

## Carnotscher Kreisprozess

Eine Wärmekraftmaschine, die mit dem Carnotschen Kreisprozess arbeitet, hat einen optimalen Wirkungsgrad zur Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit. Von einem Kreisprozess spricht man, wenn bei der Umwandlung nichts anderes in der Welt verändert wird und die Maschine selbst nach der Umwandlung wieder in ihrem ursprünglichen Zustand ist. Der Wirkungsgrad ist genau bei diesem Kreisprozess optimal, weil der Prozess reversibel ist.

Der Kreisprozess besteht aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Prozessschritten. Als Arbeitsgas wird in der Regel ein ideales Gas betrachtet, das sich in einem Zylinder mit Kolben befindet. Bei dem Betrieb als Wärmekraftmaschine laufen folgende Schritte in Folge ab:

1. Das Gas expandiert isotherm während es bei der Temperatur  $T_h$  im Kontakt mit einem heißen Wärmebad ist. Dabei nimmt es die Wärmemenge  $\Delta Q_1$  aus dem heißen Bad auf. Das Gas verrichtet die mechanische Arbeit  $\Delta W_1 = \Delta Q_1$ .
2. Das Gas wird vom Wärmebad entkoppelt und expandiert weiter adiabatisch wobei es sich auf die Temperatur  $T_k$  abkühlt. Dabei verrichtet es die mechanische Arbeit  $\Delta W_2$ .
3. Das Gas wird bei der Temperatur  $T_k$  isotherm komprimiert, während es im Kontakt mit einem kalten Wärmebad ist, an das es die Wärmemenge  $\Delta Q_3$  abgibt. Dabei wird die mechanische Arbeit  $\Delta W_3 = \Delta Q_3$  am Gas verrichtet.
4. Das Gas wird vom Wärmebad entkoppelt und adiabatisch weiter komprimiert, bis es wieder die Temperatur  $T_h$  hat. Dabei wird die mechanische Arbeit  $\Delta W_4$  am Gas verrichtet.

Als Wirkungsgrad  $\eta$  bezeichnet man das Verhältnis aus der insgesamt erzeugten mechanischen Arbeit  $\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 - \Delta W_3 - \Delta W_4$  und der Wärmemenge, die aus dem heißen Bad aufgenommen wurde. (Der Text wurde so formuliert, dass alle Größen positiv sind.) Der Wirkungsgrad hängt ausschließlich von den Temperaturen der beiden Bäder ab und ist immer kleiner als eins.

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{T_h - T_k}{T_h}$$

Daraus folgt, dass Wärme niemals vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann, ohne etwas anderes in der Welt zu verändern. Der Teil der Wärme, der nicht umgewandelt wurde, wird an das kalte Wärmebad abgeführt. Dieser Schritt ist unvermeidbar, da das Gas wieder komprimiert werden muss, um es in den Ausgangszustand des Kreisprozesses zurückzubringen. Für diese Komprimierung muss umso weniger Arbeit eingesetzt werden, je geringer die Temperatur ist, bei der sie erfolgt.

Die adiabatischen Prozessschritte sind erforderlich, um die Temperatur des Gases zu ändern. Dies adiabatisch zu tun, ist am günstigsten, weil dabei keine Wärme aufgenommen oder abgegeben wird und die bei der adiabatischen Expansion erzeugte mechanische Arbeit  $\Delta W_2$  in einem Schwungrad zwischengespeichert werden kann und für die adiabatische Kompression wieder eingesetzt werden kann  $\Delta W_4 = \Delta W_3$ .

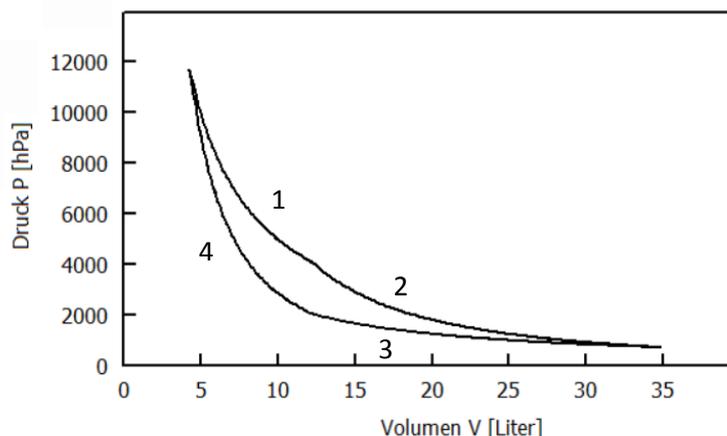
Alle vier Prozessschritte der Wärmekraftmaschine sind reversible Prozesse. Daher ist der gesamte Prozess reversibel und die Entropie des Gesamtsystems bleibt konstant. Aus dem heißen Bad wird die Entropie  $\Delta S = \Delta Q_1/T_h$  entnommen. Bei einer Erzeugung von mechanischer Arbeit wird keine Entropie abgegeben. Daher muss die gesamte Entropie zusammen mit der Wärmemenge  $\Delta Q_3$  an das kalte Bad abgegeben werden. Es folgt  $\Delta S = \Delta Q_1/T_h = \Delta Q_3/T_k$ . Nie Notwendigkeit zur Abgabe der Entropie kann auch als Argument dafür dienen, dass ein Teil der Wärme an ein kaltes Wärmebad abgegeben werden muss.

Wird der Carnotprozess zum Betrieb einer Wärmepumpe eingesetzt, dann laufen die vier Prozessschritte in umgekehrter Reihenfolge ab. In der Bilanz wird Arbeit in Wärme umgewandelt und zusätzlich Wärme aus dem kalten Wärmebad in das heiße Wärmebad übertragen (gepumpt). Eine Wärmepumpe arbeitet daher effektiver, als wenn mechanischer Arbeit z.B. durch Reibung in Wärme umgewandelt wird. Letzteres erfolgt immer mit dem Wirkungsgrad eins, während die Wärmepumpe einen Wirkungsgrad  $\eta_{WP}$  hat, der immer größer als eins ist:

$$\eta_{WP} = \frac{1}{\eta} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta W} = \frac{T_h}{T_h - T_k}$$

Um den Beweis zu führen, dass der Carnotsche Kreisprozess den höchst möglichen Wirkungsgrad  $\eta$  besitzt, kombiniert man eine Wärmekraftmaschine mit einer Wärmepumpe. Gäbe es eine Wärmekraftmaschine mit einem höheren Wirkungsgrad als dem Carnotschen, dann könnte man die an das kalte Bad abgegebene Wärme mit einer Carnotschen Wärmepumpe wieder in das heiße Wärmebad zurückpumpen. Dafür würde weniger Arbeit benötigt als mit der Wärmekraftmaschine erzeugt wurde. In der Bilanz wäre mit zwei kombinierten Kreisprozessen Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt worden, ohne etwas anderes in der Welt zu verändern. Dies würde den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verletzen.

Die vier Prozessschritte werden häufig im  $p(V)$ -Diagramm dargestellt. Dabei verlaufen die Adiabaten (Prozessschritte 2 und 4) steiler als die Isothermen (Prozessschritte 1 und 3). Im Folgenden ist das Diagramm für einen Carnotprozess mit einem Mol Arbeitsgas dargestellt. Das heiße Wärmebad befindet sich auf  $T_h = 600$  K und das kalte Wärmebad auf  $T_k = 300$  K. Der Wirkungsgrad beträgt  $\eta = 0,5$ .



Die von den Kurven eingeschlossene Fläche repräsentiert die insgesamt verrichtete Arbeit  $\Delta W$ . Die aus dem heißen Wärmebad aufgenommene Wärme entspricht der Fläche unter der Isotherme 1 und die an das kalte Bad abgegebene Wärme entspricht der Fläche unter der Isotherme 3. Die Flächen unter den Adiabaten 2 und 4 sind gleich groß und heben sich daher in der Bilanz gegenseitig auf.

## Historisches

S. Carnot hat im Jahr 1824 eine wegweisende Arbeit<sup>1</sup> veröffentlicht in der er den nach ihm benannten reversiblen Kreisprozess genau beschreibt und den Beweis führt, dass dieser den optimalen Wirkungsgrad besitzt. Die Veröffentlichung von Carnot ist fast 20 Jahre vor der ersten Formulierung des ersten Hauptsatzes durch J. R. Mayer und J. P. Joule (1842) und fast 30 Jahre vor der Formulierung des zweiten Hauptsatzes durch R. Clausius (1850) erschienen. Zu diesem frühen

<sup>1</sup> S. Carnot, "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance." Paris, 1824.

Zeitpunkt ist Carnot noch von einer falschen Vorstellung über Wärme ausgegangen, hat aber ganz wesentliche Schlussfolgerungen dennoch im übertragenen Sinne richtig gezogen, wie in den unten aufgeführten Textauszügen erkennbar wird.

Carnot ist davon ausgegangen, dass es einen *Wärmestoff* (frz. *Calorique*) gibt und mechanische Arbeit aus dem Transport des Wärmestoffes von einem heißen zu einem kalten Reservoir erzeugt wird. Er spricht nicht davon, dass Wärmestoff in Arbeit umgewandelt würde. Vielmehr sagt er: „*Die Erzeugung von bewegender Kraft ist daher bei den Dampfmaschinen nicht sowohl auf einen wirklichen Verbrauch des Wärmestoffs zurückzuführen, sondern auf seinen Uebergang von einem heissen Körper zu einem kalten [...].*“ Die Äquivalenz von Wärme und Arbeit als zwei Formen von Energie wird erst später von Mayer und Joule erkannt.

Die heutige Beschreibung mit den physikalischen Größen Temperatur, Wärme und Entropie hat sich erst im Laufe des 19. Jahrhunderts ausdifferenziert, dennoch findet man in Carnots Überlegungen verschiedene Argumente, die man heute konkret den einzelnen physikalischen Größen zuordnet. Dazu gehören, z.B. das „Gleichgewicht des Wärmestoffes“ als thermodynamisches Gleichgewicht bei gleicher Temperatur; die Tatsache, dass Arbeit nur aus thermodynamischen Ungleichgewichten erzeugt werden kann; und der vollständige Transport von Entropie vom warmen zum kalten Reservoir. Beeindruckend ist weiterhin, dass verschiedene seiner Schlussfolgerungen auch heute noch uneingeschränkt gültig sind: die Begrenztheit des Wirkungsgrades; die Tatsache, dass der Wirkungsgrad nur vom Temperaturunterschied abhängt; die Reversibilität des Kreisprozesses aus isothermen und adiabatischen Prozessschritten und die Art der Beweisführung, dass dieser reversible Prozess den höchsten Wirkungsgrad hat.

Im Folgenden sind Textauschnitte aus S. Carnots Werk zu diesen Aspekten zusammengetragen:

#### Wärme als Ursache von mechanischer Arbeit

*„Jedermann weiß, dass die Wärme die Ursache der Bewegung sein kann, dass sie sogar eine bedeutende bewegende Kraft besitzt: die heute so verbreiteten Dampfmaschinen beweisen dies für jedermann sichtbar.*

*Der Wärme müssen die grossen Bewegungen zugeschrieben werden, welche uns auf der Erdoberfläche ins Auge fallen; sie verursacht die Strömungen der Atmosphäre, den Aufstieg der Wolken, den Fall des Regens und der anderen Meteore, die Wasserströme, welche die Oberfläche des Erdballes furchen und von denen der Mensch einen kleinen Theil für seinen Gebrauch nutzbar zu machen gewusst hat; auch Erdbeben und vulkanische Ausbrüche haben gleichfalls die Wärme zur Ursache.*

*Aus diesem ungeheuren Reservoir können wir die für unsere Bedürfnisse erforderliche bewegende Kraft schöpfen; indem die Natur uns allerorten Brennmaterial liefert, hat sie uns die Möglichkeit gegeben, stets und überall Wärme und die aus dieser folgende bewegende Kraft zu erzeugen. Der Zweck der Wärmemaschinen ist, diese Kraft zu entwickeln und sie unserem Gebrauch anzupassen.“*

#### Beschränktheit der Arbeit, die aus Wärme erzeugt werden kann

*„Man hat oft die Frage erwogen, ob die bewegende Kraft\*) der Wärme beschränkt ist, oder unendlich; ob die möglichen Verbesserungen eine angebbare Grenze haben, welche durch irgendwelche Mittel zu überschreiten durch die Natur der Sache unmöglich gemacht ist, oder ob im Gegentheile die Verbesserungen einer unbegrenzten Ausdehnung fähig sind. Auch hat man seit langem nach Agentien gesucht, und sucht sie noch heute, welche dem Wasserdampf zum Zwecke der Entwicklung der bewegenden Kraft des Feuers vorzuziehen sind, und sich beispielsweise gefragt, ob nicht die Luft in dieser Beziehung grosse Vortheile biete. Wir beabsichtigen, diese Fragen hier einer eingehenden Betrachtung zu unterziehen.*

*\*) Wir brauchen hier den Ausdruck bewegende Kraft, um die nutzbare Wirkung zu bezeichnen, welche ein Motor hervorbringen kann. Diese Wirkung kann stets der Hebung eines Gewichtes auf eine bestimmte Höhe gleichgesetzt werden, und hat, wie bekannt, das Produkt aus dem Gewicht und der Höhe, auf die dieses erhoben ist, zum Maass.“*

Da Carnot noch nicht von einer Umwandlung von Wärme in Arbeit ausging, ist der Wirkungsgrad nicht durch die Energieerhaltung auf 100% beschränkt. Daher fragt Carnot, ob er beschränkt oder unendlich ist.

#### Notwendigkeit eines kalten Reservoirs

*„Die Erzeugung von bewegender Kraft ist daher bei den Dampfmaschinen nicht sowohl auf einen wirklichen Verbrauch des Wärmestoffs zurückzuführen, sondern auf seinen Uebergang von einem heissen Körper zu einem kalten, d. h. auf die Herstellung seines Gleichgewichtes, welches durch irgend eine Ursache, eine chemische Wirkung, wie die Verbrennung, oder irgend eine andere, gestört worden war. Wir werden bald sehen, dass dieses Princip auf alle Maschinen Anwendung findet, welche durch die Wärme in Bewegung gesetzt werden.“*

*Nach diesem Princip genügt es zur Gewinnung bewegender Kraft nicht, Wärme hervorzubringen: man muss sich auch Kälte verschaffen; ohne sie wäre die Wärme unnütz. In der That, wären um die Feuerung nur Körper vorhanden, welche ebenso heiss sind, wie diese, wie könnte man die Verdichtung des Dampfes erlangen? wo würde man ihn hinbefördern, nachdem er einmal entstanden ist? Man darf nicht glauben, dass man ihn, wie dies bei gewissen Maschinen geschieht, in die Luft treiben könnte: die Luft würde ihn nicht annehmen. Sie nimmt ihn unter den gegenwärtigen Verhältnissen nur auf, weil sie ihm gegenüber wie ein ungeheurer Condensator wirkt, weil sie sich bei niedrigerer Temperatur befindet; sonst wäre sie bald gesättigt, oder vielmehr, sie wäre es von vornherein.“*

#### Relevanz des Temperaturunterschieds

*„Vorher ist bereits die selbstverständliche, oder wenigstens beim Nachdenken über die von der Wärme verursachten Volumänderungen einleuchtende Thatsache erwähnt worden: überall, wo ein Temperaturunterschied besteht, kann die Erzeugung von bewegender Kraft stattfinden. Umgekehrt ist es stets möglich, wo man solche Kraft anwenden kann, Temperaturunterschiede entstehen zu lassen, eine Störung des Gleichgewichtes des Wärmestoffs zu verursachen.“*

#### Voraussetzung für einen höchstmöglichen Wirkungsgrad

*„Da jede Wiederherstellung des Gleichgewichts des Wärmestoffes die Ursache der Erzeugung von bewegender Kraft sein kann, so muss jede Wiederherstellung des Gleichgewichts, welche sich ohne Hervorbringung solcher Kraft vollzieht, als ein wirklicher Verlust anzusehen sein: somit wird man bemerken, wenn man etwas darüber nachdenkt, dass jede Temperaturänderung, welche nicht durch eine Volumänderung der Körper verursacht ist, nichts sein kann, als eine unnütze Wiederherstellung des Gleichgewichts des Wärmestoffes. Die nothwendige Bedingung des Maximums ist daher, dass an den zur Gewinnung von bewegender Kraft aus Wärme benutzten Körpern keine Temperaturänderung stattfindet, welche nicht durch eine Volumänderung bedingt ist. Umgekehrt wird stets, wenn diese Bedingung erfüllt ist, das Maximum erreicht sein.“*

Der hier beschriebene „wirkliche Verlust“ durch „unnütze Wiederherstellung des Gleichgewichts“ ist ein irreversibler Vorgang, der mit einer Erhöhung der Entropie einhergeht.

#### Adiabatische Zustandsänderungen

*„Wird ein Gas schnell zusammengedrückt, so erhebt sich seine Temperatur; sie fällt umgekehrt, wenn es schnell ausgedehnt wird. Es ist dies eine der best erwiesenen Erfahrungsthatfachen; wir nehmen sie zur Grundlage unseres Beweises.“*



### Bilanz der verrichteten Arbeit

*„Bei diesen verschiedenen Operationen erfährt der Kolben einen grösseren oder geringeren Druck von Seiten der im Cylinder eingeschlossenen Luft; die elastische Kraft dieser Luft ändert sich theils infolge der Volumänderungen, theils infolge der Temperaturänderungen; man muss aber darauf achten, dass bei gleichem Volum, d. h. bei gleicher Lage des Kolbens die Temperatur während der Ausdehnungsbewegung höher ist, als bei der Compressionsbewegung. Daher ist während der ersteren die elastische Kraft der Luft grösser, und somit die durch die Ausdehnungsbewegung hervorgebrachte bewegendende Kraft beträchtlicher als die, welche zur Erzeugung der Compressionsbewegung verbraucht worden ist. Man erhält also einen Ueberschuss an bewegendender Kraft, welchen man zu beliebigen Zwecken verwerthen kann. Die Luft hat uns als Wärmemaschine gedient; wir haben sie sogar auf die möglichst vortheilhafte Weise benutzt, weil keine unbenutzte Wiederherstellung des Gleichgewichts des Wärmestoffes stattgefunden hat.“*

### Reversibilität, Einsatz als Wärmepumpe

*„Alle oben beschriebenen Vorgänge können in einem Sinne ebenso wie in umgekehrter Ordnung hervorgebracht werden. Denken wir uns nach der sechsten Periode, d. h. nachdem der Kolben in die Stellung cf gelangt ist, man ihn in die Stellung ik zurückgehen lässt; während man gleichzeitig die Luft in Berührung mit dem Körper A erhält: der während der sechsten Periode von diesem gelieferte Wärmestoff kehrt zu seiner Quelle, d. h. zum Körper A zurück und die Sachen befinden sich in dem Zustande, wie am Ende der fünften Periode. Entfernt man nun den Körper A und bewegt man den Kolben von ef nach cd, so wird die Temperatur der Luft um ebenso viele Grade sinken, wie sie in der fünften Periode gestiegen war, und wird gleich der des Körpers B werden. Man kann offenbar eine Reihe von Operationen erfolgen lassen, welche alle die Umkehrung der oben beschriebenen sind: es genügt, sich unter dieselben Umstände zu versetzen, und für jede Periode eine Ausdehnungsbewegung statt einer Compressionsbewegung auszuführen, und umgekehrt.*

*Das Ergebniss der erstgenannten Operationen war die Erzeugung einer gewissen Menge bewegendender Kraft und die Uebertragung von Wärmestoff aus dem Körper A in den Körper B; das Ergebniss der umgekehrten Operationen ist der Verbrauch der erzeugten bewegendenden Kraft und die Rückführung des Wärmestoffs von B nach A: so dass die beiden Arten von Operationen einander aufheben, einander sozusagen neutralisiren.“*

### Beweis, dass der reversible Prozess den höchsten Wirkungsgrad hat

*„Die Unmöglichkeit, den Wärmestoff eine grössere Menge bewegendender Kraft erzeugen zu lassen, als die, welche wir durch die erste Reihe von Operationen erlangt haben, ist nunmehr leicht nachzuweisen. Der Beweis erfolgt durch eine Betrachtung, die der auf S. 13 benutzten vollkommen ähnlich ist. Die Betrachtung ist hier noch um einen Grad exakter, denn die Luft, deren wir uns zur Erzeugung von bewegendender Kraft bedienen, ist am Ende jedes Kreises von Operationen genau auf den Zustand zurückgeführt, in welchem sie sich ursprünglich befand, während für den Wasserdampf nicht ganz das Gleiche stattfand, wie wir bemerkt haben.“*

*Beweis von Seite 13: „Durch unsere ersten Operationen fand gleichzeitig Erzeugung von bewegendender Kraft und Ueberführung des Wärmestoffs von Körper A zum Körper B statt; durch die umgekehrten Operationen ergibt sich gleichzeitig ein Verbrauch von bewegendender Kraft und die Rückkehr des Wärmestoffes aus dem Körper B in den Körper A. Hat man aber beide Male mit der gleichen Dampfmenge gearbeitet und hat keinerlei Verlust, weder an Wärmestoff, noch an bewegendender Kraft stattgefunden, so wird die Menge der im ersten Falle erzeugten bewegendenden Kraft der gleich sein, welche im zweiten Falle verbraucht wurde, und die Menge des im ersten Falle von A nach B übergegangenen Wärmestoffs wird der Menge gleich sein, welche im zweiten Falle von B nach A zurückkehrt, so dass man eine unbegrenzte Anzahl von Malen abwechselnde Operationen dieser Art*

wiederholen kann, ohne dass schliesslich weder bewegende Kraft hervorgebracht, noch Wärmestoff von einem Körper zum anderen übergegangen ist.“

„Wenn nun Hilfsmittel zur Benutzung der Wärme existirten, welche den von uns gebrauchten vorzuziehen wären, d. h. wenn es möglich wäre, durch irgend welche Methoden den Wärmestoff zur Hervorbringung einer grösseren Menge von bewegender Kraft zu veranlassen, als wir es durch unsere erste Reihe von Operationen bewirkt haben, so würde es genügen, von dieser bewegenden Kraft einen Theil zu benutzen, um auf die beschriebene Weise den Wärmestoff vom Körper B in den Körper A vom Kühler zur Feuerung, steigen zu lassen, um die Dinge auf ihren früheren Zustand zu bringen, und sich dadurch in den Stand zu setzen, eine der ersten ganz ähnliche Operation wieder zu beginnen und so fort: das wäre nicht nur ein perpetuum mobile, sondern auch eine unbegrenzte Erschaffung von bewegender Kraft ohne Verbrauch von Wärmestoff oder irgend eines anderen Agens. Eine solche Erschaffung steht in völligem Gegensatz zu den gegenwärtig angenommenen Ideen, zu den Gesetzen der Mechanik und einer gesunden Physik; sie ist daher unzulässig. Man muss somit schliessen, dass das Maximum an bewegender Kraft, welches sich aus der Anwendung des Dampfes ergibt, gleichzeitig das Maximum der bewegenden Kraft ist, welches sich durch jedes beliebige Mittel erzielen lässt. Wir werden übrigens bald einen zweiten, strengeren Beweis dieses Satzes geben. Dieser soll nur als eine Andeutung angesehen werden.“

Da Carnot keine Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit betrachtet sondern nur deren Transport, würde bei diesem Prozess sogar die Energieerhaltung (der erste Hauptsatz) und nicht wie in der richtigen Beschreibung der zweite Hauptsatz verletzt.

#### Unabhängigkeit vom Arbeitgas

„Wir haben die atmosphärische Luft als Instrument zur Erzeugung der bewegenden Kraft der Wärme gewählt, doch ist es einleuchtend, dass die Ueberlegungen für jeden anderen gasförmigen Stoff dieselben geblieben wären, ja selbst für jeden anderen Körper, welcher seine Temperatur durch aufeinander folgende Ausdehnungen und Zusammendrückungen ändern kann, wodurch sämtliche Körper der Natur, oder wenigstens sämtliche, welche zur Gewinnung der bewegenden Kraft der Wärme dienen können, einbegriffen sind. Somit sind wir zu dem folgenden allgemeinen Satze geführt:

**Die bewegende Kraft der Wärme ist unabhängig von dem Agens, welches zu ihrer Gewinnung benutzt wird, und ihre Menge wird einzig durch die Temperaturen der Körper bestimmt, zwischen denen in letzter Linie die Ueberführung des Wärmestoffes stattfindet.**

Es ist hierbei vorausgesetzt, dass jede der Methoden, die bewegende Kraft zu gewinnen, die Vollkommenheit erreicht, deren sie fähig ist. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn, wie oben erwähnt, keine anderen Temperaturänderungen in den Körpern stattfinden, als solche, die durch Volumänderungen hervorgerufen worden, oder, was dasselbe in anderer Ausdrucksform ist, wenn niemals eine Berührung zwischen Körpern von merklich verschiedener Temperatur stattfindet.“