Электрокалорический генератор

Задача 10. [МОШ 2018/19, 11 класс, задача 10] В электродинамике при описании диэлектриков вводится в рассмотрение вектор электрической индукции $\vec{D}$. Вектор $\vec{D}$ количественно характеризует поле только (!) свободных зарядов, вектор $\vec{E}$ — поле свободных зарядов и поляризационных зарядов, возникающих в диэлектриках. Обычно вектор $\vec{D}$ пропорционален вектору $\vec{E}$. Однако, существуют материалы (сегнетоэлектрики) с нелинейной зависимостью $\vec{D}$ от $\vec{E}$. В этой задаче векторы $\vec{D}$ и $\vec{E}$ сонаправлены. Схематично вид зависимости $D(E)$ для типичного сегнетоэлектрика при постоянной температуре показан на рис. 5 чёрной линией. Зависимость $D(E)$ для того же сегнетоэлектрика при более высокой температуре схематично показана серой линией. Обе зависимости обладают ярко выраженным гистерезисом, иначе говоря, значение D для данного E зависит от характера изменения поля E (увеличивается или уменьшается). Впрочем, в данной задаче это несущественно.

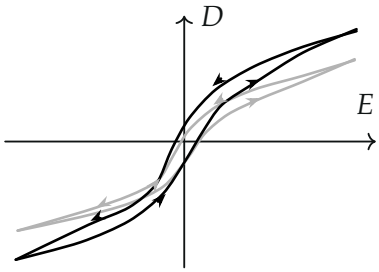


Рис. 5

Вид зависимости $D(E)$ в некоторых сегнетоэлектриках весьма сильно меняется с температурой, что позволяет их использовать для преобразования тепловой энергии в электрическую. Присоединим конденсатор с сегнетоэлектриком к идеальному источнику постоянного напряжения. Периодически изменяя температуру сегнетоэлектрика, можно получить периодически изменяющийся ток в цепи. При этом работа источника напряжения за цикл будет равна нулю. Получится преобразователь тепловой энергии в работу тока. Можно считать, что сегнетоэлектрик — это

своеобразное рабочее тело тепловой машины, которое характеризуется параметрами: D, E, T.

Рассмотрим модельный цикл, показанный на рис. 6. Процессы 1–2 и 3–4 — зарядка и разрядка конденсатора с сегнетоэлектриком при постоянной температуре. 2–3 и 4–1 — нагревание и охлаждение при постоянном электрическом поле. Цикл имеет форму параллелограмма.

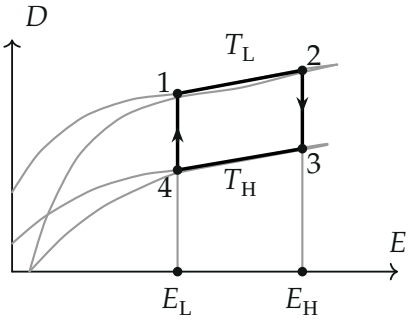


Рис. 6

Термодинамика сегнетоэлектрика описывается соотношениями, справедливыми для малых (!) изменений параметров ΔE, ΔD, ΔT:

$$\Delta D = \varepsilon_0 \varepsilon \, \Delta E + p \, \Delta T, \qquad \frac{\Delta Q}{V} = c \, \Delta T + pT \, \Delta E, \qquad \frac{\Delta A}{V} = D \, \Delta E,$$

где ε, p и c ($\varepsilon > 0$, $p < 0$, $c > 0$) — известные постоянные коэффициенты. Объём V считается постоянным. ΔQ и ΔA — количество теплоты и работа при малых изменениях параметров. Для решения задачи этих соотношений достаточно.

1. Определите КПД цикла 1234. Величины E_L, E_H и T_L, T_H считайте известными ($T_L < T_H$). Если предположить, что E_L и E_H могут изменяться неограниченно, то чему равен максимальный КПД этого цикла?
2. Изобразите качественно на диаграмме D–E термодинамический цикл $12'34'$, в котором на участках 1–$2'$ и 3–$4'$ зарядка и разрядка конденсатора с сегнетоэлектриком происходят адиабатически. Температуры в точках 1 и 3 равны T_L и T_H.

3. Определите КПД цикла из п. 2), считая E_L, E_H и T_L, T_H известными, а изменения параметров D, E и T в пределах цикла малыми. У какого цикла при одинаковых E_L, E_H, $T_1 = T_L$ и $T_3 = T_H$ больше КПД — у 1234 или у 12′34′?

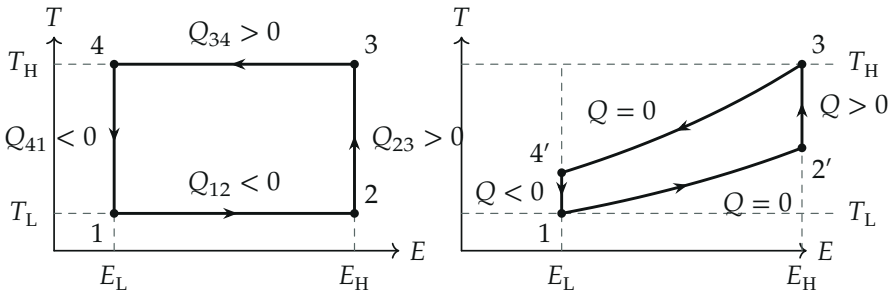
▲ **Решение. Что происходит.** Условие пугает, но знать, что такое вектор $\vec{D}$, не нужно: всё нужное дают три формулы и графики. Сегнетоэлектрик здесь — рабочее тело тепловой машины, а пара D, E играет ту же роль, что пара p, V у газа: работа за цикл — площадь цикла на диаграмме D–E (умноженная на V). КПД — это работа за цикл, делённая на теплоту, которую рабочее тело *получило* от нагревателя. Поэтому всё начинается с теплоты на участках; на каждом постоянно что-то одно — T, E или Q.

Обозначения. $\Delta E = E_H - E_L$, $\Delta T = T_H - T_L$, $r = -p\,\Delta E/c > 0$. Q на участке — теплота, полученная сегнетоэлектриком.

1. Теплота на участках цикла 1234 (пункт 1). Чтобы найти теплоту на участке, складываем $\Delta Q/V = c\Delta T + pT\Delta E$ по всему участку. На изотерме ($\Delta T = 0$) пропадает первое слагаемое, на участке при постоянном поле ($\Delta E = 0$) — второе. Знаки — по знакам ΔT, ΔE при $p < 0$, $c > 0$:

$$1\text{–}2:\ Q_{12} = pT_L\,\Delta E\,V < 0, \qquad 2\text{–}3:\ Q_{23} = c\,\Delta T\,V > 0,$$
$$3\text{–}4:\ Q_{34} = -pT_H\,\Delta E\,V > 0, \qquad 4\text{–}1:\ Q_{41} = -c\,\Delta T\,V < 0.$$

На 1–2 и 4–1 сегнетоэлектрик отдаёт теплоту, на 2–3 и 3–4 получает. Подведённая теплота $Q_+ = Q_{23} + Q_{34} = V\,(c\Delta T - pT_H\Delta E)$.



Циклы в координатах E–T: слева 1234, справа 12′34′.

2. Работа. За цикл внутренняя энергия возвращается к исходной, поэтому работа равна сумме всех теплот: $A = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = -p\,\Delta E\,\Delta T\,V$. Второй способ — площадь параллелограмма на диаграмме D–E: основание ΔE, высота по D — это $|\Delta D| = -p\,\Delta T$ на участке 4–1, где $\Delta E = 0$. Та же $A/V = -p\,\Delta E\,\Delta T$.

3. КПД.

$$\eta_1 = \frac{A}{Q_+} = \frac{-p\,(T_H - T_L)(E_H - E_L)}{c\,(T_H - T_L) - pT_H\,(E_H - E_L)} = \frac{r\,\Delta T}{\Delta T + rT_H}.$$

В знаменателе только подведённая теплота: КПД показывает, какая доля полученного от нагревателя тепла стала работой. Тот же ответ даёт второй способ: отданная теплота $Q_- = |Q_{12}| + |Q_{41}| = (-pT_L\Delta E + c\Delta T)V$, и $\eta_1 = 1 - Q_-/Q_+ = (Q_+ - Q_-)/Q_+$; числитель $-p\Delta E\,(T_H - T_L)V$ совпадает с работой.

4. Максимальный КПД. Поля E_L, E_H можно менять как угодно, а T_L, T_H заданы. Чем больше ΔE, тем больше r, и $\eta_1 = \dfrac{\Delta T}{\Delta T/r + T_H}$ растёт: слагаемое $\Delta T/r$ от нагрева на 2–3 теряет вес рядом с теплотой изотермы 3–4. При $\Delta E \to \infty$, то есть $r \to \infty$, получаем

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad \text{(КПД Карно)}.$$

Цикл при этом не карновский: просто при большом ΔE почти всю теплоту дают изотермы.

5. Адиабата (пункт 2). Цикл $12'34'$ отличается участками 1–$2'$ и 3–$4'$: они адиабатические, то есть теплообмена нет, $\Delta Q = 0$. Тогда $c\,\Delta T + pT\,\Delta E = 0$, и температура меняется вместе с полем:

$$\Delta T = -\frac{p}{c}\,T\,\Delta E.$$

При зарядке $p < 0$, $\Delta E > 0$, значит, $\Delta T > 0$: на 1–$2'$ сегнетоэлектрик *нагревается*, на 3–$4'$ при разрядке — остывает. Изменения в цикле малы (так сказано в пункте 3), поэтому T в правой части можно считать

равным значению в начале участка:

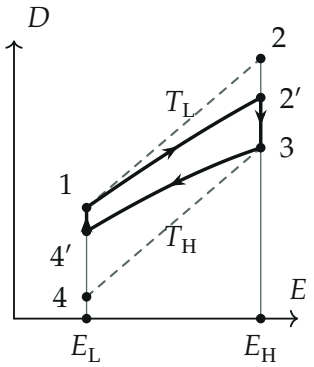
$$T_{2'} \approx T_L(1+r), \qquad T_{4'} \approx T_H(1-r), \qquad r = -\frac{p\,\Delta E}{c}.$$

Куда пойдёт кривая на диаграмме D–E? Подставим этот ΔT в $\Delta D = \varepsilon_0\varepsilon\Delta E + p\Delta T$:

$$\frac{\Delta D}{\Delta E} = \varepsilon_0\varepsilon - \frac{p^2 T}{c} < \varepsilon_0\varepsilon.$$

На изотерме 1–2 наклон равен $\varepsilon_0\varepsilon$ (при $\Delta T = 0$ вторая формула даёт прямую), а на адиабате он меньше: рост E нагревает образец, а нагрев уменьшает D ($p < 0$). Температура на адиабате растёт, поэтому наклон ещё и убывает вдоль участка, и кривая загибается вниз. Значит, при том же $E = E_H$ точка $2'$ лежит ниже 2 (в ней теплее, D меньше), а $4'$ — выше 4.

6. Цикл на диаграмме. При постоянном E ($2'$–3 и $4'$–1) $\Delta D = p\,\Delta T$: нагревание уменьшает D, охлаждение увеличивает. Поэтому цикл $12'34'$ идёт так: $1 \to 2'$ вправо и вверх, положе изотермы; $2' \to 3$ вертикально вниз; $3 \to 4'$ влево и вниз положе изотермы; $4' \to 1$ вертикально вверх (рисунок). Точно: $D - \varepsilon_0\varepsilon E - pT = \text{const}$, и на адиабате $D = D_1 + \varepsilon_0\varepsilon(E - E_L) + pT_L(e^{r(E)} - 1)$, $r(E) = -p(E - E_L)/c$ (из $dT/T = -(p/c)\,dE$ точно $T = T_L e^{r(E)}$): последнее слагаемое отрицательно и растёт быстрее линейного — кривая загибается вниз.



Цикл $12'34'$ (жирно) и 1234 (пунктир); $T_H = 3{,}4\,T_L$, $r = 0{,}72$.

7. Теплота и КПД цикла $12'34'$ **(пункт 3).** Теплота обменивается только при постоянном E. На $2'$–3 подводится $Q_+ = cV(T_H - T_{2'}) = cV(\Delta T - rT_L)$, на $4'$–1 отводится $Q_- = cV(T_{4'} - T_L) = cV(\Delta T - rT_H)$. Работа $A = Q_+ - Q_- = cV\,r\,(T_H - T_L) = cV\,r\,\Delta T$, и

$$\eta_2 = \frac{A}{Q_+} = \frac{r\,\Delta T}{\Delta T - rT_L}, \qquad r = -\frac{p\,\Delta E}{c}.$$

Цикл существует, если $T_{2'} < T_H$, то есть $\Delta T > rT_L$. (С экспонентами из пункта 5 точно $Q_-/Q_+ = e^{-r}$, $\eta_2 = 1 - e^{-r}$; при $r \ll 1$, $rT_L \ll \Delta T$ это то же, а по условию изменения малы; при $T_{2'} \to T_H$ линейная формула врёт, точная всегда ниже КПД Карно.)

8. Сравнение. Перепишем оба КПД через r:

$$\eta_1 = \frac{r\,\Delta T}{\Delta T + rT_H} < r < \frac{r\,\Delta T}{\Delta T - rT_L} = \eta_2.$$

Значит, $\eta_2 > \eta_1$: у цикла с адиабатами КПД больше. Причина: в цикле 1234 теплота подводится и на изотерме 3–4, и на нагревании от самой низкой температуры, а в $12'34'$ поле само нагревает сегнетоэлектрик на адиабате, и подводить тепло нужно меньше.

Проверка. Пример: $T_L = 300$ K, $T_H = 330$ K, $r = 0{,}005$: $\eta_1 = \dfrac{0{,}005 \cdot 30}{30 + 1{,}65} \approx 0{,}0047$, $\eta_2 = \dfrac{0{,}005 \cdot 30}{30 - 1{,}5} \approx 0{,}0053$ — много меньше КПД Карно $1 - T_L/T_H \approx 0{,}091$. Пределы: при $\Delta E \to 0$ ($r \to 0$) оба КПД обращаются в нуль (цикл — отрезок), при $p \to 0$ — тоже.

Ответ. 1) $\eta_1 = \dfrac{r\,\Delta T}{\Delta T + rT_H}$; при неограниченных E_L, E_H максимум $1 - T_L/T_H$; 2) цикл на рисунке; 3) $\eta_2 = \dfrac{r\,\Delta T}{\Delta T - rT_L}$, где $r = -\dfrac{p\,\Delta E}{c}$, $\Delta T = T_H - T_L$; $\eta_2 > \eta_1$.