

热力学第二定律克劳修斯表述的误解及其后果

薛提微, 过增元*

清华大学工程力学系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

2018-01-08 收稿, 2018-03-13 修回, 2018-03-14 接受, 2018-08-10 网络版发表

国家自然科学基金(51621062)资助

摘要 简单介绍了热力学第二定律的卡诺表述, 详细分析了克劳修斯为改进卡诺表述所做的相关工作. 分析表明, 热力学第二定律的克劳修斯表述应该是: “热功转换和热量在不同温度间转换的等价定理”, 而不是“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”, 后者只是在证明转换等价定理过程中应用到的基本原理; 热力学第二定律的克劳修斯表述本身描述的都是可逆过程, 从而才能够导出热力循环的克劳修斯等式和描述物体转换含量的熵. 把克劳修斯表述理解为“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”, 会导致认为热力学第二定律是描述过程方向性和不可逆性的规律. 其后果是, 错误地认为最小熵产原理能够用于导热过程输运定律的导出和传热过程的优化.

关键词 热力学第二定律, 克劳修斯表述, 转换等价定理, 熵

同热力学第一定律一样, 热力学第二定律是经过无数实践检验为正确的定律. 针对不同的物理现象, 热力学第二定律有各种不同的表述. 目前, 绝大多数文献所给出的经典的热力学第二定律有克劳修斯表述和开尔文表述两种^[1-5]. 克劳修斯表述为: “不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”. 开尔文表述为: “不可能从单一热源吸收热量, 使之完全变为功而不引起其他变化”. 此外, 喀喇赛特瑞从物系出发, 得到了热力学第二定律的喀喇氏表述^[6]: “从系统的一个给定态出发, 在其邻近区域内必有这样的状态, 它们不能从给定的状态经绝热过程达到”. 与能量的“质”的变化相联系, 热力学第二定律又可以表述为能质贬低原理^[6], 即“自然过程进行的结果, 都使能量的做功能力持续地变小”. 严家驊和王永青^[7]指出, 热力学第二定律的各种表述在逻辑上是相互联系的、一致的、等效的, 一种表述成立必然导致另一种表述成立, 反之亦然.

关于热力学第二定律的内涵, 很多学者均认为热力学第二定律是关于过程方向性和不可逆性的规律. 例如, 王竹溪^[8]指出, 克劳修斯表述相当于热传导过程的不可逆性, 开尔文表述则相当于摩擦生热过程的不可逆性. 曾丹苓等人^[3]指出, 热力学第二定律揭示了热过程的方向性和不可逆性的基本事实和客观规律. 朱明善等人^[1]指出, 热力学第二定律揭示了热过程的方向、条件和限度. Potter^[5]认为, 热力学第二定律帮助我们认识某一过程发生的方向. 通过仔细研读克劳修斯(Clausius)^[9,10]1850~1865年热的力学原理的相关工作发现, 热力学第二定律的克劳修斯表述应该是“热功转换和热量在不同温度间转换的等价定理”. 把克劳修斯表述理解为: “不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”时, 很容易认为热力学第二定律是关于过程方向性和不可逆性的规律. 其后果是, 不适当地把熵分析应用于描述传热过程的规律.

为了弄清热力学第二定律正确的克劳修斯表述,

引用格式: 薛提微, 过增元. 热力学第二定律克劳修斯表述的误解及其后果. 科学通报, 2018, 63: 2666-2672

Xue T W, Guo Z Y. The misunderstanding of Clausius statement of the second law of thermodynamics and its aftermath (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2666-2672, doi: 10.1360/N972018-00031

需要引述有关文献内容。由于克劳修斯关于热力学第二定律的工作是对卡诺工作的改进,因此在介绍克劳修斯的工作之前,有必要先简单介绍卡诺的工作。

1 热力学第二定律的卡诺表述

卡诺由经验总结到,要使蒸汽机持续不停地运转下去,水不仅需要从锅炉中“吸”热,还必须要在冷凝器中把热“排放”给冷却水^[11]。换句话说,功的产生,需要有热从高温传递到低温。卡诺时代,热质说盛行,认为热是一种特殊物质,存在于物体中,不同物体接收或释放到环境中的热量是相等的,可相互抵消。存在于工质中的热经历循环后不变,但可产生功。由此得出结论,类似于水轮机,热由高温到低温的“降落”推动了工质做功。那么便存在这样一个问题,在两热源温度给定时,“降落”的热量与做功量之间的比例是恒定的,还是依赖于物质的性质呢?

经过进一步分析,卡诺给出了热力学第二定律的第一个正式表述^[11]:“没有任何一个引擎循环和工作物质的组合,可以导致从低温到高温的自发性的热传递”。基于这一表述可以论证,在一个包含两个等温过程和两个绝热过程的可逆热力循环(现在称之为卡诺循环)中,所有的工作物质,无论哪一种,一定都提供同样的效率。也就是说,“降落”的热量与做功量之间遵循一个特定的关系,这一关系独立于物质性质^[10]。这便是卡诺定理。

当然,这一模型并不完全符合我们当前的观点。卡诺时代还未由经验总结出热力学第一定律,即当产生功时,必有等量的热被消耗^[10]。作为结果,只有一部分热量被释放到低温热源中,这部分热量少于从高温热源得到的热量。换句话说,功不会被凭空创造。由于当时热机的效率非常低,接收和释放到环境的热量差别很小,再加上测量工具落后,测量误差较大,因此卡诺没有发现这一数量上的差别^[11]。尽管如此,卡诺所宣称的“做功依赖于热量的降落,且二者之间的关系独立于物质性质”这一开创性论述仍然是正确的,它为热力学第二定律的发展奠定了基础。

2 热力学第二定律的克劳修斯表述

2.1 对热力学第二定律卡诺表述的改进

克劳修斯认为卡诺关于热力学第二定律的表述不完整和不清楚,应该导出更普适的数学表达式。

考虑到热量总是从高温传到低温并具有使温差消除的自然趋势,克劳修斯提出以下基本原理^[9,10]:“不可能将热量从低温传到高温而不引起其他变化”,后又曾改为^[10]“热不能从低温传到高温而没有任何补偿”。这便是后人所认为的热力学第二定律的克劳修斯表述。这一表述在当时一经提出,便招致大量反对的声音。因为它太过模糊,而且仅仅停留在经验的总结上,不具备理论的品格^[12]。当然,克劳修斯本人对这一表述也不是完全满意,否则他也不会用数页长的篇幅来更加严谨地论述热力学第二定律^[13]。

与热力学第一定律相协调,卡诺循环的过程结果应该是:从高温热源吸收的热量一部分变为功,另一部分传向低温热源,反之亦然。克劳修斯利用上述基本原理,证明了这两部分热量之比独立于循环工质的性质。其证明过程利用了反证法。设想两个在相同高温热源和低温热源之间的可逆热机,采用不同工质,假设两热机热效率不同,效率高的热机由热转换为功,并将此功用于另一热机的产热。最终结果则是低温热源向高温热源放热而没有产生任何影响。这显然与基本原理不符。故两个可逆热机热效率不同的假设不成立,即两热机热效率必须相等^[9,10],也就是比值 Q/Q_2 应该相同,其中, Q 为热功转换的热量, Q_2 为低温热源吸收或释放的热量。与此同时,还证明了这个比值仅依赖于两个热源温度

$$1 + \frac{Q}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2} = \Phi(t_1, t_2), \quad (1)$$

其中, Q_1 为高温热源吸收或释放的热量, t_1 为高温热源温度, t_2 为低温热源温度, $\Phi(t_1, t_2)$ 是热源温度 t_1 和 t_2 的函数。

克劳修斯把可逆热力循环看作由两种转换组成,一种是热与功的转换,另一种则是热量在高低温之间的转换^[9,10]。克劳修斯认为,卡诺定理实际上就是这两种转换的关系定理。这两种转换具有相同性质,它们可以相互替代,所以可以称它们是等价的^[9]。

为了让这两种转换定量化,需要从数学角度寻找它们的“等价值”。他把由功转换为热的“等价值”视为正值,那么热量从高温到低温转换的“等价值”也应为正值,反之则为负值。由于从高温热源吸收的热量一部分转换为功,另一部分转换至低温处,仅借助于卡诺循环寻找这两种转换之间的关系是困难的。于是,克劳修斯提出了由3个等温过程和3个绝热过程组成的热力循环^[9,10],如图1所示。其中, fa , bc , de

是等温过程, 温度分别为 t, t_1, t_2 , 吸放热量分别为 Q, Q_1, Q_2 , 其他均为绝热过程.

由于 bc 过程的吸热量 Q_2 等于 de 过程的放热量 Q_2 , 所以可将 bc 过程和 de 过程看作是热量 Q_2 从高温转换到低温的过程, 从而将 fa 过程看作是热量 Q 转换为功的过程. 对于由功到热的转换也就是 fa 过程的逆过程, 其等价值与热量 Q 成正比, 而且取决于转换过程的温度 t , 故可表示为 $Q \cdot f(t)$, 其中, $f(t)$ 是温度 t 的函数. 对于热量从高温至低温的转换, 其等价值与热量 Q_2 成正比, 还取决于高温热源温度 t_1 和低温热源温度 t_2 , 故可表示为 $Q_2 \cdot F(t_1, t_2)$, 其中, $F(t_1, t_2)$ 是温度 t_1 和 t_2 的函数. 两个等价值在数值上应相等. 在上述可逆热力循环中热转换为了功, 故热功转换的等价值应取负值. 于是两种转换等价值的代数和为零

$$-Q \cdot f(t) + Q_2 \cdot F(t_1, t_2) = 0. \quad (2)$$

可以理解为, 两种转换的影响相互抵消. 方程(2)即为转换等价定理的数学表达式^[9].

2.2 热力学第二定律的克劳修斯表述

首先, 克劳修斯^[9,10]在自己发表的文章中已明确指出, 热力学第二定律的表述应该是: “热功转换和热量在不同温度间转换的等价定理”, 而不是现有文献普遍认为的“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”. 后者只是在改进热力学第二定律的卡诺表述时所用到的基本原理.

其次, 基于“热功转换和热量在不同温度间转换的等价定理”, 才能导出可逆热力循环的克劳修斯等式, 而“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”的表述则不能. 因为后者仅是经验性的定性表述, 得不到定量的数学关系表达式.

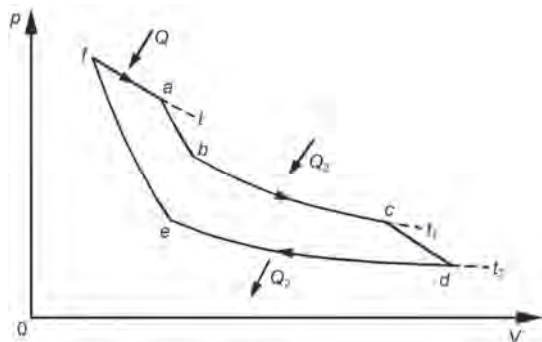


图1 三热源热力循环 p - V 图

Figure 1 p - V diagram of thermodynamic cycle with three heat sources

由两种转换的等价定理导出可逆热力循环的克劳修斯等式的过程如下.

同样考虑图1所示的循环过程, 若 t 变为 t' , 则 Q 相应变为 Q' , 于是有

$$-Q' \cdot f(t') + Q_2 \cdot F(t_1, t_2) = 0. \quad (3)$$

若温度 t' 大于 t , 令包含温度 t 的循环反向, 则分别包含 t 与 t' 的两个循环可叠加为一个新的卡诺循环, 其中等温过程的两个温度分别为 t 与 t' , 同时联立方程(2)和(3)可得到如下关系:

$$\frac{Q}{Q'} = \Phi(t, t') = \frac{f(t')}{f(t)}, \quad (4)$$

在这一循环中, Q' 可视为包含两部分: $Q' - Q$ 和 Q . 第一部分为热功转换中的热量, 第二部分为温度 t' 与 t 之间转换的热量. 类似于方程(2)可以得到如下关系:

$$-(Q' - Q) \cdot f(t') + Q \cdot F(t', t) = 0. \quad (5)$$

联立方程(4)和(5)得到

$$F(t', t) = f(t) - f(t'), \quad (6)$$

于是, 热量在两个温度间转换的等价值可表达为

$$Q \cdot F(t_1, t_2) = Q \cdot f(t_2) - Q \cdot f(t_1). \quad (7)$$

根据方程(7), 热量在两个温度间的转换可理解为由两个热功转换过程所组成, 即 Q 从 t_1 处吸热做功, 而后在 t_2 处将功转换为热, 前者为负值而后者为正值. 依据这一思路, 复杂循环过程就比较容易处理了. 对于温度连续变化的情形, 所有转换的等价值相加即为

$$N = \oint f(t) dQ. \quad (8)$$

对于可逆循环过程, 各种转换的影响必须恰好相互抵消, 即 $N=0$. 此结论同样可通过反证法证明. 同时, 由状态函数公理结合理想气体状态方程可以证明, $f(t)$ 就等于理想气体绝对温度 T 的倒数, 于是有

$$N = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (9)$$

这便是热力学第二定律的数学表达式, 也即克劳修斯等式.

正如在相对论中那样, 一个否定式陈述并不是问题的终结, 它反过来会产生新的理论结构^[14]. 转换等价定理便是由否定式的基本原理所推得的一个新理论, 同时还导出了具有定量数学关系的克劳修斯等式. 因此, 热力学第二定律正确的克劳修斯表述应该是“热功转换和热量在不同温度间转换的等价定理”.

2.3 热力学第二定律克劳修斯表述的内涵

(i) 导出了状态量熵, 并阐明了它的物理意义. 由状态函数公理可知, 表达式 dQ/T 是某个状态量的全微分. 这个状态量便是熵 S , 它的微分定义式即为

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (10)$$

如果采用1915年才发明的温熵图, 就能更清楚地理解为什么克劳修斯要采用由3个等温过程和三个绝热过程组成的热力循环来证明两种转换的等价性. 现将图1所示的用压力和体积表示的热力循环用温熵图来表示, 如图2所示. 其中, 面积 A_{edjhe} 等于面积 A_{bcjib} , 代表 bc 段的吸热量 Q_2 等于 de 段的放热量 Q_2 . 所以, 面积 A_{faihf} 就是总吸热量中转换为功的那部分热量 Q , 总吸热量中从高温处转换到低温处的那部分热量就是 Q_2 . 这样就区分了两种转换的热量.

根据前面的分析, 系统的熵变就等于转换等价定理中的等价值. 联立方程(9)和(10)得到

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (11)$$

可以看到, 作为系统状态量的熵, 经过循环后必然不发生变化.

对于系统初终态熵的变化, 克劳修斯将其表示为

$$S - S_0 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + \int dZ, \quad (12)$$

其中, 等式右边第一个积分中的 H 表示存在于物体中的热量, 它只取决于物体的温度, 而与物体组成部分的排列无关. 克劳修斯把这个积分称之为存在于物体中热量的转换等价值. 等式右边第二个积分中的 Z , 则称为物体的分散度, 它取决于组成物体粒子的排列. 分散度的增量就是物体中尔格(ergon/功)转热

的等价值. 类似于把内能 U 看作由热含量和尔格含量组成, 克劳修斯称 S 为物体的转换含量. 于是, 他借用希腊文中表示转变的词“tropic”作为字段, 又因为 S 的性质与能量“energy”很像, 故取字头“en”, 从而构造了一个新词“entropy”来表示这一物理量. 可见, “entropy”本身就具有转换的含义.

(ii) 克劳修斯表述本身涉及的都是可逆过程. 克劳修斯在上述相关文献中也讨论了过程的不可逆性. 他将包含有不可逆过程的循环过程称为“未补偿转换”过程. 在这一循环过程中所有转换的代数值之和只能为正值. 除去可逆过程的影响, 不可逆过程的熵变为正值^[4]

$$N = S - S_0 + \int \frac{dQ}{T} > 0. \quad (13)$$

由此可得到克劳修斯不等式

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0, \quad (14)$$

其中, 把从循环工质输入热源的热量定义为正值(如取负值, 则为 $\oint \frac{dQ}{T} < 0$).

尽管如此, 热力学第二定律的克劳修斯表述本身不涉及过程的不可逆性, 理由如下.

首先, 克劳修斯表述中涉及两种转换的多个过程都是可逆的, 如有不可逆过程, 两种转换就不可能等价, 因此也就导不出可逆热力循环的克劳修斯等式. 不同文献在证明热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述等价时, 采用的也必须都是可逆过程.

其次, 在克劳修斯的工作中, 过程不可逆性导致的熵增是通过计算初终态的差别来得到的. 它不涉及空间、时间和速率的概念. 事实上, 整个19世纪的热力学都停留在理想可逆转换阶段, 并没有涉及不可逆过程熵的理论^[4]. 直到20世纪30年代, 才由昂萨克建立了基于熵产分析的不可逆过程的热力学理论. 苏长荪等人^[6]也曾指出, 不可逆过程与可逆过程的热力学第二定律在逻辑上毫无关系, 二者在公理法中是作为两种不同的规律分别讨论的. Bridgman和Page^[15]也指出, 热力学(指经典热力学)是关于可逆过程与平衡态的科学, 与不可逆过程及非平衡态没有关系.

最后, 熵产并不是度量传热过程不可逆性唯一的物理量. Prigogine^[14]曾建立了描述系统稳定性的李雅谱诺夫函数与不可逆性的联系. 对于无热功转换

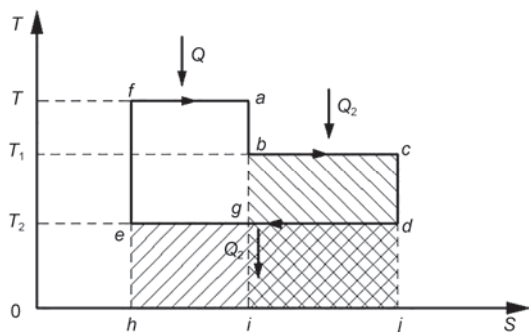


图2 三热源热力循环 T - S 图

Figure 2 T - S diagram of thermodynamic cycle with three heat sources

的纯传热过程,包含温度的其他物理量也可以是李雅谱诺夫函数.熵产并不是反映传热过程不可逆性唯一的李雅谱诺夫函数.

综上所述,热力学第二定律的克劳修斯表述只是表明了可逆热力循环两种转换的等价性.克劳修斯认为,热量从高温自发流向低温处是不需要进一步解释的自然现象.讨论不可逆过程,只是因为实际过程总是不可逆的,而过程的不可逆性会导致热力循环效率降低,并非专门讨论过程不可逆性的规律.

3 误解克劳修斯表述的后果

由于把克劳修斯表述理解为“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”,很容易认为热力学第二定律是关于过程方向性和不可逆性的规律.其后果之一是不适当地把熵方法应用于描述不可逆传热过程的特性和规律.

很多学者认为,热量传递是一种不可逆过程,属于非平衡态热力学的范畴.基于变分法在力学中的成功应用,Onsager等人^[16,17]提出了最小能量耗散原理.基于熵产分析并结合变分原理可以导出导热、扩散和黏性流动等非平衡传递现象的唯象定律及其相应的输运微分方程式.Bejan^[18,19]推导了流动和传热过程中的熵产表达式,并以黏性和传热引起的总熵产率最小作为优化准则,研究了传热元件的最优几何结构,以及换热器和换热系统中参数的优化等问题.他把熵产最小化称之为真实系统的热力学优化方法.随后,很多学者就把熵产最小作为准则函数对不同类型的传热过程进行优化^[20,21].

早在20世纪70年代,Gyarmati^[22]和Finlayson^[23]的研究就已表明,基于非平衡态热力学原理的熵产变分并不能导出傅里叶导热定律.它所导出的导热定律,要求热导率(热流密度与温度梯度之比)必须与温度的平方成反比.此外,在分析逆流换热器的性能时,存在所谓的“熵产悖论”^[24].基于非平衡态热力学的观点,熵产率是传热过程不可逆性的度量,传热过程的熵产率愈小则传热过程的性能就愈好.但是,对于逆流换热器,情况就有所不同.对于平衡流情况,当传热有效度大于0.5时,随着传热单元数的增加(如换热面积增加)时,换热器的效能增加,熵产数确实是减小的;可是当传热有效度小于0.5时,随着传热单元数的增加,逆流换热器的效能增加,熵产数不是减小而是增加.由此可以看出,熵产率最小不仅不能

导出傅里叶导热定律,且将其用于传热过程优化时也存在一定问题.

程新广^[25]利用新物理量焓的变分则导出了傅里叶导热定律.此后,Hua等人^[26]提出了基于焓的线性输运过程的最小作用量原理.对于导热过程,其作用量(拉格朗日函数)就是焓耗散率之半,它的变分可导出相对应的运动微分方程和线性输运定律,并可用于传热过程的优化.例如,利用焓分析体点导热问题比用熵分析可以使得平均温度降低更多^[27];对于对流传热问题,相较于熵产极值原理,利用焓耗散极值原理得到的速度场更加利于提高传热效率^[28];对于换热器优化问题,分析发现参与热功转换的优化准则取熵产最小较好,而对参与热量传递的换热器,其优化准则取为焓耗散最小更合适^[29].

平衡态热力学核心的问题是热功转换问题,传热学核心的问题是热量传递问题.非平衡态热力学则是能量的传递和转换过程兼有之.能量的传递过程和转换过程各自具有不同的规律,应区别对待,采用不同的方法和指标来分析.在上述克劳修斯的相关文献中已经提到,熵描述的是物体的转换含量.也就是说,熵是热功转换过程中的物理量.将其应用到热功转换过程的分析中可以取得较好的效果,但应用到纯传热过程中,则不可避免地会出现前面所述问题.传热过程有它自己的规律,所以不能简单地将传热问题纳入到非平衡态热力学范畴内.

4 结论

(1) 克劳修斯在1854年的论文中已明确指出,热力学第二定律的表述是“热功转换和热量在不同温度间转换的等价定理”.现有多数文献中引用的热力学第二定律的克劳修斯表述“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”,只是导出热力学第二定律的克劳修斯表述时所用到的基本原理.

(2) 在推导两种转换等价以及在论证开尔文表述和克劳修斯表述等价时所涉及的都是可逆过程.而“不可能将热量从低温传到高温而不引起其他变化”是指在不同温度处的热量不等价.这只是从反方向进一步解释了热量自发地从高温传向低温的自然现象.

(3) 在克劳修斯的相关论文中也论述了过程不可逆性会降低热力循环效率,并得到了克劳修斯不等式,但是热力学第二定律的克劳修斯表述只是表

明了可逆热力循环两种转换的等价性,而非专门讨论传递过程不可逆性的规律。

(4) 把克劳修斯表述理解为“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”,导致热力学第二定律是关于过程方向性和不可逆性的规律的认

识。其后果是认为用熵产最小原理可以导出导热过程的输运定律和优化传热过程。不过,理论分析和实例都已证明它们是不合适的。熵耗散率之半才是导热过程的作用量,当取极小值时能导出傅里叶导热定律,并可用于无热功转换的传热过程的优化。

参考文献

- 1 Zhu M S, Liu Y, Lin Z Z, et al. Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 1994. 120 [朱明善, 刘颖, 林兆庄, 等. 工程热力学. 北京: 清华大学出版社, 1994. 120]
- 2 Shen W D, Tong J G. Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2007. 144 [沈维道, 童钧耕. 工程热力学. 北京: 高等教育出版社, 2007. 144]
- 3 Zeng D L, Ao Y, Zhang X M, et al. Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2002. 65 [曾丹苓, 敖越, 张新铭, 等. 工程热力学. 北京: 高等教育出版社, 2002. 65]
- 4 Kondepudi D, Prigogine I. Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures. New York: John Wiley & Sons, 1998. 83, 84, 86
- 5 Potter M C. Thermodynamics Demystified. New York: McGraw-Hill, 2009. 101, 103
- 6 Su C S, Tan L C, Liu G Y. Advanced Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1987. 66–67, 77 [苏长荪, 谭连城, 刘桂玉. 高等工程热力学. 北京: 高等教育出版社, 1987. 66–67, 77]
- 7 Yan J L, Wang Y Q. Engineering Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1999. 95 [严家驛, 王永青. 工程热力学. 北京: 高等教育出版社, 1999. 95]
- 8 Wang Z X. Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Peking University Press, 2005. 76 [王竹溪. 热力学. 北京: 北京大学出版社, 2005. 76]
- 9 Clausius R. The Mechanical Theory of Heat, with its Applications to the Steam-Engine and to the Physical Properties of Bodies. London: John van Voorst, 1867. 111–135, 215–256, 327–374
- 10 Clausius R, Walter R. Browne M A, translated. The Mechanical Theory of Heat. London: Macmillan and Co, 1879. 21–38, 69–109, 212–215
- 11 Fenn J B, Li N X, translated. Short History of Heat: Engines, Energy, and Entropy (in Chinese). Beijing: The Oriental Press, 2009. 108, 120, 151 [Fenn J B. 李乃信, 译. 热的简史. 北京: 东方出版社, 2009. 108, 120, 151]
- 12 Tao W Q, Li Y T. Engineering Thermodynamics (in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2001. 27 [陶文铨, 李永堂. 工程热力学. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2001. 27]
- 13 Muller I. A History of Thermodynamics: The Doctrine of Energy and Entropy. Boston: Allyn and Bacon, 2010. 65
- 14 Prigogine I. Shen X F, translated. From Being to Becoming: Time and Complexity in the Physical Sciences (in Chinese). Beijing: Peking University Press, 2007. 15, 155–171, 184 [Prigogine I. 沈小峰, 译. 从存在到演化. 北京: 北京大学出版社, 2007. 15, 155–171, 184]
- 15 Bridgman P W, Page T. The Nature of Thermodynamics. Massachusetts: Harvard University Press, 1941. 133
- 16 Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes II. Phys Rev, 1931, 38: 2265–2279
- 17 Onsager L, Machlup S. Fluctuations and irreversible processes. Phys Rev, 1953, 9: 1505–1512
- 18 Bejan A. Entropy Generation through Heat and Fluid Flow. New York: Wiley, 1982. 118–134
- 19 Bejan A. Entropy Generation Minimization. Florida: CRC Press, 1996. 47–112
- 20 Ahmadi P, Hajabdollahi H, Dincer I. Cost and entropy generation minimization of a cross-flow plate fin heat exchanger using multi-objective genetic algorithm. J Heat Transfer, 2011, 133: 021801
- 21 Balaji C, Holling M, Herwig H. Entropy generation minimization in turbulent mixed convection flows. Int Commun Heat Mass Transfer, 2007, 34: 544–552
- 22 Gyarmati I. Non-Equilibrium Thermodynamics: Field Theory and Variational Principles. Berlin: Springer, 1970
- 23 Finlayson B A. The Method of Weighted Residuals And Variational Principles, with Application in Fluid Mechanics. New York: Academic Press, 1972
- 24 Bejan A. Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes. J Appl Phys, 1996, 79: 1191–1218
- 25 Cheng X G. Entranspy and Its Applications in Heat Transfer Optimization (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Tsinghua University, 2004 [程新广. 熵及其在传热优化中的应用. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2004]
- 26 Hua Y C, Guo Z Y. The least action principle for heat conduction and its optimization application. Int J Heat Mass Transfer, 2017, 105: 697–703
- 27 Guo Z Y, Zhu H Y, Liang X G. Entranspy—A physical quantity describing heat transfer ability. Int J Heat Mass Transfer, 2007, 50: 2545–2556
- 28 Chen Q, Wang M, Pan N, et al. Optimization principles for convective heat transfer. Energy, 2009, 34: 1199–1206
- 29 Liu X B, Meng J A, Guo Z Y. Entropy production extremum and entranspy dissipation extremum in heat exchanger parameter optimization (in Chinese). Chin Sci Bull, 2008, 52: 3026–3029 [柳雄斌, 孟继安, 过增元. 换热器参数优化中的熵产极值和熵耗散极值. 科学通报, 2008, 52: 3026–3029]

Summary for “热力学第二定律克劳修斯表述的误解及其后果”

The misunderstanding of Clausius statement of the second law of thermodynamics and its aftermath

Tiwei Xue & Zengyuan Guo*

Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: demgzy@tsinghua.edu.cn

As with the first law of thermodynamics, the second law of thermodynamics has been proven by countless examples. The Clausius statement of the second law of thermodynamics given in most of the literatures is “heat can never pass from a colder to a warmer body without some other change, connected therewith, occurring at the same time”. After carefully studying Clausius’ mechanical theory of heat published from 1850 to 1865, we found that this is not true. Actually, Clausius already clearly stated that the second law of thermodynamics is “Theorem of the equivalence of the transformation of work to heat and the transformation of heat at a higher to a lower temperature”. The former statement is only a basic principle that can lead to the theorem of the equivalence of transformations. In addition, all processes in derivation of the theorem of the equivalence of transformations and proof of the equivalence between Clausius statement and Kelvin statement are reversible processes. The statement “Heat can never pass from a colder to a warmer body without some other change” only illuminates the spontaneous natural phenomenon in opposite direction that heat flows from high temperature to low temperature, which tells that heat at different temperatures are nonequivalent. Admittedly, Clausius discussed the process irreversibility and thereby obtained Clausius Inequality. But he only used the state change to measure the process irreversibility, which did not involve the concept of space, time and speed. Clausius just expressed that the process irreversibility will reduce heat efficiency and did not focus exclusively on the laws of process irreversibility. The misunderstanding of viewing Clausius statement as “Heat can never pass from a colder to a warmer body without some other change”, easily produces such a viewpoint that the second law of thermodynamics is the rule about process direction and irreversibility, consequently leading to the faulty assumption that the minimum entropy generation principle can be used to derive the transport law of heat conduction and optimize the heat transfer process. However, theory and practice analyses have proven that it is problematic. The action of heat conduction process is just half of entransy dissipation, whose variation points to the linear Fourier’s heat conduction law, which thereby has a better application for the optimization of heat transfer process. Transfer process has different laws from conversion process, so they should be treated distinguishingly and analyzed with different methods and indexes. It is not advisable to simply put heat transfer issues into category of non-equilibrium thermodynamics.

the second law of thermodynamics, Clausius statement, theorem of the equivalence of transformations, entropy

doi: 10.1360/N972018-00031