Temperatur ginge gegen null, was die Reaktion anhalten und so nur Zeit vergeuden würde. In derartigen Situationen führt eine Schar möglicher Temperaturverläufe zu identischen Ergebnissen. Der Überschuss an Zeit kann überall entlang des Pfades verbraucht werden und in einzelne kleinere Abschnitte unterteilt werden. 2009 wendeten Chen et al. diese Analyse dann auf das noch etwas allgemeinere Schema  $xA \rightleftharpoons yB \rightleftharpoons zC$  an.<sup>[16]</sup>

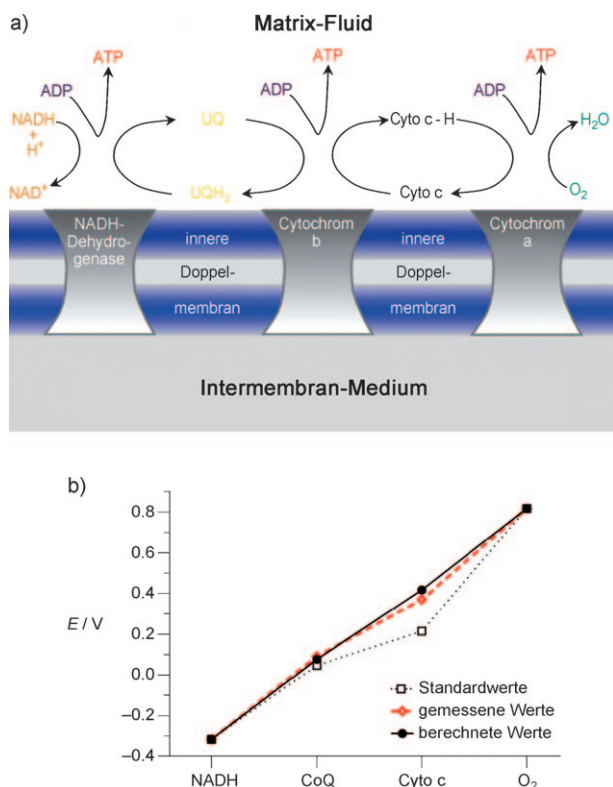
De Vos erarbeitete einen anderen Ansatz,<sup>[65]</sup> in dem ein Netzwerk chemischer Reaktionen analog zu einer endore-

versiblen Wärmekraftmaschine betrachtet wird, wozu zwei chemische Reservoirs mit einer Substanz bei zwei unterschiedlichen chemischen Potentialen (Konzentrationen) durch einen Übergangswiderstand, beispielsweise Diffusion, zu einem „chemischen Wandler“ verknüpft werden. Vergleichbare Gedankengänge liegen auch der Maximierung der Produktion von mechanischer Energie durch eine Wärmekraftmaschine zugrunde. Eine mögliche Realisierung dieses Konzepts wäre eine Osmose-getriebene Maschine, die auf unterschiedlichen Salzkonzentrationen in einem Fluss und dem Ozean beruht. Im Umkehrschluss würde eine Pumpe Süßwasser aus Salzwasser machen. Auf diese chemische Analogie aufbauend sind in der Folge eine Reihe von Arbeiten erschienen, in denen verschiedene Typen von Systemen mit zwei, drei oder vier Reservoirs mit oder ohne zusätzliche Senke so beschrieben wurden, als wären es Wärmekraftmaschinen oder -pumpen.<sup>[66,67]</sup> Die Leistungscharakteristika dieser chemischen Systeme sind in der Tat sehr ähnlich denen der entsprechenden Wärmekraftmaschinen.

Die Nutzung von Sonnenenergie in einer Halbleitersolarzelle oder zur Photosynthese ist eine ungewöhnliche „chemische Reaktion“, da in beiden Fällen einer der Reaktanten ein Photon ist und in den Folgeschritten Elektronen von einer auf eine andere Substanz übertragen werden. Die Thermodynamik dieser Prozesse ist wie aus dem Lehrbuch,<sup>[68]</sup> und alle Methoden der Thermodynamik in endlicher Zeit sind anwendbar.<sup>[38,69]</sup>

Als ein zweites Beispiel für die Optimierung der thermodynamischen Geometrie wird die Cytochrom-Kette angeführt, die kürzlich im Hinblick auf die maximale Produktion chemischer Energie in Form von ATP bei der Oxidation von Wasserstoff optimiert wurde.<sup>[20]</sup> In dieser primären Energiequelle von Mitochondrien wird nahezu aller Wasserstoff aus der Zellnahrung in einer dreistufigen Reaktionssequenz zu Wasser oxidiert (Abbildung 4a). Das technische Äquivalent ist die Brennstoffzelle, in der die Reaktion  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$  in einem einzelnen Schritt unter Erzeugung elektrischer Energie erfolgt. Bei Behandlung als stufenweiser Prozess ist analog zu der Destillation eine analytische Lösung für die Cytochrom-Kette möglich. Das erfordert die Aufstellung der kompletten Zustandsgleichung, die Berechnung der Metrik und die Reduktion der Dimensionalität des Problems unter Verwendung aller verfügbaren Randbedingungen. Dies führt zu einer Fragestellung mit nur einem Freiheitsgrad, wofür vorteilhaft das chemische Potential entlang des Reaktionspfades eingesetzt wird. Der so erhaltene optimale Pfad (Abbildung 4b) ist dem tatsächlichen Verlauf in der Cytochrom-Kette von Mitochondrien sehr ähnlich. Mitochondrien sind folglich gut für eine effiziente Energieproduktion optimiert.

Die Quintessenz dieses Beispiels besteht darin, dass sich die Thermodynamik in endlicher Zeit unter Verwendung der thermodynamischen Länge sehr gut zur Beschreibung realer Systeme eignet. Ferner zeigt der chemische Optimierungsansatz, dass natürliche Systeme aufgrund hochspezifischer Enzyme auch ohne fragile Membranen zur Trennung der Reaktanten äußerst effizient sein können. Als weiterer Vorteil gestattet die hohe Spezifität den Ablauf der Reaktion im gesamten Volumen der Mitochondrien, während eine Ober-



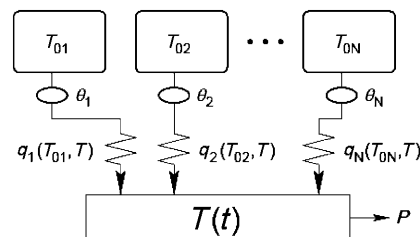
**Abbildung 4.** a) Cytochrom-Kette: Drei in die innere Doppelmembran von Mitochondrien eingebaute Proteinkomplexe dienen als Katalysatoren für die Redoxreaktionen und übertragen anschließend Elektronen schrittweise über Ubichinon (UQ) und Cytochrom c (Cyto c), bevor als Endprodukt Wasser entsteht. b) Die Standardwerte sowie die berechneten (optimiert) und gemessenen<sup>[70]</sup> Werte der elektrochemischen Potentiale jeder an der Elektronenübertragung beteiligten Einheit in der Cytochrom-Kette. Die drei Redoxschritte sind nahezu gleich.

flächenkatalyse nur zweidimensional ist. Wiederum ergibt sich Raum für Inspiration durch die Natur.

## 6. Gemittelt optimierte Regelung

Eines der leistungsfähigsten Optimierungsverfahren in der Thermodynamik ist die gemittelt optimierte Regelung. Die Theorie traditionell optimierter Regelung, beispielsweise für die Suche nach einer optimalen Prozessführung in den zuvor erwähnten chemischen Reaktionen und für endoreversible Wärmezyklen<sup>[71]</sup> ist vielfach gut beschrieben worden<sup>[72]</sup> und wird in den ersten Bänden von *Advances in Control Systems* behandelt.<sup>[73]</sup> Die wesentlichen Grundlagen werden von Rubin vermittelt.<sup>[71]</sup> Die traditionelle Theorie erfordert es, das Verhalten des Systems an jedem Zeitpunkt des Zyklus zu spezifizieren. Die gemittelt optimierte Regelung<sup>[74,75]</sup> senkt die Anforderungen und erfordert nur noch eine Definition der über den Gesamtprozess gemittelten Parameter. Ein Beispiel wäre ein System, das gleichzeitig im Kontakt mit verschiedenen Reservoirs unterschiedlicher Intensität ist. Eine mathematische Schlussfolgerung für ein solches System ist, dass der optimale Pfad an jedem Punkt aus einer Reihe konstanter Regelungsparameter aufgebaut ist,

wobei die Regelung höchstens  $n$  verschiedene Parameter umfassen kann.  $n$  ist um eins größer als die Zahl der Randbedingungen – meist eine sehr kleine Zahl. Ein schönes Beispiel ist eine Wärmekraftmaschine, die an verschiedene, kalte, wärmere und heiße, Temperaturreervoirs gekoppelt ist (Abbildung 5).<sup>[76,77]</sup> Die Frage ist nun, welche Reservoirs die

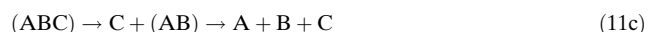
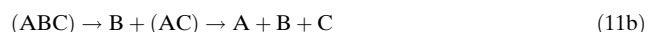
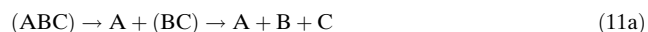


**Abbildung 5.** Modell einer endoreversiblen Wärmekraftmaschine, die mit unterschiedlichen Wärmereservoirs  $T_{0i}$  verknüpft ist und die Leistung  $P$  erzeugt.

Maschine wann wählen muss, um eine optimale Energieproduktion zu erreichen. Es stellt sich heraus, dass für bestimmte Kombinationen von Temperatur und Wärmeleitfähigkeit nur die heißen und kalten Reservoirs genutzt werden sollten, wobei trotz des potenziell nutzbaren Temperaturgradienten die Reservoirs mit mittleren Temperaturen ungenutzt bleiben. Zu der gleichen überraschenden Schlussfolgerung gelangt man, wenn das thermische System gegen chemische Potentiale ausgetauscht wird.<sup>[67]</sup>

Die gemittelt optimierte Regelung wurde von der Arbeitsgruppe Tsirlin auf eine Reihe verschiedener Optimierungsprobleme eingesetzt, wobei der Schwerpunkt auf der Thermodynamik<sup>[14,18,59,62,75,77–80]</sup> und ökonomischen Fragestellungen<sup>[79–83]</sup> lag. Die Gruppe wendete die Methode auch auf die in Abschnitt 4 behandelte Destillation an, wobei in der Minimierung des Gesamtwärmebedarfs der Kolonne der Durchsatz und Wärmefluss bei verschiedenen Temperaturen in einer gemittelten Weise betrachtet wurden.<sup>[84]</sup>

In jüngerer Zeit wurde die gemittelt optimierte Regelung auch auf die Frage nach der bestmöglichen Trennung komplexer Gemische in binären Einzelschritten angewendet. Ein Beispiel ist eine Mischung der Komponenten A, B und C mit der in Gleichung (11 a–c) spezifizierten Sequenz.



Ganz offensichtlich hängt das Ergebnis bei der Destillation von den relativen Flüchtigkeiten und bei der Trennung durch Membranen von den relativen Permeabilitäten der Substanzen sowie ihren Anteilen in der Mischung ab. Sind diese Parameter bekannt, lässt sich das optimale Vorgehen auch ohne die explizite Integration in allen Teilschritten des Trennungsverfahrens erzielen.<sup>[60,85]</sup>



## 7. Ökonomie

Die Thermodynamik in endlicher Zeit und ihre Konzepte haben auch außerhalb der traditionellen makroskopischen Thermodynamik Anwendungen gefunden. Schon früh wurde erkannt, dass die Denkweise und die Methoden der Thermodynamik in endlicher Zeit sich in zweierlei Hinsicht auch für die Wirtschaftswissenschaften<sup>[86–88]</sup> eignen. Im ersten Fall ließen sich die Formulierungen der Thermodynamik in endlicher Zeit durch bloßen Wechsel der Bedeutung der Variablen in die Ökonomie übertragen. So werden aus den Grenzwerten für thermodynamische Verluste solche für wirtschaftliche Vorgänge. Das Fallbeispiel ist eine Marktsituation, in der Käufer und Verkäufer nicht gleich gut über die aktuelle Marktlage informiert sind. Dies führt zu einem Verlust in Form eines entgangenen Rabatts, den die Käufer hätten erzielen können, wenn sie auf dem aktuellen Stand gewesen wären. Dieser Wertverlust ist der verlorenen Volumenarbeit in einem irreversiblen Prozess vergleichbar, die veraltete Kenntnis der Marktlage bedingt eine Zeitverzögerung, die der Relaxationszeit in thermodynamischen Prozessen vergleichbar ist, und die Marktpreise lassen sich wie die Temperatur in der Thermodynamik betrachten. Mithilfe dieser Analogien ergibt sich für die untere Grenze des Rabattverlusts der zu Gleichung (3) in der Thermodynamik äquivalente ökonomische Ausdruck (12).

$$\text{Rabattverlust} \geq \frac{L^2}{\tau} \quad (12)$$

Dabei stammen die Parameter aus der Ökonomie statt aus der Thermodynamik.<sup>[87]</sup> So ist  $\tau$  nun die Dauer des Handels. Für die Cobb-Douglas-Nutzenfunktion,<sup>[87]</sup>  $U(x,y) = x^a y^b$ , ist die Geometrie beispielsweise eine Spirale und somit flach in den entsprechenden Zirkularkoordinaten  $(r, \theta)$  mit der Länge zwischen den Punkten  $(x_1, y_1)$  und  $(x_2, y_2)$  gemäß Gleichung (13).

$$\begin{aligned} L((x_1, y_1), (x_2, y_2)) &= \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2} \quad \text{bei } |\theta_2 - \theta_1| \leq \pi \\ L((x_1, y_1), (x_2, y_2)) &= \sqrt{x_1^2 + y_1^2} + \sqrt{x_2^2 + y_2^2} \quad \text{bei } |\theta_2 - \theta_1| > \pi \end{aligned} \quad (13)$$

Auch ohne Verwendung der thermodynamischen Geometrie bestehen ähnliche Analogien zwischen der endoreversiblen Thermodynamik und der Ökonomie. De Vos nutzte einen Formalismus, der identisch zur Beschreibung einer Wärmekraftmaschine oder einer chemischen Maschine ist.<sup>[89]</sup> Zusammenhängend mit der Übertragung in die Ökonomie, aber noch innerhalb der technischen Anwendung, ist die Kostenoptimierung von Wärmekraftmaschinen, also die Erzielung des maximalen Gewinns bei Verkauf der Kraft (Elektrizität) und Ankauf der Wärme (Kohle).<sup>[27,38]</sup>

Auch die Gruppe um Tsirlin erkannte die systematischen Parallelen zwischen Ökonomie und Thermodynamik. In ihrer Übersicht zu dieser 1:1-Beziehung<sup>[83]</sup> finden sich auch Definitionen der Begriffe irreversibel und Temperatur für den Bereich der Wirtschaftswissenschaften. Auch die leistungsfähige Methode der gemittelt optimierten Regelung ist anwendbar, beispielsweise bei der optimalen Zeitfolge von

Marktereignissen oder der optimalen Verteilung von Zwischenhändlern.<sup>[79,81]</sup>

Ein weiterer Berührungspunkt von Ökonomie und Thermodynamik liegt in der Einführung thermodynamischer Randbedingungen in klassischen wirtschaftlichen Analysen. Das einfachste Beispiel ist die Erkenntnis, dass die Effizienz aller Prozesse mit steigendem Zeitbedarf sinkt. Betrachten wir eine Produktionsfunktion  $Q(E, L)$  zweier austauschbarer Eingangsparameter  $E$  und  $L$ , die wir uns als Energie und Arbeit vorstellen können. In diesem einfachen Fall ist der relative Preis von  $E$  und  $L$  die Steigung des Verlaufs der Austauschbeziehung zwischen  $E$  und  $L$  bei gegebener Produktion, ein sogenanntes Isoquant. Die Thermodynamik in endlicher Zeit lehrt uns, dass Produktionssteigerungen einen höheren Energieaufwand erfordern, was die entsprechenden Isoquanten bei erhöhter Produktion zu entsprechend gesteigertem Energieverbrauch führt. Diese Kenntnis hat Einfluss auf die Preisgestaltung, da die Beziehung zwischen Energiekosten und Arbeitsaufwand vorhersagbar ist.<sup>[88]</sup> Erst kürzlich wurden Argumente der Thermodynamik in endlicher Zeit in derartigen ökonomischen Betrachtungen verwendet.<sup>[90]</sup>

Eine Variante dieser Denkweise bildet die Grundlage der Thermoökonomie, die im Anlagenbau sehr aktuell ist. Trotz der häufigen Anwendung von Konzepten und Optimierungsverfahren der Thermodynamik in endlicher Zeit auf ökonomische Fragestellungen erfordert dieses wichtige Gebiet eine eigenständige Abhandlung. Eine Reihe relevanter Arbeiten mit expliziter Erwähnung der Beziehungen zwischen Ökonomie und Thermodynamik in endlicher Zeit findet sich in Lit. [91].

## 8. Mesoskopische Systeme

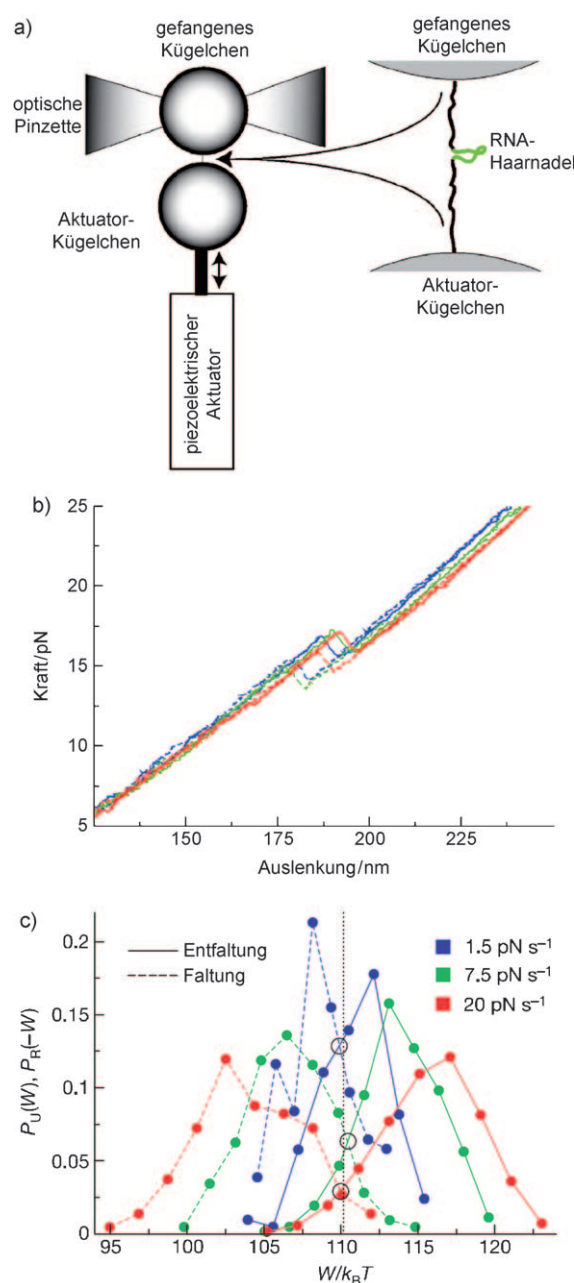
Kürzlich fand die Thermodynamik in endlicher Zeit Eingang in die mesoskopische Welt, deren Systeme weder klassisch makroskopisch noch einzelne Partikel sind. In diesem Bereich gibt es eine Reihe grundsätzlicher wie auch praktischer Probleme. Die klassische Thermodynamik beruht auf dem kontinuierlichen Verhalten aller Variablen, was erfordert, dass sie zu jeder Zeit und an jedem Ort wohldefiniert sind. Für kleinere Systeme ist diese Voraussetzung aufgrund natürlicher Fluktuationen problematisch. Eine schöne experimentelle Darstellung dieser zufälligen Komponente thermodynamischer Parameter gelang Evans et al.<sup>[92]</sup> bei der vielfach wiederholten Messung der Entropieproduktion eines einzelnen, in fließendem Wasser eingefangenen Kolloidpartikels. Klassisch betrachtet muss die Entropie zu jeder Zeit positiv sein. Die Experimente führten jedoch zu einer Gauß-Verteilung, die bis in den negativen Bereich hinein ausläuft. In einigen Experimenten wird also in der Tat Entropie verloren. Dieser Befund verletzt keineswegs den zweiten Hauptsatz, da der Mittelwert unzweifelhaft positiv ist, weist aber darauf hin, dass sich mesoskopische und makroskopische Systeme grundsätzlich unterscheiden können. Das Verständnis derartiger Größeneffekte ist von hoher Wichtigkeit für die Miniaturisierung in der Elektronik und verwandten Gebieten, wobei der Energiebedarf dieser kleinen Komponenten ansteigen wird.

Ungeachtet des obigen Beispiels lassen sich die meisten Konzepte und Verfahren der makroskopischen Thermodynamik auch auf die mesoskopische Entflechtung/Verdrillung von RNA- oder DNA-Haarnadelstrukturen anwenden.<sup>[93–96]</sup> Wasserstoffbrücken führen dazu, dass die meisten RNA-Stränge aus rein energetischen Gründen Regionen aus Doppelsträngen aufweisen. Vor 45 Jahren war es Routine, die Dynamik der Makromoleküle durch Schmelzen und Rekombination mit DNA-Doppelsträngen zu testen, also anhand der Beeinflussung des Gleichgewichts über die entropische Komponente. Mittlerweile hat sich die experimentelle Seite wesentlich weiterentwickelt, und heute ist es möglich, einzelne Moleküle an einem Ende an optischen Pinzetten aufzuhängen (Abbildung 6a). Mit diesen Verfahren können der Kraftaufwand und die Streckung in Dehnungs- und Entspannungszyklen kontinuierlich für dasselbe Molekül gemessen werden. Einige typische Ergebnisse sind in Abbildung 6b gezeigt.<sup>[94,95]</sup> Die natürlichen Fluktuationen erfordern viele Einzeldurchläufe, doch ist schon nach wenigen Zyklen der Trend klar: Dehnung und Entspannung verlaufen symmetrisch mit der Ausnahme der mechanischen Arbeit. Durch die Entspannung wird weniger Arbeit gewonnen, als für die Dehnung benötigt wird, und diese Diskrepanz nimmt mit der Geschwindigkeit des Vorgangs zu (Abbildung 6c). Dieser Zeiteffekt ist in schöner Übereinstimmung mit der makroskopischen Grenzwertformulierung der Thermodynamik in endlicher Zeit in Gleichung (3).

Auch für Membranprozesse ist die Thermodynamik in endlicher Zeit interessant. Besonders Rubi und Bedeaux lieferten wertvolle Beiträge zum detaillierten Verständnis der Prozesse, die beim Transport durch Membranen oder zu und von reaktiven Oberflächen beteiligt sind. Sie fanden, dass sich nah der Oberfläche beträchtliche Übersättigungen aufbauen können, dass mit dem transportierten Ion große Mengen Wasser durch die Membran hindurchtreten können und dass die Temperatur lokal unterschiedlich von derjenigen der Volumenphase sein kann.<sup>[97]</sup> Der Großteil ihrer Arbeiten beruht auf dem Onsagerschen Reziprozitätssatz.

Grundsätzlich sind thermodynamische Größen für eine Situation eines lokalen Gleichgewichts definiert. Sind diese Größen bei einer Behandlung mithilfe der Thermodynamik in endlicher Zeit erforderlich, führt das zu zwei Problemen. Zunächst ist ein mit der Thermodynamik in endlicher Zeit behandelter Prozess offensichtlich nicht im Gleichgewicht, da dies sonst überflüssig wäre. Normalerweise wird dem Argument entgegnet, dass die Expansion der Größen mit einer Taylor-Reihe vom Gleichgewichtswert zu einem „nahegelegenen“ Nichtgleichgewichtszustand führt. Dies ist beispielsweise bei der Herleitung der Dissipationsgrenzwerte auf der Grundlage der thermodynamischen Länge der Fall (Abschnitt 3),<sup>[44]</sup> wobei nur der erste nichtverschwindende Term berücksichtigt wird. Auch höhere Glieder können in die Expansion einbezogen werden,<sup>[98]</sup> doch werden die Rechnungen dann sehr aufwendig.

Das zweite grundsätzliche Problem besteht darin, dass Nichtgleichgewichtsgrößen vergleichsweise schwer messbar sind, da sie von der Geschwindigkeit abhängen. Die Betrachtung von über Ensembles gemittelten Werte wurde für kleine Systeme von Jarzynski<sup>[99,100]</sup> vorgeschlagen. In Gleichung (3) lässt sich die mittlere mechanische Arbeit  $\langle W \rangle$  in



**Abbildung 6.** a) Experimenteller Aufbau für die Beobachtung der Faltung und Entfaltung einer RNA-Haarnadel. Ein einzelnes RNA-Molekül ist über Verbindungen zwischen zwei Kügelchen aufgehängt. Ein Kügelchen wird mit einer optischen Pinzette gefangen, die die auf das Kügelchen wirkende Kraft messen kann. Das andere Kügelchen wird an einen piezoelektrischen Aktuator gekoppelt, der die Haarnadel wiederholt entfaltet und faltet. Nach Lit. [96]. b) Typische Kraft-Ausdehnungs-Kurven für die Entfaltung (—) und Faltung (-----) einer RNA-Haarnadel mit 20 Basenpaaren. Die Fläche unter der Kraft-Ausdehnungs-Kurve entspricht der mechanischen Arbeit in der RNA-Haarnadel. Die umschlossenen Flächen zeigen also die Hysterese der Entfaltungs-Faltungs-Zyklen. Nach Lit. [96]. c) Arbeitsverteilungen bei der Entfaltung (—) und Faltung (-----) von RNA bei drei Translationsgeschwindigkeiten. Die Wahrscheinlichkeit (Ordinate) eines bestimmten Arbeitsaufwands (Abszisse) wird aus einer großen Zahl von Versuchen bei den drei Geschwindigkeiten bestimmt. Die Entfaltungs- und Faltungsverteilungen bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten kreuzen um  $\Delta G = 110.3 \text{ kT}$ , was die reversible Energie der Faltung anzeigt. Die mangelnde Symmetrie von Entfaltung und Rückfaltung zeigt die Hysterese. Nach Lit. [94].

chung (14) ist  $W$  die im System geleistete Arbeit, und  $\Delta F$  ist die Änderung der Helmholtzschen Freien Energie des Prozesses, eine Gleichgewichtsgröße.

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (14)$$

Die Gleichsetzung dieser Terme unterscheidet sich von der normalen Ungleichung  $\langle W \rangle \geq \Delta F$ . Die Jarzynski-Beziehung hat einerseits also den Vorteil, eine Gleichung zu sein, gilt aber andererseits nur für bei Mittelung. Ähnlich dem schon erwähnten Experiment von Evans<sup>[92]</sup> kann aber ein bestimmtes Ereignis entweder mehr oder weniger Arbeit erfordern. Die Bedeutung dieser wichtigen Beziehung wurde besonders im Hinblick auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik intensiv untersucht.<sup>[101]</sup> In Form einer Übung stellte Jarzynski die Verbindung dieser Gleichung mit dem klassischen kontrollierten Dehnen eines Gummibands dar.<sup>[100]</sup> Erst kürzlich wurde eine enge Verknüpfung zur ersten Interpretation der thermodynamischen Länge<sup>[44]</sup> über die Dissipation und die Verzögerung irreversibler Prozesse publiziert.<sup>[102]</sup> Auch Van den Broeck<sup>[103]</sup> nutzte die Jarzynski-Beziehung zu interessanten Betrachtungen der thermodynamischen Länge.

Durch die Beziehung zu Gleichgewichtsfuktuationen<sup>[104,105]</sup> und Pfaden von Ensembles stellte Crooks eine Beschreibung der thermodynamischen Länge weit entfernt vom Gleichgewicht her.<sup>[106]</sup> Aus den Gleichungen (15) und (16) für die thermodynamische Länge bzw. die Dissipation, wobei  $\mathbf{M}$  die Matrix in Gleichung (10) ist und  $\mathbf{X}$  alle extensiven Variablen des Systems beinhaltet, folgt die generelle Ungleichung (17).

$$L = \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} \sqrt{\mathbf{X} \mathbf{M} \mathbf{X}} \, ds \quad (15)$$

$$I = \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} \mathbf{X} \mathbf{M} \mathbf{X} \, ds \quad (16)$$

$$I \geq L^2 \quad (17)$$

Der einzige Unterschied zwischen  $I$  und  $L$  ist hier die Quadratwurzel. Dabei sind beides Gleichgewichtsgrößen, während die inhärente Nichtgleichgewichtskomponente der Dissipation über die Fluktuationen hereinkommt. So ist es möglich, die Dissipation eines Systems durch eine Reihe von Gleichgewichtsmessungen zu bestimmen. Sicherlich sind derartige Effekte bei mesoskopischen Systemen besonders ausgeprägt.<sup>[105,107]</sup> Die bereits erwähnte Hysterese bei der Faltung und Entfaltung von RNA-Haarnadelstrukturen wurde damit direkt in Beziehung gebracht.<sup>[104]</sup>

Die Kombination von Brownscher Molekularbewegung mit einem Antriebsrad wurde häufig und mit beachtlichem Erfolg als Wärmekraftmaschine betrachtet. Die Gruppe um Seifert ist gegenwärtig sehr aktiv in derartigen Analysen und verwendet dazu einen Ansatz auf der Grundlage der Thermodynamik in endlicher Zeit. Überraschenderweise fanden sie kürzlich eine Effizienz am Maximum der Krafterzeugung, die sich vom Wert nach Curzon und Ahlborn [Gl. (1)] unterscheidet.<sup>[108]</sup>

## 9. Quantensysteme

Obwohl die Thermodynamik inhärent eine klassische Disziplin ist, war ihre Anwendung auf Quantensysteme recht erfolgreich. Die erste Arbeit zu dieser Forschungsrichtung aus dem Jahr 1992<sup>[109]</sup> ist eine getreue Modifikation der Ideen der Thermodynamik in endlicher Zeit, die zur heute als Standard geltenden Curzon-Ahlborn-Effizienz [Gl. (1)] führt. Die thermischen Reservoirs werden dabei noch als solche betrachtet, während die Zu- und Abfuhr von Arbeit als Strahlung behandelt wird. Das Arbeitsmedium ist entweder eine Schar nichtwechselwirkender Oszillatoren oder  $j$ -Spins. Diese zwei Typen von Quantenmaschinen gelten bis heute als Standardsysteme, die wegen ihres leicht unterschiedlichen Quantenverhaltens beide parallel untersucht werden. Der entscheidende – und der schwierigste – Teil der Berechnungen ist die Einführung des dissipativen Elements in die Quantenbetrachtung, die inhärent zeitsymmetrisch ist. Lindblad<sup>[110]</sup> entwickelte einen Koppeloperator zwischen dem System („die Maschine“) und seinem Reservoir, der die Phasenbeziehung zwischen beiden aufhebt. Dadurch wird nicht nur ein Zeitterm eingeführt, sondern es wird auch eine Grundvoraussetzung für die Funktion der Maschine erfüllt, denn sonst wären alle Komponenten durch eine einzelne Wellenfunktion beschreibbar, und die Reservoirs wären nicht solche, sondern nur Teile eines größeren Gesamtsystems.

Die „Standardoptimierungen“ der Thermodynamik in endlicher Zeit wie die maximale Leistungs- und minimale Entropieproduktion sind gelöst.<sup>[111]</sup> Durch die Herleitung, dass die schnellstmögliche Abkühlung zum absoluten Nullpunkt proportional  $T^{-3/2}$  ist, wurde auch der dritte Hauptsatz der Thermodynamik quantitativ dynamisch interpretiert.<sup>[112]</sup> Neuere Fragestellungen betreffen die Berechnung der optimalen Verfahren, um den Oszillator und das Spinsystem möglichst schnell von einem Zustand in einen anderen zu überführen.<sup>[113]</sup> Für einen klassischen Oszillator ist die entsprechende Optimierung das Gegenteil vom Anschaukeln; eine Übung, in der die meisten von uns als Kinder auch ganz ohne Mathematik recht gut waren.<sup>[114]</sup> Unter der Annahme, dass für die Optimierung die beiden Frequenzen  $\omega_{\text{klein}}$  und  $\omega_{\text{groß}}$  (entsprechend den thermischen Reservoirs) zur Verfügung stehen, lässt sich die Energie in jedem Durchlauf um den Faktor  $\omega_{\text{klein}}/\omega_{\text{groß}}$  senken, wenn die Phase optimal abgestimmt wird. Ist die Phasenregelung unbestimmt oder zufällig, wie in einer Schar identischer Systeme, wird nur die Quadratwurzel dieses Faktors erzielt.

Eine kurze Übersicht der Quantenthermodynamik findet sich in Lit. [31].

## 10. Grenzwertkontrolle

Auch eine abstraktere Fragestellung soll kurz betrachtet werden. Ein Großteil der Thermodynamik befasst sich mit der Festlegung von Leistungsgrenzen (Effizienz, Energieproduktion, Produktausbeute usw.). Noch grundlegender ist die Herleitung des Satzes von Endzuständen, die von einem gegebenen Anfangszustand aus erreicht werden können. Ein wesentliches Beispiel ist Callens Formulierung des dritten

Hauptsatzes der Thermodynamik:<sup>[2]</sup> „Kein von einer Temperatur über dem absoluten Nullpunkt ausgehender reversibler adiabatischer Prozess kann ein System zum Nullpunkt bringen.“ Die äquivalente Fragestellung ist in der Thermodynamik in endlicher Zeit nicht weniger wichtig, wobei die Frage nun lautet: „Welche Zustände lassen sich innerhalb einer bestimmten Zeitdauer erreichen?“ Tsirlin und Kazakov ermittelten diese Grenzwerte für Wärmekraftmaschinen und Materialtransfer.<sup>[115]</sup> Salamon et al. formulierten neun Prinzipien, die zeitlich begrenzten Prozessen harte Grenzwerte setzen.<sup>[116]</sup> Auf dem zweiten Hauptsatz aufbauend, entwickelten Jou und Casas-Vazquez für mesoskopische und gequantelte Systeme Grenzwerte weit entfernt vom Gleichgewichtszustand.<sup>[117]</sup>

In enger Beziehung zu der Kontrolle von Grenzwerten steht die dynamische Stabilität thermodynamischer Systeme. Mehrere Autoren<sup>[118]</sup> betrachten die Störung eines traditionellen stationären Zustands, beispielsweise beim quasistationären Betrieb einer Wärmekraftmaschine, und die zugehörige Relaxationszeit für die Rückkehr in den Ausgangszustand. Häufig ergeben sich dabei zwei Relaxationszeiten, von denen eine zu- und die andere abnimmt, je mehr die Triebkraft erhöht wird (im Fall einer endoreversiblen Wärmekraftmaschine das äußere Temperaturverhältnis). Daraus folgt eine im wesentlichen stabile Situation, wobei stark getriebene Systeme allerdings weniger stabil sind. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um ein generelles Verhalten aller thermodynamischen Systeme. Viele reaktive chemische Flüsse befinden sich in metastabilen Zuständen und können leicht herausgelenkt werden. Ebenso hat eine Destillationskolonne eine von der Verdampfungs geschwindigkeit abhängige Effizienz der Kolonnenböden und eine Vielzahl stationärer Zustände.<sup>[13]</sup> Zur Vermeidung von Unfällen sind derartige Stabilitätsanalysen für industrielle Prozesse sehr wichtig, wobei es an der Zeit zu sein scheint, diese Analysen auf grundlegende Betrachtungen aufzubauen.

## 11. Durch die Thermodynamik in endlicher Zeit inspirierte Anwendungen

Es ist stets ein Vergnügen zu sehen, wie eine Theorie Entwicklungen in anderen als der eigenen Domäne inspiriert, weil dies die Einheit der Wissenschaften belegt. Eine der wichtigsten Anwendungen der Thermodynamik in endlicher Zeit in anderen Forschungsbereichen ist der generelle Optimierungsalgorithmus bei der simulierten Abkühlung. Jeder Punkt in einem abstrakten Zustandsraum wird zufällig mit einbezogen, doch Zustände mit niedrigen Werten einer Zielfunktion  $E$ , normalerweise die Energie, werden statistisch bevorzugt. Diese Gewichtung wird durch den Boltzmann-Faktor  $\exp(-\Delta E/T)$  eingeführt, in dem  $\Delta E$  die Änderung der Zielfunktion im jeweiligen Iterationsschritt ist und  $T$ , die einzige Kontrollvariable in der Prozedur, normalerweise als Temperatur bezeichnet wird. Durch diesen Metropolis-Algorithmus<sup>[119]</sup> mit der statistischen Mechanik verknüpft, ist es nur logisch zu versuchen, weitere Befunde der Thermodynamik in den Algorithmus einzubauen. Der offensichtlichste Verknüpfungspunkt ist die Berechnung eines optimalen

Temperaturverlaufs für einen Prozess über einen Pfad konstanter thermodynamischer Geschwindigkeit (siehe Abschnitt 3).<sup>[98,120]</sup> Diese Erweiterung der simulierten Abkühlung war sehr erfolgreich und hat die Berechnungen komplexer Probleme erheblich beschleunigt, so im Fall der seismischen Inversion oder der Bestimmung von Molekülstrukturen.<sup>[121]</sup>

Mit diesen komplexen Berechnungen zusammenhängend sind Modellierungen der Potentialflächen, in denen sich Moleküle im Verlauf einer chemischen Reaktion bewegen. Für große Moleküle ist die präzise Berechnung freier Energien ein notorisch schwieriges Problem. Selbst wenn gute Werte für die Ausgangsverbindungen verfügbar sind, helfen diese nicht, die Werte der Produkte zu erhalten, da diese komplett neu berechnet werden müssen. Einen klugen Weg um dieses Problem herum fanden Reinhardt und Mitarbeiter,<sup>[122]</sup> indem sie die Energiebarriere im Verlauf der Reaktion künstlich kurz modifizierten und dann relaxieren lassen, wenn das System den gewünschten Zustand annimmt. Nicht überraschenderweise ergibt sich die optimale Modifikation der Barriere aus der Betrachtung des Pfads der minimalen thermodynamischen Länge bei konstanter thermodynamischer Geschwindigkeit.<sup>[123]</sup> Dieses Verfahren ist wesentlich effektiver als adiabatische Übergänge und sollte auch in vielen anderen Fällen der Überwindung von Barrieren nützlich sein.

In einem eng verwandten Ansatz wurden Gas-Flüssigkeits-Phasenübergänge erster Ordnung mithilfe von Thermodynamik in endlicher Zeit modelliert. Es stellte sich heraus, dass die geringste Übersättigung der Dampfphase, die benötigt wird, um eine Kondensation in endlicher Zeit zu erzielen, entlang dem Pfad der geringsten thermodynamischen Länge verläuft.<sup>[124]</sup> In diesem Zusammenhang möchte ich auch das Design chemischer Strukturen (Moleküle oder Festkörper) und ihrer optimalen Synthese mithilfe von Thermodynamik in endlicher Zeit und Abkühlungsschritten erwähnen, in dem Schön führend ist.<sup>[125]</sup>

Die Fluidodynamik wurde lange von der Navier-Stokes-Gleichung beherrscht, wobei die Bewegung kleiner Flüssigkeitszellen betrachtet wird. Ein gedanklich neuer Ansatz liegt darin, den Fluss als zufällige Bewegung dieser Zellen innerhalb des Phasenraums zu sehen, wobei nur einige Randbedingungen wie die Wände und der Gesamtfluss beachtet werden müssen.<sup>[126,127]</sup> Der Rest ist dann eine Optimierung mithilfe von Thermodynamik oder statistischer Mechanik. Derartige Berechnungen sind wesentlich einfacher als die Lösung der Navier-Stokes-Gleichung, und die erhaltenen Flussprofile sind erstaunlich präzise. Wieder zeigt sich, dass die Thermodynamik gut dazu geeignet ist, Fluktuationen in kontinuierlichen oder feinkörnigen Systemen auf einfache Weise zu beschreiben.

## 12. Inspirierende Konferenzen

Einen wesentlichen Teil zum Fortschritt der Thermodynamik in endlicher Zeit haben die *Telluride Summer Research Center* (jetzt: *Telluride Science Research Center*)<sup>[128]</sup> und eine Reihe von *Gordon Research Conferences* beigetragen. Die



gezielte Auslegung dieser Konferenzen als Diskussionsforen für Teilnehmer aus unterschiedlichen Forschungsbereichen stimuliert die Entwicklung neuer Ideen in besonderem Maß. Das *Telluride Summer Research Center* hat im letzten Jahr gerade seinen 25. Geburtstag gefeiert, der mit einer beeindruckenden Zahl wissenschaftlicher Ereignisse begangen wurde. Solche Konferenzen tragen wesentlich zur Entfaltung einer Arbeitsrichtung bei. Die *Gordon Research Conferences* gingen im zweijährigen Rhythmus von 1994 bis 2003 und wurden dann leider nicht fortgeführt.

### 13. Ausblick

Schon häufig wurde die Thermodynamik zu einem veralteten Forschungsgebiet erklärt, in dem alles erforscht ist und nur noch Feinschliff gemacht wird – ein Fossil. Die neuen Entwicklungen, die hier angeführten Ergebnisse und viele weitere, in diesem Aufsatz nicht erwähnte Studien widerlegen diese Sichtweise jedoch eindeutig. Was gibt es aber noch zu entdecken? Per Definition ist das natürlich unbekannt, doch möchte ich eine kleine Extrapolation wagen.

Sicher bin ich, dass in Bezug auf die mesoskopische Längen- und Zeitskala, gelegentlich auch als Nanoskala bezeichnet, viele weitere Ergebnisse erhalten werden. Wie hier kurz angesprochen, versagen viele thermodynamische Konzepte und Vorhersagen für diesen Größenbereich, auch wenn sie nicht völlig zufällige Ergebnisse liefern. Viele elektronische, mechanische und chemische Produkte der Zukunft werden diesbezüglich eine Fortentwicklung der Thermodynamik sowie der Optimierungsverfahren benötigen. Auch in der mesoskopischen statistischen Mechanik zeichnen sich ähnliche Trends ab, beispielsweise der Verzicht auf die Näherung nach Stirling.<sup>[127,129]</sup>

Ein neues Feld, in dem meiner Meinung nach thermodynamische Ideen ein großes Potenzial haben, ist die Behandlung von Ökosystemen aus der Vogelperspektive. Gegenwärtig beruhen die meisten Beschreibungen von Ökosystemen auf detaillierten Annahmen darüber, wer wen oder was isst und wie schnell das Wachstum zahlreicher einzelner Spezies ist. Es stellt sich die Frage, ob das wirklich notwendig ist. In der Chemie sind wir in der Lage, das Ergebnis chemischer Reaktionen mit hoher Genauigkeit vorherzusagen, ohne die detaillierten Mechanismen mit einzubeziehen, die vom Reaktant zum Produkt führen. Bei Annahme genügend rascher Reaktionen spielen nur die relativen Freien Energien eine Rolle; in Kombination mit der Statistik führt die Energetik dann zur Lösung. Da ein Ökosystem gewissermaßen auch als ein Gemisch „großer Moleküle“ betrachtet werden kann, stellt sich die Frage, ob nicht auch dafür thermodynamische Konzepte anwendbar sind. Thermodynamik in endlicher Zeit wurde übrigens – in einer traditionelleren Form – bereits in der Ökologie eingesetzt, doch das ist nicht, was ich hier im Sinn habe.<sup>[130]</sup> In diesem Bereich wurde bisher nur die Oberfläche angekratzt.

Eingegangen am 9. März 2010

Übersetzt von Dr. Detlef Schröder, Prag

- [1] B. Andresen, P. Salamon, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 1571; B. Andresen, R. S. Berry, A. Nitzan, P. Salamon, *Phys. Rev. A* **1977**, *15*, 2086; P. Salamon, B. Andresen, R. S. Berry, *Phys. Rev. A* **1977**, *15*, 2094.
- [2] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1985**.
- [3] V. T. Radcenco, *Generalized Thermodynamics*, Editura Tehnica, Bukarest, **1994**; J. Ross, R. S. Berry, *Thermodynamics and Fluctuations far from Equilibrium*, Vol. 90, Springer, Berlin, **2008**.
- [4] F. L. Curzon, B. Ahlborn, *Am. J. Phys.* **1975**, *43*, 22.
- [5] I. I. Novikov, *Atomnaya Energiya* **1957**, *11*, 409; I. I. Novikov, *J. Nucl. Energy* **1958**, *125*; P. Chambadal, *Les Centrales Nucleaires* **1957**, 41.
- [6] M. H. Rubin, *Phys. Rev. A* **1979**, *19*, 1272.
- [7] B. Andresen, P. Salamon in *Thermodynamics of Energy Conversion and Transport* (Hrsg.: S. Sieniutycz, A. De Vos), Springer, Berlin, **2000**, S. 319; E. Sauar, G. Siragusa, B. Andresen, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2312; M. Schaller, K. H. Hoffmann, G. Siragusa, P. Salamon, B. Andresen, *Comput. Chem. Eng.* **2001**, *25*, 1537; J. Manzi, E. Carrazzoni, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2008**, *41*, 194; V. N. Orlov, R. S. Berry, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 4317.
- [8] G. M. de Koeijer, S. Kjelstrup, P. Salamon, G. Siragusa, M. Schaller, K. H. Hoffmann, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5826.
- [9] Y. Demirel, *Sep. Sci. Technol.* **2004**, *39*, 3897; L. W. Shu, L. G. Chen, F. R. Sun, *Appl. Energy* **2007**, *84*, 893.
- [10] E. S. Jimenez, P. Salamon, R. Rivero, C. Rendon, K. H. Hoffmann, M. Schaller, B. Andresen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 7566.
- [11] P. Salamon, J. D. Nulton, *Europhys. Lett.* **1998**, *42*, 571; B. Andresen, P. Salamon in *Thermodynamics of Energy Conversion and Transport* (Hrsg.: S. Sieniutycz, A. De Vos), Springer, Berlin, **2000**, S. 319.
- [12] M. Schaller, K. H. Hoffmann, R. Rivero, B. Andresen, P. Salamon, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2002**, *27*, 257.
- [13] J. C. Schön, B. Andresen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2327.
- [14] A. M. Tsirlin, V. Kazakov, D. V. Zubov, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10926.
- [15] T. A. Bak, P. Salamon, B. Andresen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10961.
- [16] L. G. Chen, H. J. Song, F. R. Sun, *Phys. Scr.* **2009**, 79.
- [17] V. Badescu, B. Andresen, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1996**, *21*, 291.
- [18] V. A. Mironova, A. M. Tsirlin, V. A. Kazakov, R. S. Berry, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 629.
- [19] M. J. Ondrechen, B. Andresen, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5838; M. J. Ondrechen, R. S. Berry, B. Andresen, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5118.
- [20] K. B. Frederiksen, B. Andresen in *Recent Advances in Thermodynamic Research Including Nonequilibrium Thermodynamics* (Hrsg.: G. S. Natarajan, A. A. Bhalekar, S. S. Dhondge), Nagpur University, Nagpur, **2008**, S. 10.
- [21] A. Bejan, J. A. Jones, *Am. J. Phys.* **1994**, *62*, 11; A. Bejan, *Entropy Generation Minimization*, CRC Press, Boca Raton, **1996**.
- [22] F. Angulo-Brown, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 7465.
- [23] K. Siegel, *Brennst.-Waerme-Kraft* **1970**, *22*, 434; G. M. Reistad, *Ashrae J.* **1973**, *15*, 34; W. H. Tucker, H. T. Chen, *Ashrae J.* **1973**, *15*, 34; D. H. Cherry, F. A. Perris, *Chem. Eng. Prog.* **1978**, *74*, 55; T. A. Brzustowski, P. J. Golem, *Trans. Can. Soc. Mech. Eng.* **1977**, *4*, 209; M. Thirumaleshwar, *Cryogenics* **1979**, *19*, 355; T. A. Brzustowski, *Trans. Can. Soc. Mech. Eng.* **1981**, *6*, 121; M. Ishida, K. Kawamura, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1982**, *21*, 690; H. A. Rangrej, K. G. Narayankhedkar, *Cryogenics* **1983**, *23*, 148; J. A. McGovern, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A* **1990**, *204*, 253; M. Streich, H. Kistenmacher, V. Mohr, *Chem.*

- Ing. Tech.* **1991**, 63, 329; V. Radcenco, *Rev. Chim.* **1993**, 44, 201; S. Sieniutycz, J. S. Shiner, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1994**, 19, 303; R. A. Gaggioli, *Chem. Eng. Sci.* **1961**, 16, 87; R. A. Gaggioli, *Chem. Eng. Sci.* **1962**, 17, 523; R. A. Gaggioli, J. J. Yoon, S. A. Patulski, A. J. Latus, E. F. Obert, *Combustion* **1975**, 47, 7; R. A. Gaggioli, *ACS Symposium Series* **1983**, 235, 3; R. A. Gaggioli, D. M. Paulus, *J. Energy Resour. Technol.* **2002**, 124, 110; R. A. Gaggioli, D. H. Richardson, A. J. Bowman, *J. Energy Resour. Technol.* **2002**, 124, 105.
- [24] R. E. Fitzmorris, R. S. H. Mah, *AIChE J.* **1980**, 26, 265.
- [25] R. A. Gaggioli, *Thermodynamics: Second Law Analysis*, Ausg. 122, American Chemical Society, Washington D.C., **1980**.
- [26] P. Salamon, K. H. Hoffmann, S. Schubert, R. S. Berry, B. Andresen, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2001**, 26, 73.
- [27] P. Salamon, A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 3546.
- [28] A. A. Bhalekar, *Pramana* **1998**, 50, 281.
- [29] W. Muschik, *Forsch. Ingenieurwes.* **2007**, 71, 149; W. Muschik, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2008**, 33, 165.
- [30] L. G. Chen, C. Wu, F. R. Sun, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1999**, 24, 327; B. Andresen, *Finite-Time Thermodynamics*, University of Copenhagen, Copenhagen, **1983**; K. H. Hoffmann, J. M. Burzler, S. Schubert, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1997**, 22, 311; K. H. Hoffmann, J. Burzler, A. Fischer, M. Schaller, S. Schubert, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2003**, 28, 233; A. Durmayaz, O. S. Sogut, B. Sahin, H. Yavuz, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2004**, 30, 175.
- [31] K. H. Hoffmann, *Ann. Phys.* **2001**, 10, 79.
- [32] J. M. Gordon, K. C. Ng, H. T. Chua, *Int. J. Refrig.* **1997**, 20, 191; J. M. Gordon, K. C. Ng, *Int. J. Heat Mass Transfer* **1995**, 38, 807; J. M. Gordon, K. C. Ng, H. T. Chua, *Int. J. Refrig.* **1995**, 18, 253; J. M. Gordon, K. C. Ng, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2769.
- [33] J. M. Gordon, K. C. Ng, *Cool Thermodynamics: The Engineering and Physics of Predictive, Diagnostic and Optimization Methods for Cooling Systems*, Cambridge International, Cambridge, **2000**.
- [34] F. Wu, L. E. Chen, F. R. Sun, *Appl. Math. Modell.* **2010**, 34, 617; L. E. Chen, X. Q. Zhu, F. Sun, C. Wu, *Appl. Energy* **2007**, 84, 78; Y. L. Ge, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *J. Energy Inst.* **2007**, 80, 239; Y. L. Ge, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *J. Energy Inst.* **2007**, 80, 52; L. E. Chen, T. Zheng, F. R. Sun, C. Wu, *Solar Energy* **2006**, 80, 347; L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Appl. Energy* **2006**, 83, 71; Y. L. Ge, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Appl. Energy* **2006**, 83, 1210; Y. M. Tu, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Int. J. Exergy* **2006**, 3, 191; F. Wu, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, F. Z. Guo, *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 99; X. Zhu, L. Chen, F. Sun, C. Wu, *J. Energy Inst.* **2006**, 79, 42; L. G. Chen, X. Q. Zhu, F. R. Sun, C. Wu, *J. Phys. D* **2005**, 38, 113; L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Int. J. Green Energy* **2005**, 2, 243; L. Chen, J. Zheng, F. Sun, C. Wu, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A* **2005**, 219, 559; Y. L. Ge, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **2005**, 32, 1045; Y. L. Ge, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Int. J. Therm. Sci.* **2005**, 44, 506; W. H. Wang, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Int. J. Therm. Sci.* **2005**, 44, 89; S. B. Zhou, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Appl. Energy* **2005**, 81, 376; L. G. Chen, X. Q. Zhu, F. R. Sun, C. Wu, *Appl. Energy* **2004**, 78, 305; L. G. Chen, J. X. Lin, J. Luo, F. R. Sun, C. Wu, *Int. J. Energy Res.* **2002**, 26, 965; F. Wu, C. Wu, L. G. Chen, F. R. Sun, *Int. J. Energy Res.* **2002**, 26, 217; J. L. Zheng, L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Int. J. Therm. Sci.* **2002**, 41, 201; L. G. Chen, J. L. Zheng, F. R. Sun, C. Wu, *J. Phys. D* **2001**, 34, 422; J. X. Lin, L. G. Chen, C. Wu, F. R. Sun, *Int. J. Energy Res.* **1999**, 23, 765; L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, R. L. Kiang, *Energy Convers. Manage.* **1997**, 38, 871; L. G. Chen, F. M. Zeng, F. R. Sun, C. Wu, *Energy* **1996**, 21, 1201.
- [35] J. Li, L. G. Chen, F. R. Sun, *Sci. China Ser. G* **2009**, 52, 587; L. G. Chen, J. Li, F. R. Sun, *Appl. Energy* **2008**, 85, 52; J. Li, L. G. Chen, F. R. Sun, *J. Energy Inst.* **2008**, 81, 168; Q. Li, L. G. Chen, F. Wu, F. Z. Guo, D. L. Guo, *Appl. Energy* **2008**, 85, 634.
- [36] Y. Üst, B. Sahin, A. Kodal, *J. Energy Inst.* **2005**, 78, 145; Y. Ust, B. Sahin, O. S. Sogut, *Appl. Energy* **2005**, 82, 23; O. S. Sogut, Y. Ust, B. Sahin, *J. Phys. D* **2006**, 39, 4713; Y. Ust, O. S. Sogut, B. Sahin, A. Durmayaz, *J. Energy Inst.* **2006**, 79, 47; Y. Ust, B. Sahin, A. Kodal, I. H. Akcay, *Appl. Energy* **2006**, 83, 558; Y. Ust, B. Sahin, A. Kodal, *Int. J. Therm. Sci.* **2006**, 45, 94; Y. Ust, B. Sahin, *Int. J. Refrig.* **2007**, 30, 527.
- [37] L. G. Chen, J. X. Lin, F. R. Sun, C. I. Wu, *Energy Convers. Manage.* **1998**, 39, 337; J. De Luca, A. J. Lichtenberg, S. Ruffo, *Phys. Rev. E* **1999**, 60, 3781; L. B. Erbay, H. Yavuz, *Appl. Energy* **1999**, 62, 155; A. Kodal, *J. Phys. D* **1999**, 32, 2958; A. Kodal, B. Sahin, T. Yilmaz, *Energy Convers. Manage.* **2000**, 41, 235; G. Ibáñez, S. Cuevas, M. L. de Haro, *Energy Convers. Manage.* **2002**, 43, 1757; B. Sahin, U. Kesgin, A. Kodal, N. Vardar, *Energy Convers. Manage.* **2002**, 43, 2019; A. Koyun, *Energy Convers. Manage.* **2004**, 45, 1941; T. Yilmaz, Y. Ust, A. Erdil, *Renewable Energy* **2006**, 31, 1333; T. Yilmaz, Y. Durmusoglu, *Int. J. Energy Res.* **2008**, 32, 623; Y. Ust, *Int. J. Thermophys.* **2009**, 30, 1001; Y. Ust, B. Sahin, A. Kodal, *J. Energy Inst.* **2009**, 82, 48.
- [38] A. De Vos, *Energy Convers. Manage.* **1995**, 36, 1.
- [39] B. Sahin, A. Kodal, *Energy Convers. Manage.* **2001**, 42, 1085; P. Y. Wang, S. S. Hou, *Energy Convers. Manage.* **2005**, 46, 2637; B. Sahin, Y. Ust, T. Yilmaz, I. H. Akcay, *Renewable Energy* **2006**, 31, 1033; M. A. Barranco-Jiménez, N. Sanchez-Salas, M. A. Rosales, *Entropy* **2009**, 11, 443.
- [40] J. M. Gordon, Y. Zarmi, *Am. J. Phys.* **1989**, 57, 995; M. A. Barranco-Jimenez, J. C. Chimal-Eguia, F. Angulo-Brown, *Rev. Mex. Fis.* **2006**, 52, 205.
- [41] A. De Vos, G. Flater, *Am. J. Phys.* **1991**, 59, 751; A. Devos, P. Vanderwel, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1992**, 17, U302.
- [42] F. Weinhold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 236; F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2479.
- [43] P. Salamon, B. Andresen, P. D. Gait, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 1001.
- [44] P. Salamon, R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 1127.
- [45] P. Salamon, J. Nulton, E. Ihrig, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 436.
- [46] P. Salamon, J. D. Nulton, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2433; L. Diosi, P. Salamon (in *Thermodynamics of Energy Conversion and Transport* (Hrsg.: A. De Vos, S. Sieniutycz), Springer, Berlin, **2000**, S. 286.
- [47] J. Nulton, P. Salamon, B. Andresen, Q. Anmin, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 334.
- [48] B. Andresen, C. Essex, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [49] J. D. Flick, P. Salamon, B. Andresen, *Inf. Sci.* **1987**, 42, 239.
- [50] H. Quevedo, *Gen. Relativ. Gravit.* **2008**, 40, 971; G. Betschart, E. Kant, F. R. Klinkhamer, *Nucl. Phys. B* **2009**, 815, 198; H. Quevedo, A. Sanchez, *J. High Energy Phys.* **2008**, 9, 34, 87504; H. Quevedo, A. Sanchez, *Phys. Rev. D* **2009**, 79; H. Quevedo, R. Zaarate, *Rev. Mex. Fis.* **2003**, 49, 125.
- [51] A. A. Shapiro, E. H. Stenby, *Fluid Phase Equilib.* **2001**, 178, 17; S. Lago, F. Gamez, M. Cortada, P. J. Merkling, B. Garzon, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 8069.
- [52] G. Ruppeiner, *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 1608; G. Ruppeiner, *Phys. Rev. A* **1981**, 24, 488; G. Ruppeiner, *Rev. Mod. Phys.* **1995**, 67, 605; G. Ruppeiner, *Rev. Mod. Phys.* **1996**, 68, 313; G. Ruppeiner, *Phys. Rev. E* **1998**, 57, 5135; G. Ruppeiner, *Phys. Rev. E* **2005**, 72.
- [53] M. Dolfín, M. Francaviglia, P. Rogolino, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1998**, 23, 250; J. F. Branco, C. T. Pinho, R. A. Figueiredo, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2002**, 27, 239; B. H. Lavenda, *Naturwissenschaften* **2005**, 92, 523; C. A. Fuertes, *Fortschr. Phys.* **2008**, 56, 882; S. G. Rajeev, *Ann. Phys.* **2008**, 323, 768.
- [54] B. Andresen, R. S. Berry, E. Ihrig, P. Salamon, *Phys. Rev. A* **1988**, 37, 849; B. Andresen, R. S. Berry, R. Gilmore, E. Ihrig, P. Salamon, *Phys. Rev. A* **1988**, 37, 845.

- [55] O. C. Mullins, R. S. Berry, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 723; R. S. H. Mah, J. J. Nicholas, R. B. Wodnik, *AIChE J.* **1977**, 23, 651.
- [56] E. Sauar, R. Rivero, S. Kjelstrup, K. M. Lien, *Energy Convers. Manage.* **1997**, 38, 1777; G. M. de Koeijer, S. Kjelstrup, H. J. van der Kooi, B. Gross, K. F. Knoche, T. R. Andersen, *Energy Convers. Manage.* **2002**, 43, 1571; G. de Koeijer, A. Rosjorde, S. Kjelstrup, *Energy* **2004**, 29, 2425; A. Rosjorde, S. Kjelstrup, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 1199.
- [57] J. D. Nulton, P. Salamon, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2002**, 27, 271; P. Salamon, J. D. Nulton, G. Siragusa, A. Limon, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2002**, 27, 45.
- [58] R. Monroy-Loperena, J. Alvarez-Ramirez, *AIChE J.* **2004**, 50, 2113.
- [59] A. M. Tsirlin, D. V. Zubov, A. V. Barbot, *Theor. Found. Chem. Eng.* **2006**, 40, 245.
- [60] A. M. Tsirlin, T. S. Romanova, I. N. Grigorevskii, *Theor. Found. Chem. Eng.* **2008**, 42, 421.
- [61] V. A. Mironova, L. E. Surkova, *Theor. Found. Chem. Eng.* **1998**, 32, 542.
- [62] A. M. Tsirlin, V. A. Mironova, S. A. Amelkin, V. Kazakov, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 215.
- [63] B. Maansson, B. Andresen, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, 25, 59.
- [64] J. C. Schön, B. Andresen, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8843.
- [65] A. De Vos, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4534.
- [66] L. G. Chen, F. R. Sun, C. H. Wu, J. Z. Gong, *Appl. Therm. Eng.* **1997**, 17, 629; L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, J. Yu, *Energy Convers. Manage.* **1997**, 38, 1841; L. G. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *J. Phys. D* **1998**, 31, 1595; D. Xia, L. E. Chen, F. R. Sun, C. Wu, *Appl. Energy* **2007**, 84, 56; D. Xia, L. G. Chen, F. R. Sun, *Appl. Therm. Eng.* **2007**, 27, 1534; L. Chen, D. Xia, F. Sun, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C* **2008**, 222, 1523; L. Chen, D. Xia, F. Sun, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C* **2008**, 222, 1535; D. Xia, L. G. Chen, F. R. Sun, *Sci. China Ser. B* **2008**, 51, 958; L. G. Chen, D. Xia, F. R. Sun, *J. Energy Inst.* **2009**, 82, 144; D. Xia, L. G. Chen, F. R. Sun, *J. Energy Inst.* **2009**, 82, 176; D. Xia, L. G. Chen, F. R. Sun, *Math. Comp. Modell.* **2010**, 51, 127; D. Xia, L. G. Chen, F. R. Sun, *Appl. Math. Modell.* **2010**, 34, 140.
- [67] S. J. Xia, L. G. Chen, F. R. Sun, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105.
- [68] A. De Vos, *Endoreversible Thermodynamics of Solar Energy Conversion*, Oxford University Press, Oxford, **1992**.
- [69] A. De Vos, A. Szymanska, V. Badescu, *Energy Convers. Manage.* **2009**, 50, 328; A. De Vos, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38, 11.
- [70] T. Ohnishi, B. L. Trumpower, *J. Biol. Chem.* **1980**, 255, 3278; D. F. Blair, W. R. Ellis, H. Wang, H. B. Gray, S. I. Chan, *J. Biol. Chem.* **1986**, 261, 1524.
- [71] M. H. Rubin, *Phys. Rev. A* **1979**, 19, 1277.
- [72] H. Tolle, *Optimization Methods*, Springer, Berlin, **1975**; D. E. Kirk, *Optimal Control Theory. An Introduction*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1970**.
- [73] C. T. Leondes, *Advances in Control Systems*, Academic Press, New York, **1964**.
- [74] A. M. Tsirlin, *Eng. Cybern.* **1968**, 134; A. M. Tsirlin, *Eng. Cybern.* **1974**, 12, 103; L. I. Rozonoer, A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **1983**, 44, 55; L. I. Rozonoer, A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **1983**, 44, 209; L. I. Rozonoer, A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **1983**, 44, 314.
- [75] A. G. Kuznetsov, A. V. Rudenko, A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **1985**, 46, 693.
- [76] S. A. Amelkin, B. Andresen, J. M. Burzler, K. H. Hoffmann, A. M. Tsirlin, *J. Phys. D* **2004**, 37, 1400.
- [77] S. A. Amelkin, B. Andresen, J. M. Burzler, K. H. Hoffmann, A. M. Tsirlin, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2005**, 30, 67.
- [78] A. M. Tsirlin, V. A. Kazakov, R. S. Berry, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3330; A. M. Tsirlin, M. A. Sofiev, V. Kazakov, *J. Phys. D* **1998**, 31, 2264; A. M. Tsirlin, V. Kazakov, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 307; A. M. Tsirlin, E. E. Leskov, V. Kazakov, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9997.
- [79] A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **1995**, 56, 401.
- [80] N. A. Kolin'ko, A. M. Tsirlin, *J. Comp. Syst. Sci. Int.* **2003**, 42, 57; A. M. Tsirlin, V. Kazakov, N. A. Kolinko, *Eur. Phys. J. B* **2003**, 35, 565.
- [81] V. A. Mironova, V. A. Sobolev, A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **1998**, 59, 229; N. P. Belyaeva, A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **1998**, 59, 568; V. A. Mironova, V. A. Sobolev, A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **2000**, 61, 1184.
- [82] A. Tsirlin, S. Amelkin, *Open Syst. Inf. Dyn.* **2001**, 8, 157; A. M. Tsirlin, V. Kazakov, N. A. Kolinko, *Open Syst. Inf. Dyn.* **2001**, 8, 329.
- [83] S. A. Amel'kin, K. Martinas, A. M. Tsirlin, *Autom. Remote Control (Engl. Übers.)* **2002**, 63, 519.
- [84] V. N. Orlov, R. S. Berry, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5624.
- [85] A. M. Tsirlin, V. Kazakov, T. S. Romanova, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 3178; A. M. Tsirlin, T. S. Romanova, *Theor. Found. Chem. Eng.* **2007**, 41, 66; A. M. Tsirlin, E. N. Vyasileva, T. S. Romanova, *Theor. Found. Chem. Eng.* **2009**, 43, 238.
- [86] R. S. Berry, P. Salamon, G. Heal, *Resources Energy* **1978**, 1, 125.
- [87] P. Salamon, J. Komlos, B. Andresen, J. D. Nulton, *Math. Soc. Sci.* **1987**, 13, 153.
- [88] R. S. Berry, B. Andresen in *Self-Organization and Structures. Applications in the Physical and Social Sciences* (Hrsg.: W. C. Schieve, P. M. Allen), University of Texas Press, Austin, Texas, **1982**, S. 323.
- [89] A. De Vos, *Energy Convers. Manage.* **1999**, 40, 1009; A. De Vos, *Energy Convers. Manage.* **1997**, 38, 311.
- [90] F. Ruzzenenti, R. Basosi, *Energy Policy* **2008**, 36, 3626.
- [91] Y. A. Gogus, *Int. J. Energy Res.* **2005**, 29, 559.
- [92] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, G. P. Morriss, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2401.
- [93] I. Tinoco, D. Collin, P. T. X. Li, *Biochem. Soc. Trans.* **2004**, 32, 757; C. B. Hyeon, D. Thirumalai, *Biophys. J.* **2006**, 90, 3410; G. Chen, J. D. Wen, I. Tinoco, *RNA* **2007**, 13, 2175; M. Manosas, A. Mossa, N. Forns, J. M. Huguette, F. Ritort, *J. Stat. Mech. (Theory Exp.)* **2009**, P02061.
- [94] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco, C. Bustamante, *Nature* **2005**, 437, 231.
- [95] M. Manosas, J. D. Wen, P. T. X. Li, S. B. Smith, C. Bustamante, I. Tinoco, F. Ritort, *Biophys. J.* **2007**, 92, 3010; L. Green, C. H. Kim, C. Bustamante, I. Tinoco, *J. Mol. Biol.* **2008**, 375, 511; T. M. Hansen, L. Oddershede, M. A. Sorensen, *Biophys. J.* **2004**, 86, 317 A; T. M. Hansen, S. N. S. Reihani, L. B. Oddershede, M. A. Sorensen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 5830.
- [96] P. Maragakis, F. Ritort, C. Bustamante, M. Karplus, G. E. Crooks, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129.
- [97] D. Bedeaux, S. K. Ratkje, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 767; S. Kjelstrup, D. Bedeaux, *Phys. A* **1997**, 244, 213; D. Bedeaux, S. Kjelstrup, L. J. Zhua, G. J. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5421; L. J. Zhu, G. J. M. Koper, D. Bedeaux, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4080; J. M. Rubi, M. Naspreda, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2007**, 32, 351.
- [98] B. Andresen, J. M. Gordon, *Phys. Rev. E* **1994**, 50, 4346.
- [99] C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 2690; C. Jarzynski, *Acta Phys. Pol. B* **1998**, 29, 1609; C. Jarzynski, *C. R. Phys.* **2007**, 8, 495.
- [100] C. Jarzynskia, *Eur. Phys. J. B* **2008**, 64, 331.
- [101] B. Palmieri, D. Ronis, *Phys. Rev. E* **2007**, 75, 011330.
- [102] S. Vaikuntanathan, C. Jarzynski, *Epl* **2009**, 87, 600050.
- [103] R. Kawai, J. M. R. Parrondo, C. Van den Broeck, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 0806020.



- [104] E. H. Feng, G. E. Crooks, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 090602.
- [105] E. H. Feng, G. E. Crooks, *Phys. Rev. E* **2009**, *79*, 012104.
- [106] G. E. Crooks, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 2361.
- [107] G. E. Crooks, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 100602.
- [108] T. Schmiedl, U. Seifert, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 108301; T. Schmiedl, U. Seifert, *Epl* **2008**, *81*, 20003.
- [109] E. Geva, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4398; E. Geva, R. Kosloff, *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, 3903.
- [110] G. Lindblad, *J. Phys. A* **1996**, *29*, 4197.
- [111] R. Kosloff, T. Feldmann, *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 55102; T. Feldmann, R. Kosloff, *Phys. Rev. E* **2003**, *68*, 16101; T. Feldmann, R. Kosloff, *Phys. Rev. E* **2004**, *70*, 46110; T. Feldmann, R. Kosloff, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 25107; Y. Rezek, R. Kosloff, *New J. Phys.* **2006**, *8*, 83.
- [112] Y. Rezek, P. Salamon, K. H. Hoffmann, R. Kosloff, *Epl* **2009**, *85*, 30008.
- [113] R. Salamon, K. H. Hoffmann, Y. Rezek, R. Kosloff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1027.
- [114] B. Andresen, K. H. Hoffmann, P. Salamon, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [115] A. M. Tsirlin, V. Kazakov, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2002**, *27*, 91.
- [116] P. Salamon, J. D. Nulton, G. Siragusa, T. R. Andersen, A. Limon, *Energy* **2001**, *26*, 307.
- [117] D. Jou, J. Casas-Vazquez, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2004**, *29*, 345.
- [118] M. Santillán, G. Maya, F. Angulo-Brown, *J. Phys. D* **2001**, *34*, 2068; Y. W. Huang, D. X. Sun, Y. M. Kang, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*; Y. W. Huang, D. X. Sun, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2008**, *33*, 61; J. Chimal-Eguía, M. Barranco-Jimenez, F. Angulo-Brown, *Open Syst. Inf. Dyn.* **2006**, *13*, 43; R. Páez-Hernández, F. Angulo-Brown, M. Santillan, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2006**, *31*, 173; C. S. Burande, A. A. Bhalekar, *J. Indian Chem. Soc.* **2003**, *80*, 583; A. A. Bhalekar, *J. Indian Chem. Soc.* **2004**, *81*, 1119; C. S. Burande, A. A. Bhalekar, *Energy* **2005**, *30*, 897; V. M. Tangde, A. A. Bhalekar, B. Venkataramani, *Phys. Scr.* **2007**, *75*, 460.
- [119] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- [120] P. Salamon, J. D. Nulton, J. R. Harland, J. Pedersen, G. Ruppener, L. Liao, *Comput. Phys. Commun.* **1988**, *49*, 423; G. Ruppener, J. M. Pedersen, P. Salamon, *J. Phys. I* **1991**, *1*, 455.
- [121] P. Salamon, P. Sibani, R. Frost, *Facts, Conjectures, and Improvements for Simulated Annealing*, Society for Industrial and Applied Mathematics, **2002**.
- [122] W. P. Reinhardt, J. E. Hunter, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1599; J. E. Hunter, W. P. Reinhardt, T. F. Davis, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6856; M. A. Miller, W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7035; W. P. Reinhardt, M. A. Miller, L. M. Amon, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 607.
- [123] J. C. Schön, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10072.
- [124] M. Santoro, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Rev. E* **2007**, *76*.
- [125] J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 307; J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 361; M. Jansen, J. C. Schön, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3406; K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6128; K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*; J. C. Schön, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1794; J. C. Schön, M. Jansen, *Int. J. Mater. Res.* **2009**, *100*, 135.
- [126] B. R. Noack, M. Schlegel, B. Ahlborn, G. Mutschke, M. Morzynski, P. Comte, G. Tadmor, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2008**, *33*, 103.
- [127] R. K. Niven, *Phys. Rev. E* **2009**, *80*.
- [128] Telluride Science Research Center, Telluride, Colorado, USA, <http://www.telluridescience.org/>.
- [129] R. K. Niven, *Phys. Lett. A* **2005**, *342*, 286; R. K. Niven, *Epl* **2009**, *86*.
- [130] G. Lebon, D. Jou, J. Casas-Vazquez, *Finite-Time Thermodynamics: Economy, Ecology, and Heat Engines*, Springer, Berlin, **2008**.