

混合物状态方程的计算

周洪强 于明 孙海权 何安民 陈大伟 张凤国 王裴 邵建立

Calculation of equation of state of a material mixture

Zhou Hong-Qiang Yu Ming Sun Hai-Quan He An-Min Chen Da-Wei Zhang Feng-Guo Wang Pei Shao Jian-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 064702 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.064702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.064702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

炸药爆轰的连续介质本构模型和数值计算方法

[A continuum constitutive model and computational method of explosive detonation](#)

物理学报.2014, 63(22): 224702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.224702>

来流边界层效应下斜坡诱导的斜爆轰波

[Ramp-induced oblique detonation wave with an incoming boundary layer effect](#)

物理学报.2014, 63(20): 204701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.204701>

界面张力对 Rayleigh-Taylor 不稳定性的影响

[Effects of surface tension on Rayleigh-Taylor instability](#)

物理学报.2013, 62(21): 214702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.214702>

平面撞击流偏斜振荡的实验研究与大涡模拟

[Large-eddy simulation and experimental study of deflecting oscillation of planar opposed jets](#)

物理学报.2013, 62(8): 084704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.084704>

混合溶剂对 P3HT:PCBM 基太阳能电池的影响

[Effect of mixed solvents on P3HT:PCBM based solar cell](#)

物理学报.2013, 62(1): 014702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.014702>

混合物状态方程的计算*

周洪强[†] 于明 孙海权 何安民 陈大伟 张凤国 王裴 邵建立

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

(2014年9月17日收到; 2014年10月11日收到修改稿)

多介质流体动力学过程的数值模拟往往涉及混合物状态方程的计算. 做图法和 Newton 法是混合物状态方程计算常采用的方法, 前者虽直观精度却差, 后者计算效率高却只具有局部收敛性, 当解与其初始猜测值相差较远时 Newton 法不一定能够获得收敛解. 为此, 本文给出一种具有大范围收敛性的嵌入算法 (imbedding method) 求解混合物状态方程, 其基本思想是通过引入嵌入参数, 将待解的混合物状态方程和易解的混合物状态方程线性组合, 构成嵌入方程组, 当嵌入参数从 0 连续地变化到 1 时, 嵌入方程组的解由易解的混合物状态方程的解连续地变化为待解的混合物状态方程的解. 嵌入方程组可由 Newton 法迭代求解, 也可转化为以嵌入参数为自变量的常微分方程组, 从而易于由成熟的计算方法如梯形法等进行求解. 进一步利用热力学基本关系, Maxwell 形式的微分方程描述了压力和温度随嵌入参数的演化速率与应变速率和组分质量分数演化速率的关系. 对铅锡混合物热力学量的计算表明了本文算法的有效性.

关键词: 混合物, 状态方程, 迭代法, Maxwell 方程

PACS: 47.40.Rs, 47.20.-k, 47.51.+a, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.64.064702

1 引言

状态方程是描述物质系统中材料压强、密度、温度和内能等状态变量之间关系的一个函数表达式, 用来表达在一定热力学条件下物质的性状^[1,2]. 除了单质材料外, 相当一部分材料是混合物. 混合物状态方程的应用非常广泛, 例如, 化合物或混合物中几种元素的混合^[1,2]、多形性材料冲击相变过程中母相物质和相变产物的混合^[3-7]、炸药爆轰过程中反应物和爆轰产物的混合^[8-16]、惯性约束聚变过程中界面不稳定性导致的不同物质的混合^[17]、电子温度测量所选用诊断示踪元素的混合^[18]、高温高密度等离子体辐射不透明度研究中为增大辐射不透明度所选用元素的混合^[19]. 因此, 探索和建立混合物状态方程和相应计算方法是材料动力学数值模拟研究中非常重要的课题.

有了各组分材料的完全状态方程, 利用等温等压条件 (目前国内外的研究大多采用了这个基本假

定, 然而不必强制要求各组分处于等温等压状态), 采用一定的混合法则 (如简单混合法则, 即体积相加原理: 混合物的体积和内能分别等于各组分的体积和内能之和), 就可以得到热力学相容的混合物状态方程^[2-7,11,13,15,16,20-22]. 混合物状态方程通常是一组非线性方程, 给定了混合物的比容和比内能以及各组分质量分数后, 混合物和组分材料的热力学量存在惟一解. 求解混合物状态方程的常用计算方法是做图法或 Newton 法^[3,7,11,13,20-22] (力学研究中常称为 Newton-Raphson 法), 国内的文献将 Newton 法求解混合物状态方程的过程称为压强-密度 (或密度-压强) 迭代法^[20-22]. 然而, 做图法和 Newton 法都有其局限性: 做图法虽然很直观, 但是这种方法既费力精度也差^[7,20,22]; Newton 法及其变形都只具有局部收敛性^[21,23-25], 而局部收敛性理论上要求初始预测值与最终的解充分接近, 这只能是经验性的, 在实际计算中并不是总能获取准确的初始预测值, 即使对迭代变量的变化进

* 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2013A0201010) 和国家自然科学基金 (批准号: 11272064) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhouhq@iapcm.ac.cn

行了限制,有时仍然不能保证Newton方法的收敛性^[21,23-25];特别地,对多组分的混合状态,往往难以做出图形或给出初始预测值^[7,23,24].

当采用Newton法不能得到收敛解时,可以尝试其他具有大范围收敛性的算法求解非线性方程组^[23-25].本文采用这一类算法中的嵌入法求解混合物状态方程,即将混合物状态方程嵌入到一族嵌入非线性方程组中^[23-25]:嵌入参数为1时对应的嵌入非线性方程组即为所求解的混合物状态方程,嵌入参数为0时对应的嵌入非线性方程组可以毫无困难地进行求解,当嵌入参数从0连续变化到1时,参数为0时对应的嵌入非线性方程组的解连续地变化为参数为1时对应的嵌入非线性方程组的解.因此,只要沿着嵌入参数增加方向跟踪嵌入非线性方程组的解,就可以得到混合物状态方程的解.将嵌入非线性方程组转化成以嵌入参数为自变量的常微分方程组,从而可用常微分方程初值问题的成熟计算方法如隐式的梯形法等进行求解.作为算例,计算了几组按不同质量比例混合的铅锡材料的热力学量.

2 混合物状态方程

为了简化记号,考察两种组分组成的混合物.然而,本文的讨论不难推广到三种以上组分组成的混合物.假定混合物各组分间的压力和温度相等,则利用简单混合原则可以得到热力学相容的混合物状态方程^[2-7,11,13,15,16,20-22]:

$$\begin{aligned} V &= (1-\lambda)V_1 + \lambda V_2, \\ E &= (1-\lambda)E_1 + \lambda E_2, \\ V_i &= V_i(p, T) \quad i = 1, 2, \\ E_i &= E_i(p, T) \quad i = 1, 2, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 V, E, p 和 T 分别为混合物的比容、比内能、压力和温度; λ 为组分2的质量分数,满足 $0 \leq \lambda \leq 1$; $1-\lambda$ 为组分1的质量分数;下标1和2分别表示组分1和2的相应物理量;方程组(1)中的第3,4式分别为组分1、组分2的状态方程.方程组(1)含有9个物理量,只要给定其中3个量,就可以惟一确定另外6个量.物理问题通常是预先给定混合物的比容 V 和比内能 E 以及组分质量分数 λ 而求其他物理量.定义向量 $\mathbf{x} = (V, E, \lambda, p, T, V_1, V_2, E_1, E_2)^T$, 向量函数 $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_9)^T$:

$$\begin{aligned} f_1 &= V - V_g, \\ f_2 &= E - E_g, \\ f_3 &= \lambda - \lambda_g, \\ f_4 &= V - (1-\lambda)V_1 - \lambda V_2, \\ f_5 &= E - (1-\lambda)E_1 - \lambda E_2, \\ f_6 &= V_1 - V_1(p, T), \\ f_7 &= V_2 - V_2(p, T), \\ f_8 &= E_1 - E_1(p, T), \\ f_9 &= E_2 - E_2(p, T), \end{aligned} \quad (2)$$

其中上标“T”表示矩阵的转置,下标“g”表示给定的物理量.则混合物状态方程(1)等价于下式:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}. \quad (3)$$

当采用Newton法及其变形不能得到非线性方程组(3)的收敛解时,可以采用具有大范围收敛性的嵌入法进行求解^[23-25]:引进嵌入参数 $t \in [0, 1]$,将上式嵌入到某一族嵌入非线性方程组:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{0}, \quad (4)$$

其中 $\mathbf{F}(\mathbf{x}, 1) \equiv \mathbf{f}(\mathbf{x})$,而方程组 $\mathbf{F}(\mathbf{x}, 0) = \mathbf{0}$ 可以毫无困难地解出.一种比较简便的嵌入法称为连续法或延拓法,也称为同伦算法,此时,

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, t) \equiv t\mathbf{f}(\mathbf{x}) + (1-t)\mathbf{g}(\mathbf{x}), \quad (5)$$

其中 $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ 是根已知的任意函数.在弹性力学中将这种方法称为“增量加载法”,因为 $t = 0$ 时对应一个解已知的未加载结构,而 $t = 1$ 时对应于真正的加载.对 t 值的一个递增序列 $t_0 = 0, t_1, t_2, \dots, t_n = 1$, (4)式的解 $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$:第一个近似预测值由前面的结果得到 $\mathbf{x}_0(t_i) = \mathbf{x}(t_{i-1})$, $t_i = 1$ 时即得到原问题(3)式的解.显然,Newton法是计算嵌入非线性方程组(4)的一种有效算法:将嵌入参数 t 的存在区间 $[0, 1]$ 离散为一列递增序列 $\{t_0 = 0, t_1, t_2, \dots, t_n = 1\}$,为求解 t_i 时的 $\mathbf{x}(t_i)$,采用前面的计算结果 $\mathbf{x}(t_{i-1})$ 作为当前的初始预测值 $\mathbf{x}_0(t_i)$, $t_i = 1$ 时即得到原问题的解.

然而,本文将采用微分法进行求解^[23,24].对(3)–(5)式以嵌入参数为自变量进行微分,得到与非线性方程组(4)等价的常微分方程组:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{x}}{dt} &= - \left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}} \right)_t^{-1} \left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \right)_x \\ &= - \left[t \frac{d\mathbf{f}}{d\mathbf{x}} + (1-t) \frac{d\mathbf{g}}{d\mathbf{x}} \right] [\mathbf{f}(\mathbf{x}) - \mathbf{g}(\mathbf{x})]. \end{aligned} \quad (6)$$

特别地, 设向量函数 $\mathbf{g} = (g_1, g_2, \dots, g_9)^T$:

$$\begin{aligned}
 g_1 &= V - V_0, \\
 g_2 &= E - E_0, \\
 g_3 &= \lambda - \lambda_0, \\
 g_4 &= V - (1 - \lambda)V_1 - \lambda V_2, \\
 g_5 &= E - (1 - \lambda)E_1 - \lambda E_2, \\
 g_6 &= V_1 - V_{10}, \\
 g_7 &= V_2 - V_{20}, \\
 g_8 &= E_1 - E_{10}, \\
 g_9 &= E_2 - E_{20}, \\
 V_0 &= (1 - \lambda_0)V_{10} + \lambda_0 V_{20}, \\
 E_0 &= (1 - \lambda_0)E_{10} + \lambda_0 E_{20}, \\
 V_{i0} &= V_i(p_0, T_0), \\
 E_{i0} &= E_i(p_0, T_0) \quad i = 1, 2,
 \end{aligned} \tag{7}$$

其中 λ_0 为属于区间 $[0, 1]$ 的常数, p_0 和 T_0 分别为压力和温度的常数. 将 (2) 式和 (7) 式代入 (6) 式, 得

$$\begin{aligned}
 \dot{V} &= V_g - V_0, \\
 \dot{E} &= E_g - E_0, \\
 \dot{\lambda} &= \lambda_g - \lambda_0, \\
 \dot{p} &= \frac{1}{J} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,\lambda} \left[\dot{V} - (V_2 - V_1) \dot{\lambda} \right] - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\lambda} \left[\dot{E} - (E_2 - E_1) \dot{\lambda} \right] \right\}, \\
 \dot{T} &= \frac{1}{J} \left\{ - \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T,\lambda} \left[\dot{V} - (V_2 - V_1) \dot{\lambda} \right] + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\lambda} \left[\dot{E} - (E_2 - E_1) \dot{\lambda} \right] \right\}, \\
 \dot{V}_i &= V_i(p, T) + t \left[\left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_{T,\lambda} \dot{p} + \left(\frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_{p,\lambda} \dot{T} \right] - V_{i0} \quad i = 1, 2, \\
 \dot{E}_i &= E_i(p, T) + t \left[\left(\frac{\partial E_i}{\partial p} \right)_{T,\lambda} \dot{p} + \left(\frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_{p,\lambda} \dot{T} \right] - E_{i0} \quad i = 1, 2,
 \end{aligned} \tag{9}$$

其中

$$J = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\lambda} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,\lambda} - \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\lambda},$$

下标“ λ ”表示混合物“冻结”(即各组分的含量固定)状态下的系数, 借助简单混合物理论可以由各组

分的材料参数求出这些系数. 当嵌入参数 t 为 1 时, (9) 式的解即为原问题 (3) 式的解. 将 (9) 式记作

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{h}(\mathbf{x}), \tag{10}$$

已知 t^n 时的 \mathbf{x}^n , 可以采用求解常微分方程组的梯形法则迭代求解 t^{n+1} 时的 \mathbf{x}^{n+1} ; 实际计算时, 初始近似 $\mathbf{x}^{n+1(0)}$ 可以由显式 Euler 法求出, 从而得到预测校正格式的完整梯形法计算公式 [23-25]:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{x}^{n+1(0)} &= \mathbf{x}^n + (t^{n+1} - t^n) \mathbf{h}(\mathbf{x}^n), \\
 \mathbf{x}^{n+1(m+1)} &= \mathbf{x}^n + \frac{1}{2} (t^{n+1} - t^n) \\
 &\quad \times \left[\mathbf{h}(\mathbf{x}^n) + \mathbf{h}(\mathbf{x}^{n+1(m)}) \right] \\
 m &= 0, 1, 2, \dots
 \end{aligned} \tag{11}$$

3 算例

按不同组分质量比例混合固相的铅和 β 相的锡金属, 采用上述数值方法计算给定比容和比内能条件下混合物的热力学量. 设组分 1 为铅、组分 2 为锡, 分别以下标“1”和“2”表示, 各组分状态方程采用 Gruneisen 形式:

$$\begin{aligned}
 p &= b_i C_{vi} T + \varphi_i(\varepsilon_i), \\
 E_i &= p/b_i + \theta_i(\varepsilon_i) \quad i = 1, 2,
 \end{aligned} \tag{12}$$

其中

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 &= \sum_{n=0}^3 B_n \varepsilon_1^n + (p_{r1} - b_1 C_{V1} T_{r1} - B_0) \\
 &\quad \times \exp(b_1 V_{r1} \varepsilon_1), \\
 \theta_1 &= \sum_{n=0}^4 A_n \varepsilon_1^n / b_1, \\
 \varphi_2 &= -b_2 C_{V2} T_{r2} + 3K_{Tr2} h_2 (1 + a_{12} h_2) \\
 &\quad \times (1 + 2h_2)^{5/2}, \\
 \theta_2 &= E_{r2} - b_2 C_{v2} T_{r2} V_{r2} \varepsilon_2 \\
 &\quad + 3V_{r2} K_{Tr2} h_2^2 (3/2 + a_{12} h_2) \\
 &\quad - 3/b_2 K_{Tr2} h_2 (1 + a_{12} h_2) \\
 &\quad \times (1 + 2h_2)^{5/2},
 \end{aligned} \tag{13}$$

其中 $\varepsilon_i = 1 - V_i/V_{ri}$, $h_2 = 0.5 \left[(1 - \varepsilon_2)^{-2/3} - 1 \right]$, $b_i = \Gamma_i/V_{ri}$, Γ_i 和 C_{Vi} 分别为各组分材料的 Gruneisen 系数和等容比热; p_{ri} , T_{ri} , E_{ri} , V_{ri} 和 K_{Tr} 分别为各组分材料在参考点的压力、温度、比内能、比容和等温体积模量; A_n 和 B_n 为组分 1 铅的材料常数; 相关材料参数取自文献 [26] 和 [27].

常温常压状态下混合物的状态方程易于求解, 因此, 计算采用的温度和压力的初始常数值分别取为 $p_0 = 0$ GPa 和 $T = 298.15$ K, 各热力学量计算的相对误差取为 10^{-8} . 预先给定的混合物比容 V_g 和比内能 E_g 的约化值、质量分数的初始值 λ_0 和预先给定值 λ_g 以及计算的压力 p 和温度 T 示于表 1. 计算结果虽然在物理上不尽合理, 但表明了本文给出的大范围收敛的数值算法对于混合物状态方程的求解是十分有效的.

表 1 铅锡混合物压力和温度的计算

序号	V_g/V_0	E_g/E_0	λ_0	λ_g	p/GPa	T/K
1	0.98	10	0.2	0.2	1.26669815	375.14076794
2	0.94	20	0.2	0.2	3.56842580	427.24869061
3	0.90	30	0.2	0.2	5.88055558	419.81680422
4	0.98	10	0.2	0.4	5.99774383	228.45735439
5	0.94	20	0.2	0.4	8.22144522	145.08758860
6	0.90	30	0.2	0.4	10.48924699	1.21736998
7	0.98	10	0.5	0.6	3.37145008	312.57600535
8	0.94	20	0.5	0.6	5.58802039	266.82019211
9	0.90	30	0.5	0.6	7.84987133	161.52521012
10	0.98	10	0.7	0.8	3.20767645	299.54930302
11	0.94	20	0.7	0.8	5.41548469	240.02598245
12	0.90	30	0.7	0.8	7.67809604	121.18073695

4 结 论

本文依据材料动力学数值模拟程序的常用计算步骤, 首先求解动量和质量守恒方程得到混合物的比容, 接着采用非耦合方式或者耦合方式求解能量守恒方程、各组分质量分数表达式和混合物状态方程得到混合物的比内能、组分质量分数和其他热力学量.

1) 非耦合方式的求解步骤, 首先差分计算能量守恒方程得到混合物的比内能, 接着确定各组分质量分数, 最后求解混合物状态方程. 对于这种预先给定了混合物比容和比内能以及各组分质量分数的问题, 原则上, 混合物状态方程可以采用一切适当的非线性方程的数值算法进行求解^[23-25], 本文采用嵌入法和微分法将其转化为常微分方程组(9)的求解问题. Andrews 首先将(9)式用于描述多形性材料的冲击相变过程, 最近本文作者将它用于计算炸药的爆轰传播过程.

2) 耦合方式的求解步骤, 首先将混合物状态方

程与组分质量分数演化方程和绝热形式的能量方程耦合在一起构成一个指标为 1 的微分-代数方程系统^[19,20](非线性方程组经过变量的 1 次微分以后就可以化为常微分方程组), 接着将微分-代数方程系统规范化为一组常微分方程(9)式(此时参数 t 为时间). 微分形式的混合物状态方程具有更加明确的物理意义, 引进绝热方程 $\dot{E} = -p\dot{V}$ 并利用热力学基本公式, 可以将压力和温度的演化方程写成更紧的形式:

$$\begin{aligned} \dot{p} &= a_{S,\lambda}^2 \dot{\rho} + \frac{K_{S,\lambda}}{VC_{p,\lambda}} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{p,T} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\lambda} \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{p,T} \right] \dot{\lambda}, \\ \dot{T} &= \frac{\Gamma_\lambda T}{\rho} \dot{\rho} - \frac{K_{S,\lambda}}{VC_{p,\lambda}} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T,\lambda} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{p,T} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\lambda} \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{p,T} \right] \dot{\lambda}, \end{aligned} \quad (14)$$

其中 $\rho = 1/V$ 为混合物的密度; $a_{S,\lambda}$, $C_{p,\lambda}$, Γ_λ 和 $K_{S,\lambda}$ 分别为“冻结”状态下混合物的等熵体积声速、定压比热、Gruneisen 系数和等熵体积模量. (14) 式是两个广义 Maxwell 方程, 由 Hayes 首先引入描述金属铋的冲击相变过程, 利用热力学基本公式, 还可以写成更紧的形式:

$$\dot{p} = a_{S,\lambda}^2 \dot{\rho} + \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda} \right)_{E,V} \dot{\lambda}, \quad (15)$$

$$\dot{T} = \frac{\Gamma_\lambda T}{\rho} \dot{\rho} - \left(\frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_{E,V} \dot{\lambda}, \quad (16)$$

(15) 式由 Kirkwood 和 Wood 首先引入描述定常的平面爆轰波结构.

可以根据组分质量分数表达式的具体形式确定采用何种方式计算混合物的状态方程:

1) 如果各组分质量分数随时间演化的表达式是一组代数或非线性方程, 如描述多形性材料平衡相变过程的 Clausius-Clapeyron 相变模型^[21]、描述炸药爆轰的 Wilkins 反应率函数模型(即时间起爆模型)和 Chapman-Jouguet 比体积燃烧反应率函数模型等^[7,8]、合金材料中异相材料组分质量分数的常值表达式^[11], 以及界面不稳定性等离子体辐射不透明度研究中预先计算确定的各组分质量分数的常值表达式等^[12,17], 那么混合物状态方程既可以采用非耦合方式, 也可以采用耦合方式进行求解^[21,24].

2) 如果各组分质量分数随时间演化的表达式是一组常微分方程, 如描述多形性材料非平衡

冲击相变过程的 Hayes 模型^[2]、描述炸药爆轰的 Lee-Tarver 模型和 Johnson-Tang-Forest (JTF) 模型等^[6,18], 那么混合物状态方程必须采用耦合方式进行求解. 长久以来, Lee-Tarver 和 JTF 等微分形式模型描述的炸药爆轰过程都是采用非耦合求解方式进行计算^[6,8], 然而这不是一种准确的计算方式、无法保证爆轰发生时组分的质量分数不超过 1 或大于 0, 直到最近精确的炸药爆轰过程的耦合求解方式才由本文作者给出^[16].

总而言之, 采用嵌入方法, 通过选取适当形式的嵌入方程, 可以将描述不同物理现象的混合物状态方程的计算过程归结为求解常微分形式的广义 Maxwell 方程. 混合物状态方程的微分形式(9)式或(14), (15)和(16)式相比于其非线性形式(1)式, 具有了更加明确的物理意义, 即混合物的压力和温度随嵌入参数或时间的演化是一个由 Maxwell 方程控制的弛豫过程, 它们形成了分析炸药爆轰波和多形性材料冲击相变波传播演化的基础^[4-6,8,9,12-16]. 因此, 本文不仅给出了一个求解混合物状态方程的计算方法, 而且赋予了这种计算方法一定的物理意义.

混合物状态方程(1)使用了最简单的理想混合法则, 仅仅对最简单和最理想的物质体系才能够成立, 其中的第二式实际上是假设了两种组分之间没有相互作用, 这不符合实际情况, 因而只能是最简单和粗糙的近似. 不过, 对于很多混合材料, 方程(1)的结果还是相当可靠的^[2], 在多形性材料冲击相变、炸药爆轰和流体不稳定性等研究领域, 方程(1)仍被广泛地使用^[6,12-15,17]. 事实上, 采用简单混合法则是一种无奈的办法, 譬如在低压范围内, 在缺乏混合物的实验 Hugoniot 数据、而存在各组分 Hugoniot 数据的情况下, 就只好使用这种简单方程^[2], 本文对铅锡混合物热力学量的计算就属于这种情形. 铅锡混合物计算的例子, 一方面表明了本文的数值方法对于混合物状态方程(1)的求解是十分强壮的, 另一方面表明了(1)这种简单方程形式描述不了铅锡混合物, 而需要更加复杂、计及组分间相互作用的混合物状态方程^[28].

嵌入方法是一种相对普适的大范围收敛计算方法, 可以求解非常一般形式的非线性方程(组)^[23-25], 因此, 对于采用了复杂混合法则的混合物状态方程^[28], 嵌入方法的计算能力在数学上也是有保证的. 至于能否构造出如本文中具有一定物

理意义的复杂混合物状态方程的微分形式, 尚有待于进一步的工作.

参考文献

- [1] Jin F Q 1999 *Introduction to Experimental Equation of State* (Beijing: Science Press) p1 (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引 (北京: 科学出版社)]
- [2] Xu X S, Zhang W X 1986 *Introduction to Theory of Practical Equation of State* (Beijing: Science Press) p241, 423 (in Chinese) [徐锡申, 张万箱 1986 实用状态方程导论 (北京: 科学出版社)] 第 241, 423 页
- [3] Andrews D J 1971 *J. Comput. Phys.* **7** 310
- [4] Hayes D B 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 3438
- [5] Duvall G E, Graham R A 1977 *Rev. Mod. Phys.* **49** 523
- [6] Tang Z P 2008 *Phase Transitions under Shock-Wave Loading* (Beijing: Science Press) p108 (in Chinese) [唐志平 2008 冲击相变 (北京: 科学出版社)] 第 108 页
- [7] Cox G A, Robinson C M 2009 *Shock Compression of Condensed Matter-2009* in: Elert M L, Buttler W T, Furnish M D, Proud W G ed. (New York: ACP1195) p1195
- [8] Kirkwood J G, Wood W W 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1915
- [9] Fickett W, Davis W C 1979 *Detonation* (Berkeley: University of California Press) p88
- [10] Lee E L, Tarver C M 1980 *Phys. Fluid* **23** 2362
- [11] Johnson J N, Tang P K, Forest C A 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 4323
- [12] Sun J S, Zhu J S 1995 *Theory of Detonation Physics* (Beijing: National Defense Industry Press) p403 (in Chinese) [孙锦山, 朱建士 1995 理论爆轰物理 (北京: 国防工业出版社)] 第 403 页
- [13] Sun C W, Wei Y Z, Zhou Z K 2000 *Application of Detonation* (Beijing: National Defense Industry Press) p71 (in Chinese) [孙承伟, 卫玉章, 周之奎 2000 应用爆轰物理 (北京: 国防工业出版社)] 第 71 页
- [14] Zhang B P, Zhang Q M, Huang F L 2001 *Detonation Physics* (Beijing: Ordnance Industry Press) p127 (in Chinese) [张宝坪, 张庆明, 黄风雷 2001 爆轰物理学 (北京: 兵器工业出版社)] 第 127 页
- [15] Stewart D S, Yoo S, Davis W C 2002 12th *Symposium (International) Detonation* San Diego, August 11-16, 2002
- [16] Zhou H Q, Yu M, Sun H Q, Dong H F, Zhang F G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 224702 (in Chinese) [周洪强, 于明, 孙海权, 董贺飞, 张凤国 2014 物理学报 **63** 224702]
- [17] Rayleigh L 1990 *Investigation of the Character of the Equilibrium of an Incompressible Heavy Fluid of Variable Density* (Cambridge: Cambridge University Press) p200
- [18] Chen B, Zheng Z J, Ding Y K, Li S W, Wang Y M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 711 (in Chinese) [陈波, 郑志坚, 丁永坤, 李三伟, 王耀梅 2001 物理学报 **50** 711]
- [19] Wang G Y, Zhang X H 2004 *High Power Laser and Particle Beams* **16** 1267 (in Chinese) [王光裕, 张心宏 2004 强激光与粒子束 **16** 1267]

- [20] Wang Z Y, Li M S, Chen D Q, Xu X S 1999 *Chin. J. High Press. Phys.* **13** 37 (in Chinese) [王正言, 李茂生, 陈栋泉, 徐锡申 1999 高压物理学报 **13** 37]
- [21] Cranfill C W 2000 *LA-13661*
- [22] Tang G, Jiang S E, Yi Y G, Wu S C 2008 *High Power Laser and Particle Beams* **20** 247 (in Chinese) [唐鸽, 江少恩, 易有根, 巫顺超 2008 强激光与粒子束 **20** 247]
- [23] Dahlquist G, Bjorck A Translated from the Swedish by Anderson N 1974 *Numerical Methods* (New York: Dover Publications INC) p252
- [24] Dahlquist G, Bjorck A (Translated by Bao X S) 1990 *Numerical Methods* (Beijing: Higher Education Press) p297 (in Chinese) [Dahlquist G, Bjorck A (包雪松 译) 1990 数值方法, (北京: 高等教育出版社) 第 297 页]
- [25] Zhang P W, Li T J 2007 *Numerical Analysis* (Beijing: Peking University Press) p128 (in Chinese) [张平文, 李铁军 2007 数值分析 (北京: 北京大学出版社) 第 128 页]
- [26] Robinson C M 2003 *Shock Compression of Condensed Matter-2003* in: Furnish M D, Gupta Y M, Forbes J W ed. (New York: ACP706) p107
- [27] Cox G A 2005 *Shock Compression of Condensed Matter-2005* in: Furnish M D, Elert M L, Russell T P, White C T (New York: ACP845) p208
- [28] Meng X J, Zong X P, Bai Y, Sun Y S, Zhang J L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2133 (in Chinese) [孟续军, 宗晓萍, 白云, 孙永盛, 张景琳 2000 物理学报 **49** 2133]

Calculation of equation of state of a material mixture*

Zhou Hong-Qiang[†] Yu Ming Sun Hai-Quan He An-Min Chen Da-Wei Zhang Feng-Guo
Wang Pei Shao Jian-Li

(Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China)

(Received 17 September 2014; revised manuscript received 11 October 2014)

Abstract

The problem of calculating the equation of state (EOS) of a material mixture often comes from fluid-dynamical system containing multiple materials. Generally, the EOS of a material mixture is a system of nonlinear equations which are usually solved by the tabular method and the Newton iterative method. However, the former has poor accuracy, and the later has a finite radius of convergence and hence will converge only if the initial guess is sufficiently close to the final solution. So, a procedure different from the above two method is presented for calculating the EOS of a material mixture whose constituents are in pressure equilibrium and temperature equilibrium. An imbedding method is used to determine the constituent partial thermodynamic variables subjected to the constraints that the total volume and energy of mixture and the constituent mass fractions are specified. The imbedding method has a large radius of convergence, introducing a parameter defined in the interval $[0, 1]$ and a system of imbedding equations which is linearly composed of the to-be-solved EOS of a material mixture and the easy-to-solve EOS of a material mixture. While the parameter changes continuously from 0 to 1, the imbedding method continuously changes the solution of the to-be-solved EOS which the easy-to-solve EOS of a material mixture is continuously converted into. The system of imbedding equations can be changed into a system of ordinary differential form by taking the parameter as independent variable, easily solved by a matured computational method such as trapezoidal rule. By using thermodynamic formulae, two equations in the generalized Maxwellian form are obtained, relating respectively the pressure rate and temperature rate to the strain rate and the constituent mass fraction rate. Finally, the computational method is verified by calculating the EOS of various mass fractions of lead and tin mixture.

Keywords: equation of state, material mixture, iteration algorithm, equation of Maxwellian form

PACS: 47.40.Rs, 47.20.-k, 47.51.+a, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.64.064702

* Project supported by the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2013A0201010) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11272064).

[†] Corresponding author. E-mail: zhouhq@iapcm.ac.cn