克劳修斯熵表达式适用于实际气体的分子动力学验证

李阳, 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

2021-12-07 收稿, 2022-02-09 修回, 2022-02-10 接受, 2022-02-11 网络版发表

国家自然科学基金(51356001)资助

摘要 克劳修斯熵是热力学的核心概念. 然而, 克劳修斯熵表达式的引入是基于理想气体假定的, 因此有必要论证克劳修斯熵表达式在实际气体中的适用性. 通过回顾, 我们发现已有的证明方法都是需借助两种工质循环的间接论证. 本文通过分子动力学模拟了氩工质和二氧化碳工质在不同高压下的加热过程和可逆热力学循环, 直接验证了克劳修斯熵表达式在实际气体中的适用性. 在验证过程中发现, 正是由于实际气体热力学过程中存在分子动能和势能之间的转换, 才导致其热力学参数间的关系不同于理想气体, 但是由于这种转化发生在系统的内部, 克劳修斯熵表达式是不变的.

关键词 分子动力学模拟, 克劳修斯熵表达式, 热力学循环, 微观分析

1854年, 克劳修斯(Clausius)^[1,2]提出了热力学循环中的转换等价定理. 根据这个定理, 他得出结论, 对于一个可逆热力学循环, 以某种温度的函数(后称卡诺函数), $f(t)$, 作为积分因子, 对交换的热量作循环积分的数值为0:

$$\oint f(t) \delta Q_{\text{rev}} = 0, \quad (1)$$

其中, t 是某种温度度量. 循环积分为0是状态量的一个重要性质. 注意, 克劳修斯关于上述结论的推导过程并不涉及任何物质性质的假设. 因此, 这个结论对于任何物质都是成立的, 即对于任何物质都存在一个与热交换过程相关的状态量^[3,4]. 然而, 这个作为温度的函数积分因子^[5,6], 其具体形式仍然是未知的, 需要引入具体物质的性质才能明确其数学表达式. 克劳修斯基于理想气体的假定进一步求得了该积分因子是绝对温度的倒数: $f(t)=1/T$, 于是, 就得到了熵的具体定义式:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (2)$$

对于一个可逆热力学循环, 其循环积分为0的结论不依赖于物质性质假定, 不过明确其中卡诺函数为绝对温度的倒数则是以理想气体假定为前提的^[7]. 该表达式能否由理想气体推广到其他实际气体, 还需要进行证明或验证. 然而, 现有大多数文献或教科书^[8~12]并未对此给出任何说明, 而是将基于理想气体假定的熵的表达式直接应用于实际气体, 这是不够严格的.

当然, 也有少部分学者如严家騄^[13]和Fenn^[14]等意识到了这个问题, 并对该问题进行了理论证明. 图1(a)为严家騄分析的系统, 其中理想气体与实际气体只进行热交换, 二者又分别同时与功源进行可逆功交换. 交换过程中通过功源的调节使得二者始终保持温度相等, 让实际气体进行一个任意循环. 当实际气体完成了一个循环时, 实际气体和理想气体的温度均回到初始温度, 同时由于理想气体的内能只是温度的函数, 在经历了热力学过程之后, 内能并不发生变化, 从而功源也保持不变. 如果此时理想气体体积发生了变化, 那么就相

引用格式: 李阳, 薛提微, 过增元. 克劳修斯熵表达式适用于实际气体的分子动力学验证. 科学通报, 2022, 67: 888–895

Li Y, Xue T W, Guo Z Y. Verification of Clausius entropy expression for real gases based on molecular dynamics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 888–895, doi: [10.1360/TB-2021-1274](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1274)

当于理想气体发生了自发膨胀或自发压缩, 这不符合可逆过程的特性. 因此, 理想气体体积没有发生变化. 于是, 理想气体也回到了初始状态, 即也完成了一个循环. 在上述过程中, 实际气体与理想气体始终保持温度相等, 且二者之间只交换了热量, 其数量大小相等, 方向相反. 因此, 实际气体热量与温度之比的循环积分就等于理想气体热量与温度之比的循环积分, 也就是0:

$$\left(\oint \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{理想}} = - \left(\oint \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{实际}} = 0. \quad (3)$$

综上, 理想气体熵的等式同样适用于实际气体. 图1(b)为Fenn所分析的系统. 与严家驊分析的系统稍有不同, 该系统中实际气体的热交换和功交换均只能与理想气体进行, 功源只与理想气体进行功交换. 不过其证明思路实际上与严家驊相同, 此处不再赘述.

尽管理论方法可以证明克劳修斯熵表达式同样适用于任意实际气体, 但仍存在一些不足之处: (1) 实际气体需要通过另一理想气体进行比较和分析, 而非通过实际气体本身的参数变化来对克劳修斯熵表达式进行直接证明; (2) 需要通过理想气体与实际气体的循环, 而非通过实际气体热力学过程的熵变进行证明; (3) 无法分析实际气体热力学过程的参数关系与理想气体不同的微观物理机制.

高压条件下实际气体的实验工作比较困难, 而随大型高性能计算机的发展, 可以基于分子动力学分析方法从微观角度分析实际气体的各种热力学过程, 包括热力学过程中的状态量和过程量, 从而可对克劳修斯熵表达式也适用于实际气体进行直接验证. 此外, 与理论证明方法不同, 分子动力学分析方法还能直观

反映热力学过程中分子动能与分子势能之间的转换, 也正是这种微观能量转换机制导致了实际气体热力学过程的参数关系不同于理想气体.

1 分子动力学模拟验证

1.1 分子动力学参数设置

本文以氩工质(Ar)和二氧化碳工质(CO₂)为例进行分子动力学模拟验证. 尽管L-J模型并非一个具有普适性的势能模型, 但该模型可以有效体现分子间的相互作用力. 此外, 对于本文所选取的两种工质而言, 该势能模型已被证明其准确性并被广泛应用^[15-17]. 分子*i*与*j*之间的相互作用势函数具体表示为

$$U_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right]. \quad (4)$$

对于Ar工质而言, 其L-J势能的尺度参数 σ_{Ar} 为3.405 Å, 能量参数 ϵ_{Ar} 为0.0104 eV. 对于CO₂工质, 采用EPM2模型^[18], 其中碳原子L-J势能的尺度参数 $\sigma_{\text{C-C}}$ 为2.75 Å, 能量参数 ϵ_{C} 为0.054 eV, 氧原子L-J势能的尺度参数 $\sigma_{\text{O-O}}$ 为3.03 Å, 能量参数 ϵ_{O} 为0.157 eV. 碳原子与氧原子所带的电荷分别为0.651 e和-0.325 e. 不同原子之间的L-J势能参数通过Lorentz-Berthelot规则计算. 此外, 模拟系统在不同方向上均采用周期性边界条件.

1.2 模拟参数的准确性验证

为了验证高压下分子动力学模拟方法的准确性, 将模拟所得的CO₂和Ar工质等温过程中的温度、压力和密度等数据, 与美国国家标准局(National Institute of Standards and Technology, NIST)的数据进行对比. 如图2所示, 实线表示NIST数据, 实点表示模拟数据. 对于CO₂工质, 模拟值(温度: 600~1000 K; 压力: 40~160 MPa)与NIST数据最小相对误差为1.23%, 最大相对误差为7.21%; 对于Ar工质, 模拟值(温度: 300~700 K, 压力: 200~700 MPa)与NIST数据最小相对误差为0.24%, 最大相对误差为5.18%. 两种工质模拟值与NIST数据相对误差均在8%以内, 表明分子动力学模拟具有一定的准确性.

1.3 模拟过程的可逆性验证

采用分子动力学模拟系统的热力学过程时, 由于加(放)热量或入(出)功量都只能是有限值, 导致过程不

图1 证明实际气体熵表达式的装置示意图. (a) 严家驊^[13]分析的系统; (b) Fenn^[14]分析的系统
Figure 1 Schematic diagram to prove the entropy expression of the real gas. (a) The method of Yan^[13]; (b) the method of Fenn^[14]

可逆,但可以尽量减小该有限值使得过程近似为可逆.本文通过模拟绝热压缩过程的工质热力学参数并与等熵过程进行对比来验证模拟过程的可逆性.其中,通过设置虚拟活塞来模拟绝热压缩过程,即所有与活塞面接触的粒子都被反射,此时活塞面相当于“动量镜”.如图3所示,对于分别以 CO_2 和Ar为工质的系统,当活塞每次移动距离分别为 $\Delta V_0/10$ 、 $\Delta V_0/100$ 、 $\Delta V_0/1000$ 时,由于每一步的输入功量逐渐减少,过程逐渐趋近可逆,表明确实可以通过减小每次系统状态的变化而尽可能使得热力学过程接近可逆.

2 热力学过程模拟验证熵等式

对于任一封闭体系,从最初的平衡态过渡到最终的平衡态,可以通过无数可逆过程而实现,尽管不同可逆过程中体系吸收的热量各不相同,但各可逆过程中热温商的代数和却彼此相等.热温商即为体系在温度 T 时吸收的热 δQ_R 与温度 T 之间的比值.需要注意的是,热

温商是过程量,在可逆过程中,熵变值等于热温商的值,其数学表达为

$$S_{\text{终态}} - S_{\text{初态}} = \left(\sum_i \frac{(\delta Q_R)_i}{T_i} \right). \quad (5)$$

式(5)表明,对于任一体系,系统初、终态的熵变等于分过程熵变之和,因此可以通过降低分过程之间的不可逆性,使得系统从初态变化到终态时满足可逆.

本节采用分子动力学模拟了不同工质在不同初始温度及压力下的等容加热过程.为了减少热力学过程中的熵产,在等容加热过程,尽可能减小分过程的加热量,达到平衡后再进行下一步加热. CO_2 和Ar工质在定容加热过程的模拟结果如表1所示.

基于NIST数据库,可得到实际气体等容过程不同状态点的熵值大小,而基于克劳修斯熵表达式,也可计算得到该等容加热过程热温商之和.因此,可以通过比较不同状态点之间熵差与热温商,来验证克劳修斯熵

图2 (网络版彩色)不同状态下工质模拟数据与NIST数据对比. (a) CO_2 ; (b) Ar
Figure 2 (Color online) Comparison of simulation data with NIST data at different states. (a) CO_2 ; (b) Ar

图3 (网络版彩色)模拟过程可逆性验证. (a) CO_2 ; (b) Ar
Figure 3 (Color online) Simulation process reversibility verification. (a) CO_2 ; (b) Ar

表达式是否同样适用于实际气体. 表2展示了CO₂和Ar工质在定容加热过程, NIST数据库的熵变和模拟所得热温商的具体数值. 可以看出, 初、终平衡态熵差与热温商之间的最大相对误差在5%以内, 说明克劳修斯熵表达式同样适用于实际气体.

3 热力学循环过程模拟验证熵表达式

为了进一步通过模拟计算热力学循环过程热温商之和是否为0来检验克劳修斯熵表达式是否适用于实际气体, 本文模拟了实际气体在高压条件下的热力学循环过程. 该循环由等容加热过程、绝热膨胀过程、

等容放热过程、绝热压缩过程组成. 模拟结果如图4所示.

在图4(a)所示的以CO₂为工质的热力学循环过程中, 净输入热量与净输出功相等. 分别计算等容加热与等容放热过程的热温商:

$$\Delta S_{12} = \sum_i \frac{(\delta Q_{\text{CO}_2})_i}{T_i} = 10.7760 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (6)$$

$$\Delta S_{34} = \sum_i \frac{(\delta Q_{\text{CO}_2})_i}{T_i} = -10.7758 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (7)$$

在图4(b)所示的以Ar为工质的热力学循环过程中, 净输入热量与净输出功相等. 分别计算等容加热与等容放热过程的热温商:

$$\Delta S_{12} = \sum_i \frac{(\delta Q_{\text{Ar}})_i}{T_i} = 2.53269 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (8)$$

$$\Delta S_{34} = \sum_i \frac{(\delta Q_{\text{Ar}})_i}{T_i} = -2.52360 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (9)$$

可见, 当循环工质为CO₂时, 循环过程热温商之和为0.0002 J mol⁻¹ K⁻¹; 当循环工质为Ar时, 循环过程热温商之和为0.00009 J mol⁻¹ K⁻¹. 显然, 这些结果进一步说明了克劳修斯等式在实际气体中的适用性.

4 实际气体热力学过程的微观分析

实际气体与理想气体不同之处在于, 前者需考虑分子的直径和分子间的作用力, 因此实际气体内部不仅有分子动能还有分子势能, 在实际气体的热力学过程中还存在分子动能与分子势能之间的转换, 从而导致其热力学参数关系不同于理想气体.

4.1 分子动、势能转换对参数变化规律的影响

本节模拟了高压氩气(实际气体, $p=500 \text{ MPa}$)和低压氩气(理想气体, $p=0.1 \text{ MPa}$)在初始温度为400 K下的等容加热过程. 图5(a)为不同压力下Ar工质温度与熵变关系的比较: 对于低压氩气, 温度随熵增呈理想气体对数规律增加; 而对于高压氩气, 由于存在内部分子动能转换为分子势能, 温度增加明显小于低压氩气, 其温度与熵变不再是理想气体的对数关系, 需在理想气体对数关系上增加修正项. 图5(b)展示了等容加热过程系统内能变化量、分子动能变化量和分子势能变化量. 可见, 在等容加热过程, 高压氩气(实际气体)系统内部始

表1 定容加热过程状态点

Table 1 State points of the isochoric process

工质	状态点	$T \text{ (K)}$	$p \text{ (MPa)}$
Ar	1	300.37	124.43
	2	351.21	157.04
	3	402.07	189.63
	4	450.01	219.21
	5	501.23	248.36
	6	551.65	279.22
CO ₂	1	393.78	103.05
	2	413.71	117.85
	3	433.80	134.63
	4	453.79	148.76
	5	473.95	164.42
	6	493.96	177.35

表2 定容加热过程熵变比较

Table 2 Comparison of entropy change in the isochoric process

工质	$\Delta S_{\text{NIST}} \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$\sum_i \delta Q / T_i \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	相对误差(%)
Ar	$S_2-S_1=2.55$	2.54	0.39
	$S_3-S_2=2.12$	2.10	0.94
	$S_4-S_3=1.77$	1.75	1.12
	$S_5-S_4=1.65$	1.58	4.24
	$S_6-S_5=1.50$	1.43	4.66
CO ₂	$S_2-S_1=2.06$	2.04	0.97
	$S_3-S_2=1.84$	1.81	1.63
	$S_4-S_3=1.95$	1.93	2.05
	$S_5-S_4=1.79$	1.85	3.03
	$S_6-S_5=1.86$	1.78	4.30

图4 (网络版彩色)不同工质热力学循环模拟. (a) CO_2 ; (b) Ar

Figure 4 (Color online) Simulation of thermodynamic cycles of different working mediums. (a) CO_2 ; (b) Ar

图5 (网络版彩色)不同压力下等容加热过程热力学状态比较. (a) 温度与熵; (b) 分子动、势能

Figure 5 (Color online) Comparison of thermodynamic states of isochoric processes at different pressures. (a) Temperature and entropy; (b) molecular kinetic energy and potential energy

终存在分子动、势能之间的转换, 即分子势能随着压力增大而增大.

综上, 对于理想气体, 由于不存在分子间相互作用力, 因而不存在分子动能向分子势能的转换; 而对于实际气体, 随着热量的输入, 部分分子动能总会向分子势能转换. 因此, 向系统输入相同热量, 实际气体的温升要小于理想气体的温升, 实际气体的温度不再以理想气体对数规律变化.

4.2 分子动、势能转换对热系数的影响

值得注意的是, 分子动能与势能之间的转换也间接造成了理想气体热容与实际气体热容之间的差异. 为了阐明上述差异, 本节模拟了以Ar为工质, 在不同初始条件下(初始温度恒为400 K, 初始压力不同), 增加相同的热量800 eV时, 系统初、终态的变化. 图6(a)展示了系统温升与系统初始压力的关系. 可见, 对于高压氩

气, 随着热量输入, 系统的温升随压力值增大而减小. 如图6(b)所示, 高压氩气在等温条件下的定容热容随压力值增大而增大.

显然, 对于低压氩气(理想气体), 其定容热容仅是温度的函数, 这是由于无分子动能向分子势能的转换, 向系统输入的热量全部用于温升. 这就是理想气体的热容与压力无关的物理机制. 对于高压氩气(实际气体), 其等容热容是压力的函数, 这是由于存在分子动能向分子势能的转换. 为此, 本节计算了不同工况下系统内部分子动能向分子势能的转换量 ΔE . 如图7所示, 以系统初始温度为400 K, 向系统输入热量800 eV为例: 当体系压力为0.1 MPa时, 系统内部分子动能向分子势能转换量为0.42 eV, 系统温度变化为1331.14 K; 当体系压力为950 MPa时, 系统内部分子动能向分子势能转换量为329.29 eV, 系统温度变化为790.45 K. 显然, 等容条件下, 系统压力很小时, 理想气体系统内部分子动、

图6 (网络版彩色)不同压力下等容加热过程热力学状态比较。(a) 温差变化; (b) 热容

Figure 6 (Color online) Comparison of thermodynamic states of isochoric processes at different pressures. (a) Temperature change; (b) heat capacity

图7 (网络版彩色)不同压力下等容加热过程分子间动、势能转换
Figure 7 (Color online) Intermolecular kinetic and potential energy conversion for isochoric processes at different initial pressures

势能之间转换量较小, 系统热容变化很小, 可以忽略; 系统压力增大时, 内部分子动、势能之间转换量增大, 系统热容变化也相应增大。可见, 分子动、势能转换是造成理想气体与实际气体热系数不同的主要原因之一。

5 结论

克劳修斯提出的热力学系统熵等式是基于理想气体假定的, 而后严家驷^[13]和Fenn^[14]采用由理想气体与

实际气体组成的复合系统, 证明了克劳修斯熵表达式同样适用于实际气体。但是, 此方法尚存在间接证明和必须通过循环来实现等不足之处。

在验证了分子动力学模拟高压实际气体参数的准确性和热力学过程的可逆性的基础上, 模拟了高压氩气和二氧化碳的等容加热过程。把计算的不同阶段过程的热温商与NIST数据库中对应的熵变进行比较, 偏差均小于5%, 从而验证了克劳修斯熵表达式在实际气体中的适用性。

基于分子动力学方法模拟了工质为高压氩气和二氧化碳时, 由等容加热、绝热膨胀、等容放热、绝热压缩四过程组成的热力循环。模拟结果显示, 整个循环过程的热温商之和(净熵量)近乎为零, 进一步验证了克劳修斯熵等式同样适用于实际气体。

在通过模拟高压氩气和二氧化碳的等容加热过程来验证熵表达式时, 可以看到熵变和温度变化不再是理想气体的对数关系, 这是因为对于实际气体, 在等容加热过程中部分分子动能要转化为分子势能, 所以实际气体的温升要小于理想气体的温升。其中分子动能与分子势能之间的相互转化是实际气体热力学过程中热力学参数关系不同于理想气体的物理机制。但由于分子动能与分子势能之间的转化发生在系统的内部, 因此克劳修斯熵表达式不变。

参考文献

- 1 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
- 2 Clausius R, Walter R. Browne M A, trans. The Mechanical Theory of Heat. London: Macmillan and Co, 1879. 21–38, 69–109, 212–215

- 3 Planck M. Über die Begründung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Berlin: Sitz Preuss Akad Wiss Phys Math, 1926. 453–463
- 4 Caratheodory C. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. Math Ann, 1909, 61: 335–386
- 5 Weiss V C. The uniqueness of Clausius's integrating factor. *Am J Phys*, 2006, 74: 699–705
- 6 Bridgman P W, Page T. The Nature of Thermodynamics. Massachusetts: Harvard University Press, 1941. 133
- 7 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 [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]
- 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 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]
- 10 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]
- 11 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]
- 12 Kondepudi D, Prigogine I. Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures. New York: John Wiley & Sons, 1998. 86
- 13 Yan J L. The function of state—Entropy (in Chinese). J Harbin Inst Technol, 1982, 2: 3–7 [严家驷. 状态函数—熵. 哈尔滨工业大学学报, 1982, 2: 3–7]
- 14 Fenn J B, Li N X, trans. Short History of Heat: Engines, Energy, and Entropy (in Chinese). Beijing: The Oriental Press, 2009. 151 [Fenn J B. 李乃信, 译. 热的简史. 北京: 东方出版社, 2009. 151]
- 15 Belonoshko A, Saxena S K. A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids: II. CO₂, CH₄, CO, O₂, and H₂. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 3191–3208
- 16 Boltachev G S. Equation of state for Lennard-Jones fluid. *High Temp*, 2003, 41: 270–272
- 17 Ghosh S, Ghosh S K. Homogeneous nucleation in vapor-liquid phase transition of Lennard-Jones fluids: A density functional theory approach. *J Chem Phys*, 2011, 134: 024502
- 18 Harris J G, Yung K H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *J Phys Chem*, 1995, 99: 12021–12024

Summary for “克劳修斯熵表达式适用于实际气体的分子动力学验证”

Verification of Clausius entropy expression for real gases based on molecular dynamics

Yang Li, 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

Clausius entropy is a core concept of thermodynamics. The derivation of the Clausius entropy expression is based on the assumption of an ideal gas, so it is necessary to verify the adaptability of the Clausius entropy expression in the real gas. Although the theoretical method can prove that the Clausius entropy expression is equally applicable to any real gas, there are still some shortcomings. For example, it needs to be proved by the circulation of the ideal gas with the real gas, rather than by the entropy change of the thermodynamic process, and the microphysical mechanisms of the thermodynamic parameter relationships of the real gas that differ from those of the ideal gas cannot be analyzed. However, most extant literature or textbooks do not explain this and instead apply the expression of entropy based on the assumption of an ideal gas to the real gas, which is insufficiently rigorous. Therefore, it is necessary to apply molecular dynamics simulation to provide a direct proof of Clausius entropy expression by simulating the thermodynamic processes of real gases. Firstly, the temperature, pressure, and density obtained from simulations during the isothermal process are compared with data from the National Institute of Standards and Technology (NIST) to verify the accuracy of the molecular dynamics simulation under high pressures. The isothermal processes of argon and carbon dioxide at high pressures are simulated, and the relative errors are within 8% compared with the NIST data, thus demonstrating the accuracy of the calculations. In addition, the reversibility of the simulated process is verified in this work by comparing the thermodynamic results of the adiabatic compression process with those of the isentropic process, and when the input work at each step of the adiabatic compression process is small enough, the calculated results are very close to the isentropic line, which indicates that the thermodynamic process of simulation is approximately reversible. Thirdly, the heat temperature quotients of isochoric process are calculated, and the results are compared with the corresponding entropy changes in the NIST (the relative errors are less than 5%), thus directly verifying the applicability of the Clausius entropy expression to real gases. Then, the thermodynamic cycles of argon and carbon dioxide under high pressures are simulated to further check whether the Clausius entropy expression is relevant to the real gas by modeling whether the sum of heat and temperature quotients of the thermal cycle process is zero. The results show that the sum of the heat temperature quotients of the cycles is extremely small, which further verifies that the Clausius entropy expression is also applicable to the real gas. Finally, the microscopic analysis indicates that the relationship of thermodynamic parameters in real gas thermodynamic processes differs from the physical mechanism of an ideal gas because of the interconversion of molecular kinetic energy and molecular potential energy. Obviously, when the system pressure is small, the conversion between molecular kinetic energy and molecular potential energy inside the ideal gas system is small, and the variation of heat capacity is negligible; when the system pressure increases, the conversion between molecular kinetic energy and molecular potential energy inside the system increases, and the variation of heat capacity increases accordingly. Since this interconversion occurs within the system, the Clausius entropy expression remains unchanged.

molecular dynamics simulation, Clausius entropy expression, thermodynamic cycle, micro analysis

doi: [10.1360/TB-2021-1274](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1274)