

### II.2.2b Carnot-Prozess

Beim *Carnot*<sup>(g)</sup>-Prozess handelt es sich um einen Kreisprozess, der aus vier sukzessiven reversiblen quasi-statischen Prozessen besteht, die in Abb. II.2 im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm dargestellt werden.<sup>(8)</sup> Zuerst kommt eine isotherme Ausdehnung (oder *Entspannung*) bei einer Temperatur  $T_1$  von einem Anfangszustand  $A$  in einen Zustand  $B$ . Dann dehnt sich das Gas adiabatisch von  $B$  in einen Zustand  $C$  aus: mit der Adiabaten Gleichung (II.24) mit  $\gamma > 1$  findet man, dass die Temperatur  $T_2$  im Zustand  $C$  kleiner als  $T_1$  ist. Danach wird das Gas wieder komprimiert, bei der festen Temperatur  $T_2$ , bis es einen Zustand  $D$  erreicht, der so gewählt ist, dass eine letzte adiabatische Kompression von  $D$  nach  $A$  zurückführt.

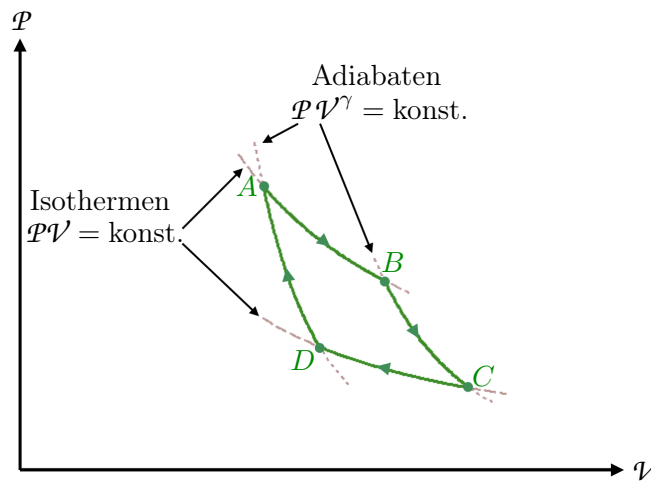


Abbildung II.2 – Darstellung eines Carnot-Kreisprozesses im  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm.

Hier gibt es ein warmes Reservoir bei der Temperatur  $T_1$  und ein kaltes bei  $T_2$ . Dank der Annahme einer quasi-statischen Ausdehnung oder Kompression ist das Gas auch im mechanischen Gleichgewicht mit diesen Reservoiren. Wie man dann auf dem  $\mathcal{P}$ - $\mathcal{V}$ -Diagramm II.2 erkennt, wird das Gas auch Arbeit mit ihnen austauschen.

In den Schritten  $B \rightarrow C$  und  $D \rightarrow A$  wird dagegen das Gas von den Wärmereservoirs entfernt. Es wird aber noch angenommen, dass es mechanische Arbeit seiner Umgebung abgeben ( $B \rightarrow C$ ) oder entziehen ( $D \rightarrow A$ ) kann. Wieder werden wir hier mechanisches Gleichgewicht mit der Umgebung annehmen, sonst wären die Prozesse nicht reversibel.

### Berechnung des Wirkungsgrads

Bei den adiabatischen Prozessen  $B \rightarrow C$  und  $D \rightarrow A$  tauscht das System keine Wärme aus. Sei  $Q_1 > 0$  die Wärme, die vom warmen Reservoir beim Prozess  $A \rightarrow B$  empfangen wird, und  $Q_2 < 0$  die Wärme, die dem kalten Reservoir beim Prozess  $C \rightarrow D$  abgegeben wird.

<sup>(8)</sup>Für die adiabatischen Prozesse  $B \rightarrow C$  und  $D \rightarrow A$  wurde  $\gamma = 4$  angenommen, was für ein klassisches ideales Gas unrealistisch ist. Somit unterscheiden sich die Steigungen der Adiabaten deutlich von denen der Isothermen, was mit  $\gamma = \frac{5}{3}$  oder  $\frac{7}{5}$  nicht der Fall wäre.

<sup>(g)</sup>S. CARNOT, 1796–1832

Dank der Annahme der Reversibilität kann man die Form (II.25a) des zweiten Hauptsatzes bei jedem Schritt verwenden. Mit der konstanten Temperatur  $T_1$  beim Prozess  $A \rightarrow B$  lässt sich  $\delta Q = T_1 dS$  sofort zu  $Q_1 = T_1(S_B - S_A)$  integrieren. Ähnlich kommt  $Q_2 = T_2(S_D - S_C)$  für den isothermen Schritt  $C \rightarrow D$ . Bei den adiabatischen reversiblen Prozessen führt  $dS = \delta Q/T = 0$  zu  $S_C = S_B$  und  $S_D = S_A$ . Insgesamt findet man also

$$Q_1 = T_1(S_B - S_A) \quad \text{und} \quad Q_2 = -T_2(S_B - S_A), \quad (\text{II.32})$$

entsprechend einer geleisteten Arbeit  $W = -Q_1 - Q_2 = (T_2 - T_1)(S_B - S_A)$ . Somit lautet der Wirkungsgrad (II.31) des reversiblen Carnot-Prozesses

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II.33})$$

Alternativ kann man bei jedem Prozessschritt die Arbeit berechnen, indem man annimmt, dass das Gas ein einfaches klassisches ideales Gas ist. Hiernach bezeichnet  $n$  die Molzahl des Gases. Beim isothermen Prozess  $A \rightarrow B$  bei der Temperatur  $T_1$  kann man zuerst schreiben

$$\delta W = -P d\mathcal{V} = -\frac{nRT_1}{\mathcal{V}} d\mathcal{V}$$

wobei die erste Gleichung die Annahme des mechanischen Gleichgewicht benutzt. Diese infinitesimale Arbeit lässt sich sofort vom Anfangszustand  $A$  bis zum Endzustand  $B$  integrieren, dass es sich hier einfach um ein Integral über  $\mathcal{V}$  handelt:

$$W_{A \rightarrow B} = -nRT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A}. \quad (\text{II.34})$$

Ähnlich findet man  $W_{C \rightarrow D} = -nRT_2 \ln(\mathcal{V}_D/\mathcal{V}_C)$  für die beim isothermen Prozess  $C \rightarrow D$  ausgetauschte Arbeit.

Da die innere Energie eines klassischen idealen Gases mit fester Teilchenzahl nur von seiner Temperatur abhängt, verschwindet die Variation  $\Delta U$  der inneren Energie bei isothermen Änderungen. Aus dem ersten Hauptsatz ist dann die Summe aus Arbeit und Wärme Null bei solchen Prozessen. Somit geben die gerade berechneten Arbeiten  $W_{A \rightarrow B}$  und  $W_{C \rightarrow D}$  Auskunft über die entsprechenden ausgetauschten Wärmemengen:

$$Q_1 = -W_{A \rightarrow B} = nRT_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} \quad \text{und} \quad Q_2 = -W_{C \rightarrow D} = nRT_2 \ln \frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C}. \quad (\text{II.35})$$

Dabei kann der Ausdruck von  $Q_2$  umgeschrieben werden. Die Transformationen  $B \rightarrow C$  und  $D \rightarrow A$  sind nämlich adiabatisch, so dass laut der Adiabatengleichung (II.22) die Gleichungen

$$T_B \mathcal{V}_B^{\gamma-1} = T_C \mathcal{V}_C^{\gamma-1} \quad \text{und} \quad T_D \mathcal{V}_D^{\gamma-1} = T_A \mathcal{V}_A^{\gamma-1}$$

gelten, wobei  $\gamma$  den adiabatischen Index des Gases bezeichnet. Mit einerseits  $T_A = T_B = T_1$  und andererseits  $T_C = T_D = T_2$  ergibt sich schnell

$$\frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C} = \frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_B}.$$

Das Einsetzen in Gl. (II.34) führt dann zu  $Q_2 = nRT_2 \ln(\mathcal{V}_A/\mathcal{V}_B) = -nRT_2 \ln(\mathcal{V}_B/\mathcal{V}_A)$  und damit zum Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II.36})$$

Dieses Ergebnis sieht auf erster Sicht sehr ähnlich der Gl. (II.33) aus. Diese Ähnlichkeit ist aber den Notationen geschuldet, in denen schon ein nicht-triviales Ergebnis versteckt ist. In Gl. (II.33) bezeichnet  $T$  die thermodynamische Temperatur, die in der Formulierung (II.25) des zweiten Hauptsatzes eingeführt wurde. Dagegen steht  $T$  in Gl. (II.36) für die Temperatur  $T^{(G)}$ , die in der für das ideale Gas angenommene thermischen Zustandsgleichung auftaucht.

Es ist zuerst nicht klar, ob es einen einfachen Zusammenhang zwischen den beiden Temperaturskalen  $T$  und  $T^{(G)}$  gibt. Eigentlich *zeigt* die Übereinstimmung zwischen den Ausdrücken (II.33) und (II.36) des Wirkungsgrads, dass die ideale Gastemperatur  $T^{(G)}$  proportional zur thermodynamischen Temperatur ist. Danach darf man annehmen, dass der Proportionalitätsfaktor gleich 1 ist.

### Irreversibler Carnot-Prozess

Nehmen wir jetzt an, dass die isothermen und adiabatischen Prozesse, die durch die gleichen Zustände  $A, B, C, D$  durchlaufen, beliebig — d.h. nicht unbedingt reversibel — sind. Dann führt die Ungleichung  $\delta Q \leq T dS$  für die isothermen Schritte  $A \rightarrow B$  und  $C \rightarrow D$  zu

$$Q_1 \leq T_1(S_B - S_A) \quad \text{und} \quad Q_2 \leq T_2(S_D - S_C) = -T_2(S_B - S_A). \quad (\text{II.37})$$

Da  $Q_1$  positiv und  $Q_2$  negativ ist, lassen sich diese Ungleichungen äquivalent als

$$\frac{1}{Q_1} \geq \frac{1}{T_1(S_B - S_A)} \quad \text{und} \quad |Q_2| \geq T_2(S_B - S_A)$$

umschreiben. Jetzt sind alle Terme in diesen Ungleichungen positiv, so dass sie sich leicht mit einander multiplizieren lassen, woraus

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2(S_B - S_A)}{T_1(S_B - S_A)} = \frac{T_2}{T_1}$$

folgt, d.h.

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{II.38})$$

Somit sieht man, dass der Wirkungsgrad eines irreversiblen Carnot-Prozesses immer kleiner sein wird, als jener (II.33) eines reversiblen Prozesses mit Reservoirs bei den gleichen Temperaturen.

### II.2.2c Alternative Formulierungen des zweiten Hauptsatzes

Eine erste partielle Formulierung des zweiten Hauptsatzes geht auf Carnot (1824) zurück — und wird manchmal *Satz von Carnot* genannt. Er hat nämlich gezeigt, dass der nach ihm genannten Kreisprozess den höchsten Wirkungsgrad unter allen periodisch zwischen zwei Wärmebädern arbeitenden Maschinen hat. Zudem wird dieser maximale Wirkungsgrad nur bei Maschinen erreicht, die einen reversiblen Kreisprozess durchlaufen, er wird aber durch alle solchen Maschinen erreicht.

#### Bemerkungen:

\* Dabei erlaubt die Einführung des maximalen Wirkungsgrades (II.33) die Definition der absoluten Temperatur jedes Wärmereservoirs. Den Begriff der Entropie gibt es bei Carnot aber noch nicht. In diesem Sinn erkennt man heute, dass die Behauptungen von Carnot „nur“ eine Folgerung des zweiten Hauptsatzes sind, obzwar sie den physikalischen Inhalt des Satzes bilden.

\* Es gibt andere reversiblen Kreisprozesse mit nur zwei Wärmebädern, die den gleichen Wirkungsgrad wie beim Carnot-Prozess haben. Ein Beispiel ist der *Stirling*<sup>(h)</sup>-Prozess, der aus zwei isothermen und zwei isochoren Transformationen besteht.

Dabei wird dem System während der isochoren Abkühlung bzw. Verdichtung Wärme zugeführt bzw. entfernt, im Gegensatz zu den adiabatischen Schritten beim Carnot-Prozess. Diese Wärmemengen kompensieren sich aber genau, so dass der Wirkungsgrad nur von den Temperaturen der isothermen Transformationen abhängt.

Die thermodynamische Entropie wurde durch Clausius eingeführt, der auch eine Version des zweiten Hauptsatzes (1850–1854) formuliert hat, laut der es keine periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine gibt, die weiter nichts macht, als Wärme einem kälteren Wärmebad zu entnehmen und einem wärmeren Reservoir abzugeben.

<sup>(h)</sup>R. STIRLING, 1790–1878

Dass die (infinitesimale) Clausius-Ungleichung  $\delta Q \leq T dS$  äquivalent zur Formulierung von Clausius ist, wurde — im Fall  $T > 0$  — schon oben gezeigt, als argumentiert wurde, dass  $T$  eine Temperaturskala ist.

Dann hat Thomson<sup>(i)</sup> mehrere äquivalente Formulierungen des zweiten Hauptsatzes gegeben, die den Unterschied zwischen mechanischer Arbeit und Wärme betonen. Beispielsweise hat er 1851 die Unmöglichkeit einer periodisch arbeitenden Maschine erklärt, die Wärme mit einem einzigen Wärmebad austauscht und dabei Arbeit nach außen leistet — und dementsprechend kühler als das Wärmebad wird. Dies entspricht der Unmöglichkeit eines *perpetuum mobile zweiter Art*, das Wärme vollständig in Arbeit umwandeln würde. Diese Formulierung wird oft nach Kelvin und Planck<sup>(j)</sup> genannt.

Man kann zeigen, dass diese Formulierungen äquivalent zu einander sind, und auch zur in § II.2.1 angegebenen Formulierung.

Die dem Autor bekannten Beweise sind oft Widerspruchsbeweise.

Nimmt man beispielsweise im Gegensatz zur Aussage von Clausius an, dass man eine Wärmemenge  $Q$  einem kalten Reservoir entziehen und einem wärmeren Reservoir zuführen könnte. Dann könnte man einen (reversiblen) Carnot-Kreisprozess verwenden, um  $Q$  — jetzt in der Rolle der dem warmen Wärmebad entzogenen Wärme  $Q_1$  — in Arbeit  $W$  und dem kalten Reservoir abgegebene Wärme ( $Q_2$ ) wieder umzuwandeln. Netto wäre Wärme in Arbeit umgewandelt worden, im Widerspruch zur Kelvin–Planck-Formulierung: aus der Richtigkeit der Letzteren folgt also die Richtigkeit der Aussage von Clausius.

Umgekehrt kann man die Existenz eines *perpetuum mobile zweiter Art* annehmen. Man könnte es dann anwenden, um einem ersten kalten Reservoir Wärme zu entziehen und in Arbeit umzuwandeln, die sich zur Erwärmung eines schon wärmeren Reservoirs benutzen ließe. Insgesamt wäre daher Wärme vom kälteren ins wärmere Bad übertragen worden, im Widerspruch zur Aussage von Clausius. Daher folgt die Richtigkeit der Kelvin–Planck-Formulierung aus jener der Clausius-Formulierung.

Um den Zusammenhang mit dem Satz von Carnot zu erhalten, sollte man zuerst die im Carnot-Prozess auftretenden Wärmen und Arbeit durch die dem warmen Reservoir entzogene Wärme  $Q_1 > 0$  und den Wirkungsgrad  $\eta$  ausdrücken:  $W = -\eta Q_1$  und  $Q_2 = (\eta - 1)Q_1$ . Betrachte man nun zwei Maschinen mit den gleichen Wärmebädern: eine (beliebige) erste Maschine mit Wirkungsgrad  $\eta_+$ , und eine zweite reversible Carnot-Maschine mit Wirkungsgrad  $\eta_- < \eta_+$ . Ausgehend von einer zugeführten Wärme  $Q_1$  kann die erstere eine Arbeit  $|W| = \eta_+ Q_1$  leisten. Um die gleiche Arbeit zu leisten, muss die zweite Maschine eine Wärme  $(\eta_+/\eta_-)Q_1$  dem warmen Reservoir entziehen, und dabei dem kalten Reservoir die Wärme  $(\eta_- - 1)(\eta_+/\eta_-)Q_1 = (\eta_+ - \eta_+/\eta_-)Q_1$  abgeben. Lässt man jetzt die reversible Carnot-Maschine in der umgekehrten Richtung laufen, so kann sie die von der ersten Maschine geleistete Arbeit  $|W|$  benutzen, um die Wärme  $(\eta_+/\eta_- - \eta_+)Q_1$  ihrem kalten Wärmebad zu entziehen, und ihrem warmen Reservoir die Wärme  $-(\eta_+/\eta_-)Q_1$  abzugeben. Insgesamt entzieht das System aus den beiden Maschinen eine Wärme  $(\eta_+/\eta_- - \eta_+)Q_1 + (\eta_+ - 1)Q_1 = (\eta_+/\eta_- - 1)Q_1 > 0$  dem kalten Wärmebad, und gibt diese Wärme dem warmen Reservoir ab — im Widerspruch mit der Clausius-Formulierung. Daraus folgt, dass es keine Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad als eine reversible Carnot-Maschine geben kann.

## II.2.3 Einfache Folgerungen aus den ersten beiden Hauptsätzen

### II.2.3 a Beziehung zwischen innerer Energie und thermischer Zustandsgleichung

### II.2.3 b Entropie des klassischen idealen Gases

<sup>(i)</sup>W. THOMSON lord KELVIN, 1824–1907    <sup>(j)</sup>M. PLANCK, 1858–1947

## II.3 Dritter Hauptsatz

Wie beim zweiten Hauptsatz gibt es mehrere Formulierungen des dritten Hauptsatzes, die von mehr oder weniger allgemeiner Natur sind. Der physikalische Inhalt des dritten Hauptsatzes besteht darin, dass die thermodynamische Entropie eines Systems beim absoluten Nullpunkt  $T \rightarrow 0$  nach einer wohldefinierten Konstante  $S_0$  geht, die nicht von den charakteristischen intensiven Zustandsvariablen des Systems abhängt.

**Bemerkung:** Laut der Formulierung von Nernst<sup>(k)</sup>, auch nach ihm *Nernst-Theorem* genannt, ist der absolute Nullpunkt  $T = 0$  unerreichbar. Das ist eine Folgerung der Unabhängigkeit von  $S_0$  von den Parametern des Systems.

Da die Konstante universell ist, kann man  $S_0 = 0$  wählen: somit ist die beliebige additive Konstante in der Definition der thermodynamischen Entropie festgelegt.

### Literatur zum Kapitel II

- Fließbach, *Statistische Physik* [3] Teil III, Kap. 18–19.
- Greiner, Neise & Stöcker *Thermodynamik und statistische Mechanik* [4], Kap. 2.
- Nolting, *Thermodynamik* [8] Kap. 2.

---

<sup>(k)</sup>W. NERNST, 1864–1941