

# Caractérisation de matériaux de stockage thermique par bilan entropique : analyse des irréversibilités et mesure des propriétés.

Régis OLIVÈS<sup>1\*</sup>, Jean-Marie MANCAUX<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire PROMES-CNRS - Université de Perpignan Via Domitia  
Rambla de la thermodynamique - 66860 Perpignan

\*(auteur correspondant : olives@univ-perp.fr)

**Résumé** - Le stockage thermique repose sur la sollicitation dynamique de matériaux, c'est-à-dire une succession de phases de charge et de décharge. Afin d'évaluer les performances du module de stockage, il est donc nécessaire de déterminer les propriétés des matériaux en régime dynamique. Or, le bilan énergétique n'apporte d'information que sur l'isolation thermique du module et non sur les performances du matériau de stockage. Ce qui semble plus intéressant est l'étude du bilan entropique qui renseigne sur les irréversibilités et se traduit par un rendement exergetique du stockage. Partant de ce constat, nous basons la caractérisation du matériau sur l'analyse entropique. La résolution de l'équation de bilan entropique peut conduire à l'identification de propriétés thermophysiques. L'étude des irréversibilités et de la production d'entropie lors du transfert par conduction permet de déterminer par exemple l'effusivité d'un matériau. La méthode expérimentale consiste en la mesure et le traitement des températures superficielles et des flux de chaleur. Ainsi, le banc expérimental est constitué d'une résistance chauffante qui impose un flux de chaleur à un échantillon. Un capteur planaire, placé entre la résistance et l'échantillon mesure à la fois le flux et la température. On obtient ainsi le flux entropique à la surface de l'échantillon. La résolution de l'équation de bilan entropique conduit à une expression analytique reliant l'effusivité à l'intégrale sur le temps du flux entropique. À partir des solutions analytiques et des simulations numériques, les premiers résultats expérimentaux sont analysés.

## Nomenclature

$b$	effusivité, $J.m^{-2}.K^{-1}.s^{-1/2}$	$u$	énergie interne massique, $J.kg^{-1}$
$c$	capacité thermique massique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
$E$	énergie, J	$\alpha$	diffusivité thermique, $m.s^{-2}$
$Ex$	exergie, J	$\eta$	rendement, -
$j$	densité de flux entropique, $W.m^{-2}.K^{-1}$	$\lambda$	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$J$	entropie surfacique, $J.m^{-2}.K^{-1}$	$\rho$	masse volumique, $kg.m^{-3}$
$J_0$	entropie surfacique $x = 0$ , $J.m^{-2}.K^{-1}$	$\tau_f$	temps caractéristique du dispositif, s
$q$	densité de flux de chaleur, $W.m^{-2}$	<i>Indices et exposants</i>	
$Q$	quantité de chaleur, J	$c$	cycle
$S$	entropie par unité de surface, $J.m^{-2}.K^{-1}$	$i$	initial
$s_g$	production d'entropie volumique, $W.m^{-3}.K^{-1}$	$in$	entrée
$T$	température, K	$out$	sortie
$t$	temps, s	$p$	pertes
$t_0$	temps en fin de créneau, s		

## 1. Introduction

La caractérisation des systèmes de stockage thermique repose en partie sur l'analyse en régime dynamique des matériaux utilisés du fait de leur capacité de stockage mais aussi de

leurs propriétés de transfert. Dans le cas du stockage en chaleur sensible sur matériau solide, interviennent ainsi la capacité thermique et la conductivité. Afin de déterminer les performances, il s'agit donc de caractériser les matériaux sous régime dynamique. Dans de précédents travaux, des caractérisations basées sur l'analyse entropique ont déjà été proposées [1, 2]. Des analyses entropiques et exergetiques du transfert de chaleur par conduction ont aussi été développées [3, 4]. Sur la base de ces travaux, nous développons l'analyse entropique afin d'évaluer les performances du stockage mais aussi de proposer une méthode de mesure originale de l'effusivité, l'effusivité étant la propriété essentielle d'un stockage thermique. Une étude théorique est donc proposée afin de déterminer une relation simple qui conduit à l'estimation de cette effusivité. Appuyé par une modélisation numérique, un premier travail expérimental est mené pour définir un dispositif relativement simple permettant la sollicitation thermique, la mesure non-intrusive de température de surface et de flux à la paroi et le traitement des données mesurées adapté.

## 2. Étude théorique

Afin de qualifier un module de stockage thermique, le bilan énergétique est insuffisant. En effet, le rendement énergétique peut être défini par le rapport de l'énergie récupérée lors de décharge  $E_{out}$  et de l'énergie entrante lors de la charge  $E_{in}$ . Ce rapport fait alors apparaître les pertes thermiques durant le cycle  $Q_p$  :

$$\eta_{en} = \frac{E_{out}}{E_{in}} = 1 - \frac{Q_p}{E_{in}} \quad (1)$$

Ce rendement ne caractérise que l'isolation du système. Le bilan exergetique, quant à lui, s'avère plus riche en information. Il fait apparaître non seulement l'exergie liée aux pertes par l'isolation  $Ex_p$  mais aussi l'exergie détruite  $Ex_d$  dues aux irréversibilités :

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_{out}}{Ex_{in}} = 1 - \frac{Ex_p + Ex_d}{E_{in}} \quad (2)$$

Les performances du système de stockage sont donc déterminées par la production d'entropie qui est proportionnelle à l'exergie détruite.

Dans le cas d'un stockage en chaleur sensible, le matériau de stockage est soumis à des cycles de montée et descente en température qui dépendent de sa capacité thermique et de sa conductivité. Les irréversibilités sont données par l'entropie générée et donc dues au transfert et au stockage de la chaleur dans le matériau.

Nous établissons les bilans d'énergie et d'entropie au matériau de stockage soumis à une sollicitation thermique [5]. L'équation du bilan d'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x} \quad (3)$$

avec la densité de flux de chaleur :

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4)$$

Le bilan d'entropie s'écrit par ailleurs :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + s_g \quad (5)$$

avec  $s_g$  la production d'entropie et  $j$  la densité de flux entropique :

$$j = \frac{q}{T} \quad (6)$$

Ces équations peuvent se réécrire de la façon suivante :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (7)$$

et

$$\frac{\rho c}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{q}{T} \right) + q \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

ou encore

$$\frac{\rho c}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\lambda}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\lambda}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 \quad (9)$$

Appliquons un échelon de température qui se traduit par les conditions initiale et limite suivantes :

$$T(x, 0) = T_i \quad \text{pour } x \geq 0 \quad (10)$$

$$T(0, t) = T_i + \Delta T \quad \text{pour } t > 0 \quad (11)$$

La résolution de l'équation 7 dans un milieu semi-infini conduit alors à :

$$T = T_i + \Delta T \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \quad (12)$$

Le flux de chaleur et le flux entropique sont donnés par :

$$q = \frac{\lambda \Delta T}{\sqrt{\pi \alpha t}} \exp \left( -\frac{x^2}{4\alpha t} \right) \quad (13)$$

$$j = \frac{\lambda \Delta T \exp \left( -\frac{x^2}{4\alpha t} \right)}{\sqrt{\pi \alpha t} \left[ T_i + \Delta T \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \right]} \quad (14)$$

Or l'entropie qui a traversé la surface en  $x = 0$  au bout du temps  $t$  est obtenue par intégration de  $j$  :

$$J_0(t) = \int_0^t j(0, t') dt' \quad (15)$$

Ainsi,

$$J_0(t) = 2\lambda \sqrt{\frac{t}{\pi \alpha}} \frac{\Delta T}{T_i + \Delta T} \quad (16)$$

Si l'on applique désormais un créneau de température sur un intervalle de temps  $t_0$ , les conditions deviennent :

$$T(x, 0) = T_i \quad \text{pour } x \geq 0 \quad (17)$$

$$T(0, t) = T_i + \Delta T \quad \text{pour } 0 < t < t_0 \quad (18)$$

$$T(0, t) = T_i \quad \text{pour } t \geq t_0 \quad (19)$$

La sollicitation est constituée de la superposition de la sollicitation définie précédemment de  $t = 0$  à  $t = t_0$  et d'une seconde sollicitation de signe opposé appliquée à  $t = t_0$ . Ainsi,

$$T = T_i + \Delta T \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \quad \text{pour } t < t_0 \quad (20)$$

$$T = T_i + \Delta T \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{\alpha(t-t_0)}} \right) \right] \quad \text{pour } t \geq t_0 \quad (21)$$

On obtient ensuite le flux de chaleur :

$$q = \frac{\lambda \Delta T}{\sqrt{\pi \alpha}} \left[ \frac{1}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha t}\right) - \frac{1}{\sqrt{t-t_0}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha(t-t_0)}\right) \right] \quad (22)$$

Pour  $t < t_0$ , l'entropie entrante dans le matériau est donnée par l'équation 16. Pour  $t \geq t_0$ , elle devient :

$$J_0(t) = \frac{2\lambda \Delta T}{\sqrt{\pi \alpha}} \left[ \frac{\sqrt{t_0}}{T_i + \Delta T} - \frac{\sqrt{t-t_0} - \sqrt{t} + \sqrt{t_0}}{T_i} \right] \quad (23)$$

Notons que l'entropie entrante atteint un maximum en  $t = t_0$

$$J_0(t_0) = 2b \sqrt{\frac{t_0}{\pi}} \frac{\Delta T}{T_i + \Delta T} \quad (24)$$

avec  $b$  l'effusivité du matériau. On a ainsi établi les relations qui modélisent le cycle constitué des phases de stockage et de déstockage. On peut considérer ce cycle comme un cycle de référence.

### 3. Dispositif expérimental

Il s'agit de mettre au point un dispositif expérimental simple permettant d'exploiter le cas théorique précédemment présenté et ainsi réaliser ce type de cycle. Pour cela, un échantillon est placé en contact avec un fluxmètre (de la société Captec) qui mesure aussi la température en son centre. L'échantillon est isolé par ailleurs par du polystyrène extrudé de 2 cm d'épaisseur. La sollicitation thermique est assurée par une résistance chauffante que l'on peut soumettre à un créneau par application d'une tension et d'un courant sur une durée définie. L'ensemble est accolé à une plaque échangeuse qui va avoir pour rôle d'imposer une température initiale et, après le créneau, de permettre à l'échantillon de revenir à sa température initiale. De la pâte thermique est appliquée à chaque interface pour améliorer le contact thermique. La figure 1 représente le schéma expérimental.

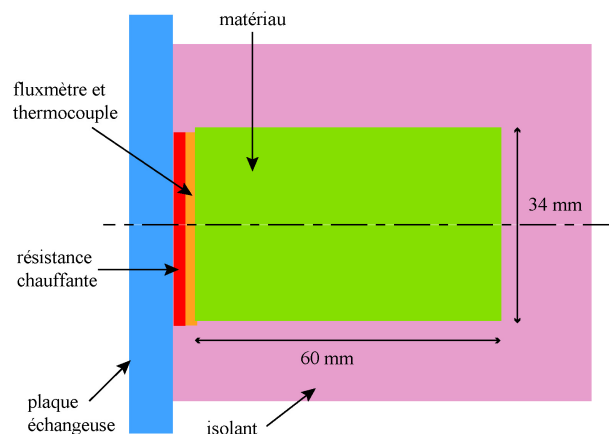


Figure 1 : Dispositif expérimental

Ainsi, une mesure consiste à imposer une température initiale à un échantillon à l'aide d'une plaque échangeuse. À l'instant  $t = 0$  et jusqu'au temps  $t = t_0$ , la résistance chauffante est alimentée. La densité de flux  $q$  et la température  $T$  sont mesurées par le fluxmètre avec un pas de temps de 0,1 s. Le traitement des valeurs consiste à calculer le flux entropique  $j = q/T$  à partir des données fournies par le fluxmètre et qu'il s'agit ensuite d'intégrer au cours du temps.

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Validation numérique de la méthode

Cette étude nous conduit donc à considérer la relation 24 comme un moyen d'estimer l'effusivité du matériau soumis à une sollicitation de type créneau. En mesurant la température et le flux en face avant, on obtient le flux entropique entrant dans le matériau. En effet, l'intégration de la densité de flux entropique sur le temps pour  $t < t_0$  permet de déterminer  $J_0(t_0)$  et ainsi estimer  $b$ , connaissant la température initiale  $T_i$  et  $\Delta T$ . Des simulations numériques ont été réalisées en se basant sur la résolution de l'équation 9 du bilan d'entropie par différences finies et à l'aide de Matlab. Ces simulations ont été effectuées sur un échantillon de macor qui est une céramique avec une conductivité de  $1,46 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , une masse volumique de  $2520 \text{ kg.m}^{-3}$  et une capacité thermique de  $790 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à la température considérée. On obtient, pour un échantillon de macor soumis à un créneau en température, l'évolution de  $J$  au cours du temps (figure 2).

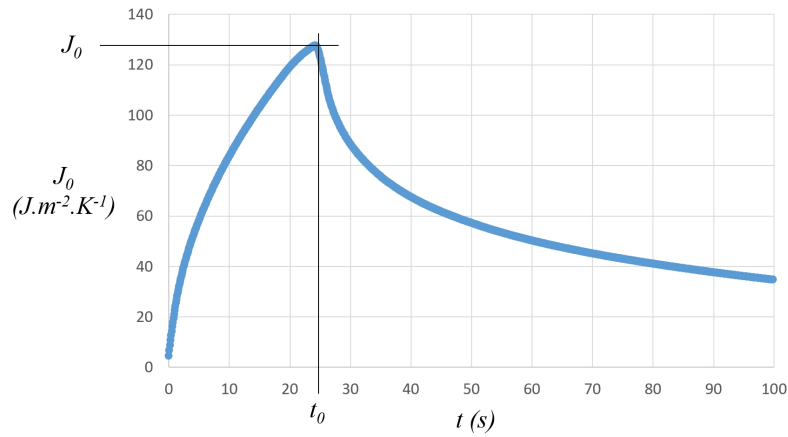


Figure 2 : Évolution au cours du temps de l'entropie qui traverse l'interface entre le fluxmètre et l'échantillon ( $x = 0$ ).

La comparaison des simulations numériques avec la solution analytique nécessite de satisfaire la condition de milieu semi-infini. Cette condition est satisfaite pour une épaisseur d'échantillon supérieure à  $4\sqrt{\alpha.t_0}$ , soit dans notre cas 17 mm.

On remarque bien le point maximum de  $J_0(t)$  atteint à la fin du créneau ( $t = t_0$ ). L'effusivité est alors donnée directement par la relation :

$$b = J_0(t_0) \frac{T_i + \Delta T}{2\Delta T} \sqrt{\frac{\pi}{t_0}} \quad (25)$$

Les simulations conduisent à une valeur de 1698 au lieu de 1705  $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ . Cette erreur de 0,4 % semble uniquement liée à l'intégration numérique de la densité de flux entropique. D'autre part, comme le montre la figure 3, la production d'entropie est très localisée alors que la variation de température se fait sentir plus loin dans le matériau. Ainsi, la mesure de l'effusivité à partir du bilan entropique semble moins contrainte par la taille de l'échantillon.

La sollicitation simulée a été réalisée en tenant compte de l'inertie de la résistance chauffante, du fluxmètre et des résistances de contact qui se traduit par un temps caractéristique  $\tau_f$ . Pour cela, la montée en température a été modélisée à l'aide de la fonction erreur et par l'expression :

$$T(t) = T_i - \Delta T.\text{erf}(-t/\tau_f) \quad (26)$$

Dans le cas présent,  $\tau_f = 0.8$  s. Une étude plus systématique a montré l'influence de ce temps caractéristique sur le résultat de la mesure. Ainsi, pour  $t < 0,5$  s, l'erreur est due à l'intégration numérique, alors que pour  $t > 1,5$  s, l'erreur est liée à l'écart entre un pulse carré et la fonction *erf*. Pour des temps supérieurs à 3 s, cette erreur atteint 10 %. Notons que le calcul de la production d'entropie dans le cas d'une sollicitation extrêmement rapide peut poser problème. L'inertie introduite par le dispositif de sollicitation et de mesure conduit à un calcul plus fiable.

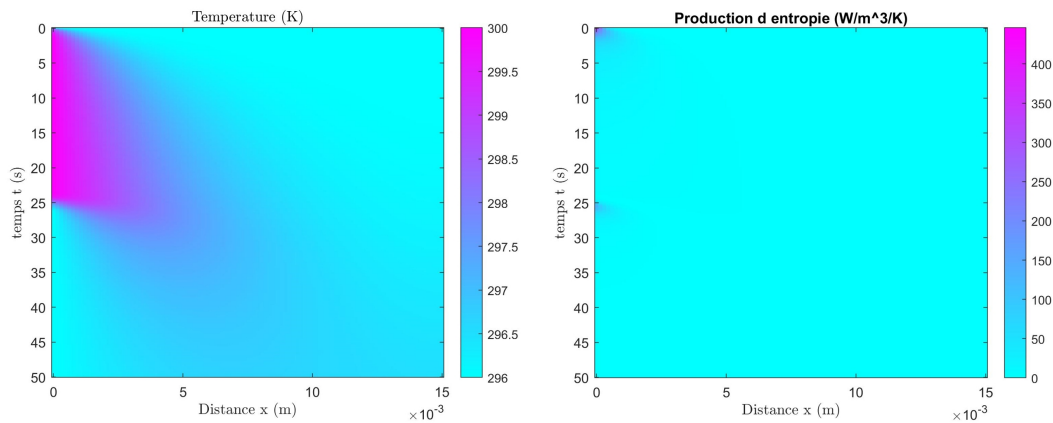


Figure 3 : Distributions spatio-temporelles de la température (à gauche) et de la production d'entropie (à droite) obtenues par simulation numérique de la sollicitation du macor pour un créneau de 25 s.

## 4.2. Résultats expérimentaux

Un travail expérimental a alors été mené à partir du dispositif présenté dans la section précédente afin de mesurer l'effusivité d'un matériau soumis à un créneau en température. Un exemple est montré dans la figure 4 et accompagné de l'évolution du flux de chaleur associé. La figure 5 présente des exemples de résultats obtenus sur un échantillon de macor de forme cylindrique, de diamètre 34 mm et de longueur 60 mm. La résistance chauffante et le fluxmètre ont un diamètre de 32 mm.

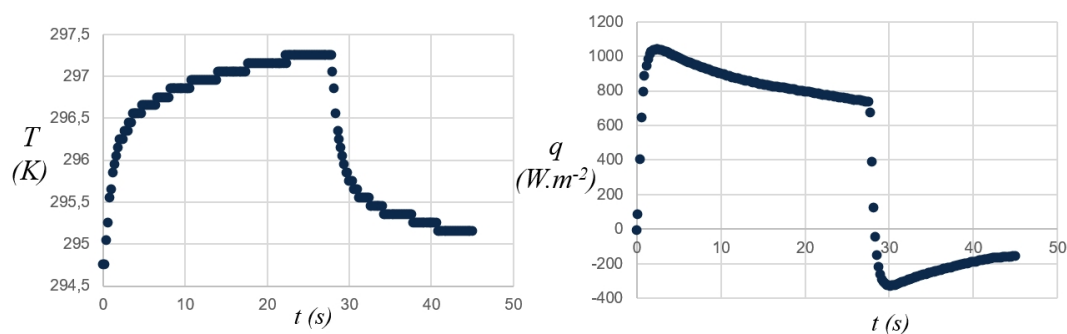


Figure 4 : Évolution de la température et du flux mesurés lors d'une expérimentation sur un échantillon de macor.

À partir des points maximums  $J_0(t_0)$  et des valeurs respectives de température initiale et de température maximale, on obtient des valeurs d'effusivité comprises entre 1535 et 1858  $J.m^{-2}.K^{-1}.s^{-1/2}$  avec donc moins de 10% d'écart avec la valeur de référence.

Nous avons testé cette méthode à d'autres matériaux tels que le PVC, le bois et le polystyrène extrudé; nous avons obtenu des valeurs d'effusivité à moins de, respectivement, 7 %, 8 % et

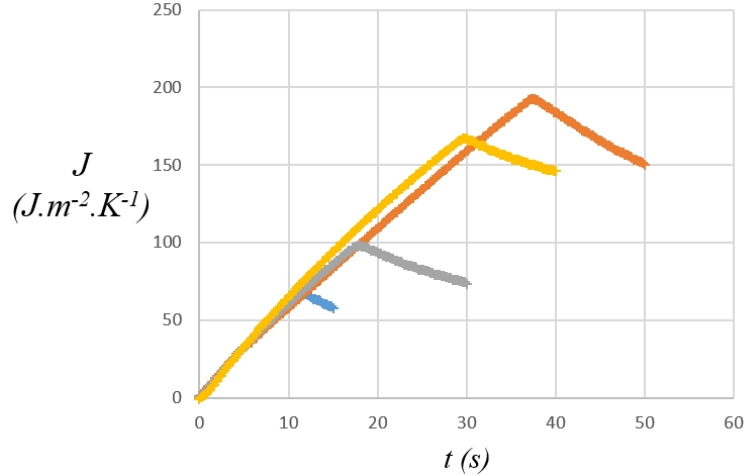


Figure 5 : Évolution de l'entropie à la surface de l'échantillon de macor pour différentes durées de créneau.

10 %. Il s'agit désormais de tester d'autres matériaux tels que des métaux ainsi que d'autres configurations géométriques afin de connaître les limitations de la méthode. On peut noter que les métaux, du fait de leur forte effusivité, vont vraisemblablement nécessiter une résistance chauffante de plus forte puissance et des résistances de contact les plus réduites possibles.

Notons que cette méthode de mesure présente plusieurs intérêts. Elle est non-intrusive et ne nécessite pas de précaution contraignante quant à la procédure. Le calcul de l'effusivité repose sur la connaissance de la température initiale, de la température maximale atteinte durant le créneau à la surface du matériau et de la durée de ce créneau. Ces valeurs peuvent être connues avec une bonne précision. L'erreur de mesure est donc essentiellement donnée par celle du fluxmètre et de la forme de la sollicitation imposée. Il reste la valeur du point maximum de l'entropie échangée qui est obtenue par intégration. Or l'intégration du signal de mesure conduit à annihiler le bruit de mesure. Néanmoins, il peut y avoir un biais induit par l'intégration numérique des données issues du fluxmètre.

#### 4.3. Vers la détermination du rendement exergétique du stockage

La valeur de ce point maximum de l'entropie échangée est aussi utile pour l'estimation de l'entropie générée au cours d'un cycle de stockage et déstockage. En effet, les performances sont reliées à la production d'entropie  $S_g$ .

$$S_g(t) = \Delta S - J_0 \quad (27)$$

Sur un cycle de stockage et déstockage pour lequel on revient à la fin à l'état initial, la variation d'entropie est nulle. Ainsi, la production d'entropie est donnée par :

$$S_g(t) = -J_0 \quad (28)$$

Dans le cas d'un matériau auquel est apportée puis extraite la quantité de chaleur  $Q_0(t_0)$  et isolé parfaitement, l'entropie échangée à la fin du cycle est donné par :

$$J_{0,c} = -Q_0(t_0) \left( \frac{1}{T_i + \Delta T} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (29)$$

Si l'on considère le cas d'un matériau suffisamment épais par rapport à la sollicitation et d'après Bartoli [3], on aboutit à l'expression de la production d'entropie par unité de surface à la fin du cycle :

$$S_{g,c} = \frac{2b\Delta T^2}{T_i(T_i + \Delta T)} \sqrt{\frac{t_0}{\pi}} \quad (30)$$

Autrement dit,

$$S_{g,c} = J_0(t_0) \frac{\Delta T}{T_i} \quad (31)$$

On perçoit bien que la valeur maximale de l'entropie échangée obtenue en fin de créneau  $J_0(t_0)$  joue un rôle central aussi bien pour l'obtention de l'effusivité que pour l'estimation de la production d'entropie sur un cycle de stockage et déstockage et donc des performances du stockage. La relation 31 peut servir enfin de valeur de référence pour le calcul de l'exergie détruite et donc du rendement exergetique d'un stockage.

## 5. Conclusion

Cette étude montre l'intérêt de l'analyse entropique non seulement pour caractériser les performances d'un système de stockage thermique mais aussi pour estimer les propriétés du matériau de stockage. L'évaluation de l'effusivité est réalisée par une mesure du flux et de la température à la surface d'un matériau auquel a été appliqué un créneau de température. Cela nécessite l'intégration sur la durée du créneau de la densité de flux entropique traversant la surface du matériau. Les très bons résultats de la simulation numérique nous ont amenés à développer un dispositif expérimental qui permet par une mesure non-intrusive d'obtenir sans précaution particulière l'effusivité à moins de 10%. Numériquement, nous avons pu constater qu'une sollicitation non rigoureusement identique au modèle théorique en termes de conditions limites (en l'occurrence un créneau) n'entache pas les résultats tant que l'inertie de la résistance chauffante, du fluxmètre et des résistances de contact reste de l'ordre de la seconde. Il est ainsi possible d'obtenir aisément des valeurs d'effusivité de matériaux avec un dispositif expérimental relativement simple. Le seul traitement consiste à intégrer dans le temps les valeurs du flux entropique. L'intégration numérique peut générer une biais. Après ces premiers résultats expérimentaux, il s'agira désormais d'affiner les aspects relatifs aux erreurs de mesure, d'étendre ces mesures de façon systématique à des matériaux de propriétés différentes et de poursuivre l'évaluation des performances du stockage en s'appuyant sur l'analyse entropique de cycles représentatifs de stockage et déstockage.

## Références

- [1] B. Duthoit, A. Farza, P. Thiery, Mesure de la résistance thermique effective d'une paroi homogène par traitement d'un bilan d'entropie en régime variable, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 25-8 (1982).
- [2] R. Olivès, J.-M. Mancaux, Détermination et analyse des irréversibilités dans des matériaux hétérogènes soumis à des sollicitations thermiques dynamiques, *Congrès Français de Thermique SFT*, Nantes, 3 - 6 juin 2019.
- [3] C. Bartoli, Analysis of thermal irreversibilities in a homogeneous and isotropic solid, *International Journal of Thermal Sciences* 44 (2005).
- [4] W. Choi, R. Ooka, M. Shukuya, Exergy analysis for unsteady-state heat conduction, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 116 (2018).
- [5] G. Lebon, D. Jou, J. Casas-Vàzquez, *Understanding non-equilibrium thermodynamics*, Springer (2008).