

Caractérisation de matériaux de stockage à chaleur latente par la thermodynamique des processus irréversibles

Characterisation of latent heat storage materials using the thermodynamics of irreversible processes

Régis OLIVÈS^{1*}, Jean-Marie MANCAUX¹

¹Laboratoire PROMES-CNRS, Université de Perpignan Via Domitia
Rambla de la thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan

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

Résumé - Le changement de phase solide/liquide constitue un mode de stockage de la chaleur pertinent. Ces performances sont directement liées aux propriétés de stockage et de transfert des matériaux. La thermodynamique des processus irréversibles (TPI) permet d'identifier ces propriétés et l'efficacité du stockage. On s'appuie sur une méthode expérimentale qui consiste en la mesure et le traitement des températures superficielles et des flux de chaleur sur un matériau soumis à une sollicitation dynamique. La TPI conduit à exprimer la production d'entropie selon les conditions limites appliquées.

Abstract - The solid/liquid phase change can be exploited to ensure efficient thermal energy storage. This performance is directly linked to the properties of the materials in terms of both storage and transfer. The thermodynamics of irreversible processes (TIP) enables the identification of these properties and the efficiency of storage. We use an experimental method that involves measuring and processing surface temperatures and heat flows on a material subjected to dynamic stress. TIP leads to expressing entropy production according to the boundary conditions applied.

Nomenclature

Bi Nombre de Biot, —
c capacité thermique massique, $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
e épaisseur, m
Ex exergie, J
Fo nombre de Fourier, —
h coefficient d'échange, $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
j densité de flux entropique, $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
J entropie par unité de surface, $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
J₀ entropie par u. de surface $x = 0$, $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
q densité de flux de chaleur, W.m^{-2}
Q quantité de chaleur, J
L chaleur latente, J.kg^{-1}
S entropie par unité de surface, $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
s_g taux de production d'entropie vol., W.K^{-1}
Ste nombre de Stefan, —
T température, K
t temps, s
t₀ temps en fin de créneau, s

Symboles grecs

α diffusivité thermique, m.s^{-2}
 η efficacité exergetique, —
 δ longueur caractéristique, m
 λ conductivité thermique, $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 ρ masse volumique, kg.m^{-3}
 σ position de l'interface, m

Indices et exposants

env environnement
i initial
g généré
l liquide
m changement de phase
s solide
*** grandeur adimensionnelle

1. Introduction

Le stockage d'énergie devient un élément clé dans la chaîne énergétique en permettant la mise en phase de la production à la consommation. Le changement de phase solide/liquide peut être mis à profit pour pouvoir réaliser un stockage performant. Ces performances sont directement liées aux propriétés des matériaux tant en termes de stockage (chaleur latente, capacités thermiques des phases solide et liquide) que de transfert (conductivités thermiques). Il a été montré précédemment l'intérêt de la thermodynamique des processus irréversibles en vue de l'identification de ces propriétés, en particulier de l'effusivité et la conductivité [1]. La méthode expérimentale consiste en la mesure et le traitement des températures superficielles et des flux de chaleur sur un matériau soumis à une sollicitation dynamique. Ainsi, le banc expérimental est constitué d'un échantillon inséré entre deux parois dont on peut faire varier la température et isolé par ailleurs. Un capteur planaire inséré entre la paroi et l'échantillon mesure à la fois le flux et la température. Le bilan entropique est établi lors d'une transformation obtenue par variation du flux et de la température en paroi autour de la température de changement de phase. L'analyse thermodynamique des irréversibilités conduit à l'établissement de la production d'entropie selon différentes conditions limites appliquées. On compare les résultats obtenus sur des matériaux à changement de phase à base de paraffine (RT28 - Rubitherm) et qui imprègnent une matrice de graphite poreuse. L'objectif est de caractériser, à partir de la production d'entropie, l'efficacité du stockage [2].

2. Étude théorique

L'étude repose sur l'analyse des irréversibilités au cours du processus de transfert par conduction dans un matériau qui passe de l'état solide à l'état liquide. Nous allons considérer le problème de Stefan pour une substance pure. On suppose que les propriétés thermophysiques sont constantes, la variation de densité du matériau lors du changement d'état est négligeable et les transferts ne sont assurés que par la conduction, la convection n'apparaissant pas dans la phase liquide. L'équilibre thermodynamique local se traduit par une température à l'interface telle que $T_l = T_s = T_m$. Dans la configuration 1D, nous avons l'équation du bilan d'énergie dans chaque phase :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x} \quad \text{avec} \quad q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1)$$

D'autre part, le bilan d'entropie s'écrit :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + s_g \quad \text{avec} \quad j = \frac{q}{T} \quad (2)$$

où s_g est le taux de production d'entropie et j la densité de flux entropique. Ces équations peuvent se réécrire de la façon suivante :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$\frac{\rho c}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{q}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (4)$$

Dans le cas d'un changement d'état solide/liquide avec déplacement d'une interface d'épaisseur nulle, une grandeur thermodynamique extensive B suit la relation :

$$\frac{dB}{dt} = \int_{v_l} \frac{db_l}{dt} dv + \int_{v_s} \frac{db_s}{dt} dv + \int_{\sigma} (b_l - b_s) \dot{\sigma} d\sigma \quad (5)$$

où $\dot{\sigma}$ est la vitesse d'un élément $d\sigma$ de l'interface. Le bilan d'énergie interne à l'interface s'écrit :

$$\rho L \dot{\sigma} = q_l - q_s \quad (6)$$

Si la phase solide est maintenue à T_m durant le processus, le problème se réduit à un problème de Stefan à une phase. Ainsi, lors d'une fusion, le bilan à l'interface s'écrit :

$$\rho L \dot{\sigma} = q_l \quad (7)$$

Par ailleurs, le bilan entropique à l'interface se traduit par :

$$s_l - s_s = \frac{L}{T_m} \quad (8)$$

En combinant les équations (5) et (7), on obtient :

$$\frac{dS}{dt} = \int_{V_l} \frac{ds_l}{dt} dv + \int_{\sigma} \frac{L}{T_m} \dot{\sigma} d\sigma \quad (9)$$

En conséquence, l'interface ne contribue pas à la production d'entropie.

On considère le cas d'un mur plan d'épaisseur e et de température initiale T_m soumis à des variations de température ou de flux telles que $Ste < 1$ avec les nombres de Stefan, de Fourier et de Biot définis comme suit :

$$Ste = \frac{c(T_{max} - T_m)}{L} \quad Fo = \frac{\alpha t}{\delta^2} \quad Bi = \frac{h\delta}{\lambda} \quad (10)$$

où δ est une longueur caractéristique que l'on prendra égale à l'épaisseur e de l'échantillon.

Dans le cas de l'application d'un échelon de température correspondant à un écart $\Delta T = T_o - T_m$ (condition de Dirichlet), le gradient de température dans la phase liquide peut être estimé à l'aide du bilan à l'interface [3]. Pour $\sigma/e \ll 1$, on a :

$$\frac{dT}{dx} \simeq -\frac{\rho L \dot{\sigma}}{\lambda} \quad (11)$$

Or, l'entropie n'est produite que dans la phase liquide qui présente un gradient de température et d'après [4], le taux de production d'entropie $s_g(t)$ s'écrit :

$$s_g(t) \simeq \frac{(\rho L)^2}{\lambda T_m^2} \dot{\sigma}^2(t) \sigma(t) \quad (12)$$

La position σ est obtenue suite au bilan à l'interface :

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\lambda\Delta T}{\rho L} \cdot t} \quad \text{soit} \quad \sigma^* = \sqrt{2 \cdot Ste \cdot Fo} \quad (13)$$

L'entropie générée par unité de surface suit donc une loi de type $t^{1/2}$:

$$S_g = \int_0^t s_g(\tau) d\tau = \frac{\Delta T^{3/2}}{T_m^2} \sqrt{2\lambda\rho L \cdot t} \quad (14)$$

En adimensionnalisant l'entropie générée par l'entropie par unité de surface liée au changement d'état de tout l'échantillon $S_m = \frac{\rho L \delta}{T_m}$, on obtient :

$$S_g^* = \frac{\Delta T}{T_m} \sqrt{2Ste \cdot Fo} \quad (15)$$

Dans le cas d'un mur plan soumis à un flux convectif $q = h(T_o - T_m) = h\Delta T$ (condition de Neumann), le bilan à l'interface conduit à :

$$\lambda \frac{\Delta T}{\frac{1}{h} + \frac{\sigma}{\lambda}} = \rho L \dot{\sigma} \quad (16)$$

La position du front est alors [5] :

$$\sigma = \frac{\lambda}{h} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{2h^2 \Delta T}{\lambda \rho L} . t} \right) \quad (17)$$

soit

$$\sigma^* = \frac{1}{Bi} \left(-1 + \sqrt{1 + 2Bi^2 . Ste . Fo} \right) \quad (18)$$

Le taux de production d'entropie est alors :

$$s_g(t) \simeq \frac{h^2 \Delta T^2}{\lambda T_m^2} \frac{1}{1 + \frac{2h^2 \Delta T}{\lambda \rho L} . t} \quad (19)$$

On en déduit l'entropie générée au cours du temps t :

$$S_g \simeq \frac{\rho L \Delta T}{2T_m^2} \ln \left(1 + \frac{2h^2 \Delta T}{\lambda \rho L} . t \right) \quad \text{soit} \quad S_g^* \simeq \frac{\Delta T}{2T_m} \ln (1 + 2Bi^2 . Ste . Fo) \quad (20)$$

Pour $Bi^2 . Ste . Fo \ll 1$, l'entropie générée suit une loi linéaire en temps :

$$S_g \simeq \frac{\Delta T^2}{T_m^2} \frac{h^2}{\lambda} . t \quad \text{soit} \quad S_g^* \simeq \frac{\Delta T}{T_m} Bi^2 . Ste . Fo \quad (21)$$

Dans le cas d'un mur plan auquel est appliqué un échelon de flux q_o , le gradient de température est donné, en première approximation, par :

$$\frac{dT}{dx} \simeq -\frac{q_o}{\lambda} \quad (22)$$

et la position du front de fusion par :

$$\sigma \simeq \frac{q_o}{\rho L} . t \quad (23)$$

Le profil de température s'exprime alors simplement :

$$T \simeq T_m - \frac{q_o}{\lambda} (x - \sigma) \quad (24)$$

Ainsi, le taux de production d'entropie est alors obtenu à partir de la relation :

$$s_g(t) \simeq \frac{q_o^3 . t}{\rho L T_m \left(\lambda T_m + \frac{q_o^2 . t}{\rho L} \right)} \quad (25)$$

Après intégration, on obtient l'expression suivante :

$$S_g \simeq \frac{q_o}{T_m} \cdot t - \frac{\rho L \lambda}{q_o} \ln \left(1 + \frac{q_o^2 \cdot t}{\rho L \lambda T_m} \right) \quad (26)$$

que l'on peut adimensionnaliser avec $Bi = \frac{q_o \delta}{\lambda \Delta T}$:

$$S_g^* \simeq Bi \cdot Ste \cdot Fo - \frac{T_m}{\Delta T} \frac{1}{Bi} \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_m} Bi^2 \cdot Ste \cdot Fo \right) \quad (27)$$

Ainsi, pour un rapport $\frac{q_o^2 \cdot t}{\rho L \lambda T_m} < 1$, le terme logarithmique peut être approché par un développement limité au second ordre. L'entropie générée suit alors une loi en t^2 :

$$S_g \simeq \frac{q_o^3}{\rho L \lambda T_m^2} \cdot t^2 \quad \text{soit} \quad S_g^* \simeq \frac{\Delta T}{T_m} Bi^3 \cdot Ste^2 \cdot Fo^2 \quad (28)$$

Si $\frac{q_o^2 \cdot t}{\rho L \lambda T_m} \ll 1$, l'entropie générée suit une loi linéaire avec le temps :

$$S_g \simeq \frac{q_o}{T_m} \cdot t \quad \text{soit} \quad S_g^* \simeq Bi \cdot Ste \cdot Fo \quad (29)$$

Comme le montre la figure 1, la production d'entropie suit un comportement dépendant des conditions limites appliquées. Cela est plutôt sensible dans les premiers instants. Enfin,

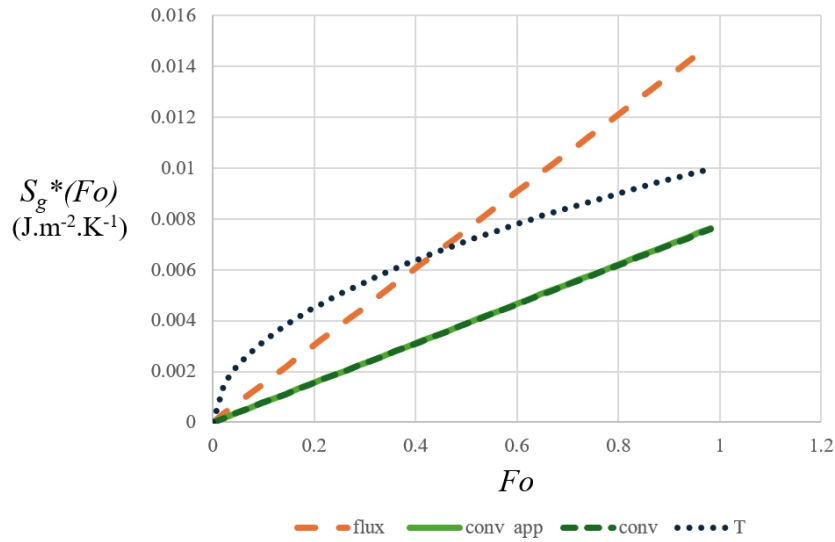


Figure 1 : Production d'entropie adimensionnée S_g^* en fonction du nombre de Fourier selon les conditions limites appliquées (flux imposé éq.(29), convection éq.(21) et éq.(20) et température imposée éq.(15))

l'efficacité exergetique du stockage durant la phase de charge est décrite par la relation suivante dans laquelle la production d'entropie apparaît explicitement [6] :

$$\eta = 1 - \frac{T_{env} S_g}{Ex_o} \quad (30)$$

3. Étude expérimentale

Un échantillon est placé entre deux fluxmètres qui mesurent aussi la température. L'échantillon est isolé latéralement par du polystyrène extrudé. La sollicitation thermique est assurée par une résistance chauffante que l'on soumet à un créneau par application d'une tension et d'un courant sur une durée définie. L'ensemble est inséré entre deux plaques en cuivre dans lesquelles circule de l'eau alimentée par un bain thermostaté. Ces plaques ont pour rôle d'imposer une température initiale. Il est ainsi possible de solliciter le matériau de deux façons différentes, l'application d'un créneau de flux pouvant se faire soit sur une seule face soit sur les deux faces. Après le créneau, les plaques permettent à l'échantillon de revenir à sa température initiale. La figure 2 représente le schéma expérimental. Ainsi, une mesure consiste à imposer une

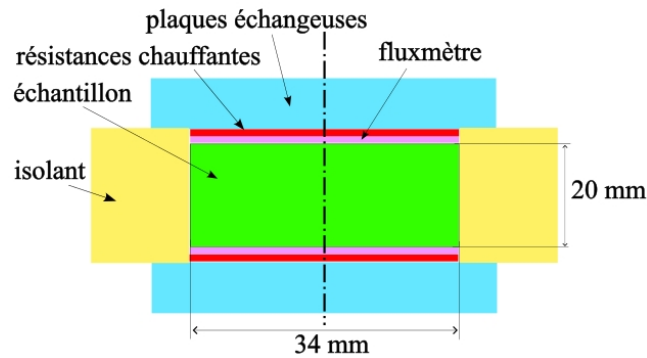


Figure 2 : Dispositif expérimental

température initiale à un échantillon à l'aide des deux plaques échangeuses en restant au plus près de T_m . À l'instant $t = 0$ et jusqu'au temps $t = t_0$, la résistance chauffante est alimentée (tension et courant constants). Les densités de flux et les températures à chaque face sont mesurées par les fluxmètres avec un pas de temps de 0,1 s. Le traitement des valeurs fournies par les fluxmètres repose sur le calcul du flux entropique $j = q/T$ et de son intégrale au cours du temps $J(t)$ et qui peut être déterminée à la paroi :

$$J_0(t) = \int_0^t \frac{q}{T} dt \quad (31)$$

Nous poursuivons l'étude précédente [1] en travaillant sur les mêmes échantillons. Il s'agit de matrices de graphite naturel expansé (GNE) recomprimé obtenues par compression uniaxiale de vermicules de GNE dans un moule. Ces matrices sont ensuite imprégnées de paraffine RT27 de la société Rubitherm et dont les propriétés sont consignées dans le tableau 1. Les échantillons

état	ρ kg.m ⁻³	c J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	λ W.m ⁻¹ .K ⁻¹
solide	870	2400	0,24
liquide	760	1800	0,15
autres	T_{pc} °C	L_{pc} kJ.kg ⁻¹	
	27	179	

Tableau 1 : Propriétés du matériau à changement de phase RT27

GNE+RT27 se présentent sous forme de cylindre de 34 mm de diamètre et 20 mm d'épaisseur

avec une fraction massique de 10 % de graphite et de 90 % de paraffine et possèdent une conductivité mesurée à $6,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

4. Résultats et interprétation

Plusieurs mesures ont été effectuées à l'aide du montage expérimental précédemment décrit en se plaçant à une température initiale légèrement inférieure à la température de changement d'état de la paraffine. Comme montré précédemment [1], le modèle est 1D. On se retrouve le plus proche possible des conditions correspondantes au problème de Stefan. Différents créneaux aussi bien en durée qu'en puissance d'alimentation des résistances chauffantes ont été appliqués. La figure 3 présente un exemple de sollicitation en termes d'écart de température $\Delta T = T - T_i$ et de densité de flux de chaleur q mesurés en fonction du temps.

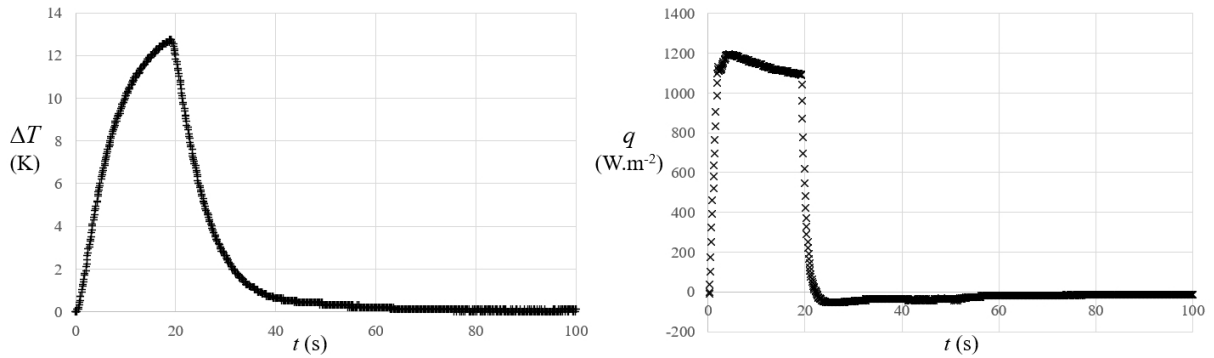


Figure 3 : Évolution au cours du temps de l'écart de température $\Delta T(t) = T(t) - T_i$ et de la densité de flux q mesurés en surface de l'échantillon soumis à un créneau de flux

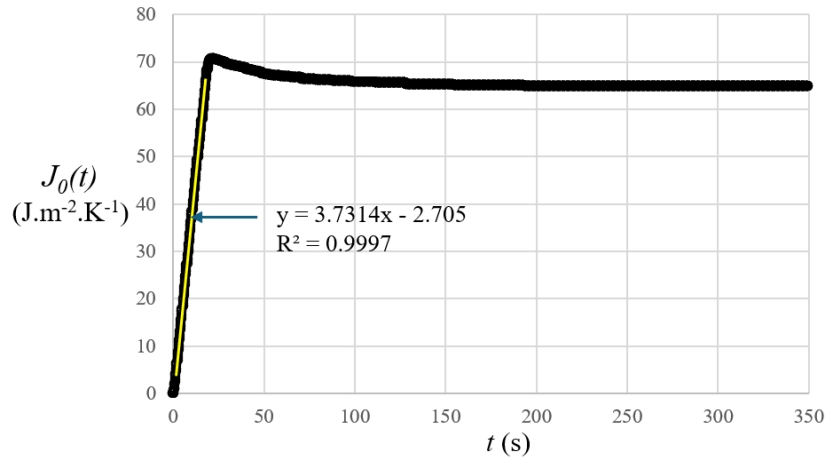


Figure 4 : Évolution au cours du temps de l'entropie surfacique $J_0(t)$.

La figure 4 montre l'évolution de $J_0(t)$ au cours du temps. $J_0(t)$ augmente de façon linéaire et atteint un maximum après la fin du créneau. Après un temps $t \sim 10.t_0$, $J_0(t)$ se rapproche de sa valeur asymptotique. Notons que la phase de montée peut être approchée par une fonction linéaire du temps. Nous avons identifié la pente pour plusieurs expériences (durée t_0 et densité de puissance appliquée q_0) (voir tableau 2).

On a pu ainsi remarquer que, pour $0 < t \leq t_0$, on a :

$$J_0(t) = \int_0^t \frac{q}{T} dt \simeq \frac{q_0}{T_m} t \simeq S_g(t) \quad (32)$$

Exp. n°	1	2	3	4	5	6
t_0 (s)	6.2	7.5	11	13	19.1	33.3
q_o (W.m ⁻²)	860	1620	910	1056	1089	998
$J_0(t_0)$ (J.m ⁻² .K ⁻¹)	17.7	40.4	32.8	44.8	67.4	109.2
pente	3.34	5.59	3.26	3.72	3.73	3.56
$S_g(t_0)$ (J.m ⁻² .K ⁻¹)	17.5	40.4	32.5	44.2	66.7	109.0
écart (%)	1.1	0.2	1.0	1.2	1.0	0.2

Tableau 2 : Résultats de mesures issues de 6 expérimentations et comparaison aux valeurs calculées de $S_g(t_0)$.

correspondant donc à la production d'entropie dans le cas du flux imposé. Du fait de la relativement forte conductivité ($6,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et des conditions de température, nous vérifions bien que $2Bi^2SteFo \ll 1$. Il est donc remarquable que, dans ce cas-là, la mesure en surface du flux de chaleur entrant permet d'accéder à la production d'entropie dans le volume causée par le gradient de température entre la paroi et le front de fusion. Ceci conduit directement à l'évaluation de l'efficacité exergétique du stockage durant la phase de charge. Il s'agira ensuite d'estimer la production d'entropie au cours de la phase de décharge pour pouvoir déterminer l'efficacité du stockage sur un cycle complet.

5. Conclusion

Les expressions de la production d'entropie lors de la charge ont été établies pour différents types de conditions limites (température imposée, flux imposé, convection). L'évolution au cours du temps de l'entropie générée peut prendre diverses formes selon la condition limite appliquée. Cette entropie générée est uniquement due au transfert de chaleur dans la partie passée à l'état liquide lors de la phase de charge. Elle peut être approchée par une loi linéaire en temps qui fait intervenir le flux imposé à la surface rapporté à la température de fusion sous conditions que $2Bi^2SteFo \ll 1$. Autrement dit, l'entropie générée dans le volume peut être déterminée à partir de la mesure du flux en paroi. Elle renseigne directement sur l'efficacité de la phase de charge et *in fine* du stockage. Nous poursuivrons l'étude pour d'autres conditions limites et dans le cas où $2Bi^2SteFo$ est proche de 1 voire supérieur à 1. Finalement, il s'agira de prendre en compte, non seulement la production d'entropie au sein du matériau au cours de l'ensemble du cycle mais aussi au niveau des autres composants tels que les échangeurs de chaleur. L'optimisation du système de stockage consistera à minimiser la contribution de chaque composant.

Références

- [1] R. Olivès, J.-M. Mancaux, Caractérisation de matériaux à changement de phase solide-liquide par bilan entropique, *Congrès Français de Thermique SFT*, Strasbourg, juin 2025.
- [2] A. Bejan, *Entropy Generation Minimization*, CRC Press, Boca Raton, NY, (1995)
- [3] A. D. Solomon, On modeling for moving boundary problems, *Proceedings of the workshop on solar energy storage*, Panjab University, Chandigarh, India, 1979.
- [4] Ch. Charach, I. L. Rubinstein, On entropy generation in phase-change conduction, *J. Appl. Phys.* 66 (9) (1989).
- [5] H. Hehling, L. F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM*, Ed. Springer, (2008)
- [6] I. Dincer, M.A. Rosen, *Thermal energy storage : Systems and applications*, Ed. Wiley, (2002)