

Caractérisation de matériaux de stockage thermique par bilan entropique : analyse des irréversibilités

Régis OLIVÈS*, Pierre NEVEU, Reine MAZA, Jean-Marie MANCAUX, Xavier PY

Université de Perpignan VD - PROMES-CNRS
Rambla de la thermodynamique, Tecnosud - 66100 Perpignan
*(auteur correspondant : olives@univ-perp.fr)

Résumé - L'exploitation de matériaux dans des modules de stockage thermique nécessite leur caractérisation en régime dynamique. Les quantités d'énergie effectivement stockées et destockées durant les phases de charge et de décharge sont directement liées non seulement à la capacité thermique du matériau mais aussi aux puissances et donc aux propriétés de transfert. Nous mettons en œuvre une méthode d'évaluation des échanges d'énergie et d'entropie par traitement des températures superficielles et des flux de chaleur [1, 2]. Cette méthode d'abord appliquée à des matériaux homogènes est étendue aux matériaux multicouches. L'objectif est de caractériser les matériaux en termes d'efficacité et d'optimiser le stockage thermique à l'aide de l'analyse des irréversibilités.

Nomenclature

A	aire, m^2	$\Delta_i S$	variation d'entropie interne, J.K^{-1}
C	capacité thermique volumique, $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$	ϕ	flux, W
c_p	capacité thermique massique, $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	φ	densité de flux, W.m^{-2}
e	épaisseur, m	λ	conductivité thermique, $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
J	flux d'entropie, W.K^{-1}	ρ	masse volumique, kg.m^{-3}
m	masse, kg		
Q	quantité de chaleur, J	<i>Indices et exposants</i>	
R	résistance thermique, K.W^{-1}	a	apparente
S	entropie, J.K^{-1}	e	extérieur
T	température, K	fin	final
u	énergie interne, J	ini	initial
V	volume, m^3	i	interne
Z	impédance thermique, K.W^{-1}	rp	régime permanent
		s	stockage
		t	transfert
<i>Symboles grecs</i>			
$\Delta_e S$	variation d'entropie échangée, J.K^{-1}		

1. Introduction

L'exploitation de matériaux dans des modules de stockage thermique nécessite leur caractérisation en régime dynamique. Les quantités d'énergie effectivement stockées et destockées durant les phases de charge et de décharge sont directement liées non seulement à la capacité thermique du matériau mais aussi aux puissances et donc aux propriétés de transfert. *A priori*, un stockage thermique efficace repose sur une forte effusivité thermique, propriété caractéristique qui intervient essentiellement dans les premiers instants d'une sollicitation thermique. Néanmoins, la résistance au transfert dépend du type de sollicitation. Nous mettons en œuvre une méthode d'évaluation des échanges d'énergie et d'entropie par traitement des températures superficielles et des flux de chaleur [1, 2]. Cette méthode d'abord appliquée à des matériaux homogènes est étendue aux matériaux hétérogènes. L'objectif est de caractériser les matériaux

en termes d'efficacité et d'optimiser le stockage thermique en se basant sur l'analyse des irréversibilités au cours des phases de stockage/déstockage.

2. Échange d'entropie, production interne et transfert par conduction

Dans le cas d'un matériau soumis uniquement à des échanges de chaleur, l'échange d'entropie peut être déterminé à partir du moment où l'on contrôle et mesure le flux et la température en paroi. On peut ainsi évaluer la dissipation lors d'un cycle. Reste à relier cette dissipation aux propriétés de transfert effectives. Une première approche a été proposée par Duthoit et al. [1] en introduisant une résistance thermique effective en régime transitoire. On introduit ainsi la notion d'impédance thermique issue du bilan d'entropie. Cette impédance dépend de la sollicitation thermique appliquée au matériau en plus de ses propriétés de transfert (conductivité) et de stockage (capacité thermique). Nous allons baser notre réflexion sur l'analyse des irréversibilités [3] et donc sur les échanges et la production d'entropie pour déterminer, en particulier, cette impédance thermique.

Les variables habituellement utilisées pour représenter l'état d'un système sont les valeurs locales de la température et de la densité de flux. Dans les cas considérés ici, nous supposons négligeables les effets de dilatation. Ainsi, l'évolution temporelle de la température est décrite par la relation de conservation :

$$\rho \frac{du}{dt} = C \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(-\varphi) \quad (1)$$

Pour l'ensemble du système, nous avons :

$$\int_V C \frac{\partial T}{\partial t} dv = \int_S -\varphi \cdot \mathbf{n} ds \quad (2)$$

\mathbf{n} étant la normale à la surface orientée vers l'extérieur.

Soit \bar{T} la température moyenne, on peut exprimer la variation de la température moyenne en fonction des flux thermiques superficiels. Considérons un système de type mur plan qui échange de la chaleur à travers deux surfaces A_1 et A_2 parallèles tel que :

$$\phi_1 = \int_{A_1} \varphi dA \quad \phi_2 = \int_{A_2} \varphi dA \quad (3)$$

$$m \cdot c_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = \phi_1 - \phi_2 = \Delta \phi \quad (4)$$

La combinaison linéaire $\Delta \phi$ des flux de chaleur constitue une fonction d'état et représente la quantité de chaleur accumulée. Son intégration dans le temps conduit au bilan des échanges d'énergie avec l'extérieur. Il est possible de déterminer la dissipation interne à partir de l'expression des échanges d'entropie avec l'extérieur lorsque le système suit une transformation cyclique. En effet, sur un cycle, $\Delta S = 0$ et ainsi :

$$\Delta_e S + \Delta_i S = 0 \quad (5)$$

Autrement dit, connaissant les températures superficielles et les flux échangés avec l'extérieur, on accède à la production d'entropie liée aux irréversibilités internes. Les échanges d'entropie avec l'extérieur sont décrits par la relation suivante :

$$J_e = \frac{\phi_1}{T_1} - \frac{\phi_2}{T_2} \quad (6)$$

Posons :

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2, \quad \Sigma\phi = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2), \quad \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad \Sigma\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) \quad (7)$$

La définition de ces quatre fonctions d'état conduit à l'expression suivante :

$$J_e = \Delta\phi \cdot \Sigma\left(\frac{1}{T}\right) - \Sigma\phi \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = J_s + J_t \quad (8)$$

avec J_s correspondant au processus de stockage et J_t au processus de transfert. La variation d'entropie échangée entre les temps t_i et t_f est donc :

$$\Delta_e S = \int_{t_i}^{t_f} J_e dt \quad (9)$$

Ainsi, sur un cycle :

$$\Delta_i S = -\Delta_e S = -\oint J_e dt \quad (10)$$

La production d'entropie interne pourra donc s'exprimer en fonction de deux termes, le premier représentatif du stockage et le second du transfert.

On peut alors définir le nombre adimensionnel décrivant l'importance du flux d'entropie lié au stockage J_s par rapport au flux d'entropie total $J_s + J_t$:

$$N_{st} = \frac{J_s}{J_s + J_t} \quad (11)$$

Le mode de stockage pur est donc caractérisé par $N_{st} = 1$ alors que le mode de transfert pur par $N_{st} = 0$.

3. Montage expérimental

Le montage expérimental consiste à placer un matériau sous la forme d'une plaque entre deux fluxmètres intégrant chacun un thermocouple. L'ensemble est soumis à des variations de températures et/ou de flux à l'aide de plaques échangeuses en cuivre de section carrée de 55 mm de côté et alimentées chacune par un bain thermostaté. Les fluxmètres de type tangentiel mesurent le flux et la température aux deux surfaces de l'échantillon. Les échantillons de forme parallélépipédique sont de section carrée de 40 mm de côté. Ce choix de dimension permet des températures et des flux homogènes en surface. Compte tenu du type de sollicitation thermique, les résistances thermiques de contact entre les fluxmètres et les échantillons sont considérées comme négligeables. De même, nous ne tenons pas compte de l'inertie des fluxmètres dont le temps de réponse est très inférieur aux sollicitations thermiques.

Nous avons pu ainsi mesurer la production d'entropie interne de différents matériaux, homogènes et hétérogènes, sous différentes sollicitations thermiques. Le processus de stockage est réalisé à partir d'une élévation identique de la température de chaque côté de la plaque (configuration *A*). La mise en œuvre du processus de transfert de chaleur consiste à imposer une variation identique du flux à la paroi. Ce type de sollicitation n'a pas été traité dans cette étude. Une élévation puis une baisse de la température d'un côté tout en maintenant l'autre constant est un processus combiné de transfert et de stockage (configurations *B* et *C*).

En se basant sur un cycle, la production d'entropie liée aux irréversibilités correspond à l'échange d'entropie du système avec l'environnement. La mesure de la production d'entropie

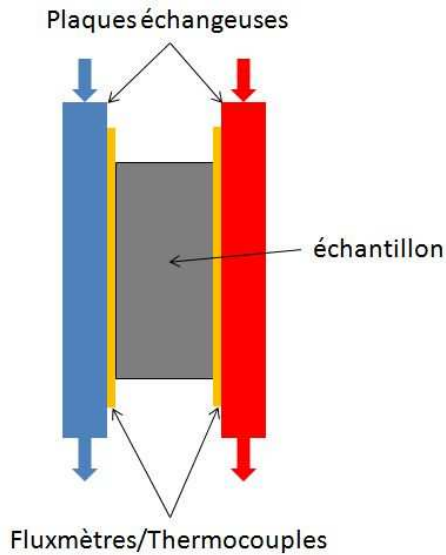


Figure 1 Schéma du montage expérimental.

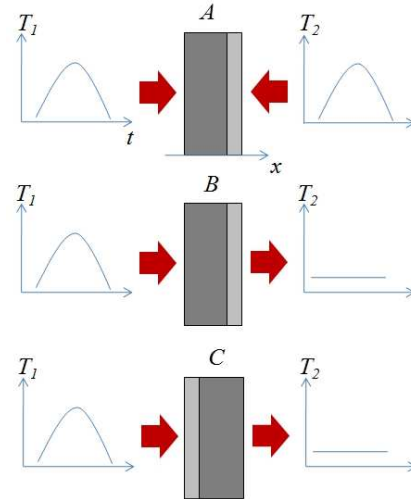


Figure 2 Configurations et sollicitations en températures.

interne est ainsi rendue possible. Nous ne présentons ici que les mesures réalisées sur une plaque d'ardoise (constituant le matériau de stockage) à laquelle une plaque d'aluminium est associée pour former un bicouche. Les propriétés thermophysiques des matériaux utilisés sont consignés dans le tableau 1.

	ρ kg.m ⁻³	c_p J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	λ W.m ⁻¹ .K ⁻¹	épaisseur mm
Ardoise	2400	880	1,2	12,7
Aluminium	2700	890	204	5

Tableau 1 Propriétés de l'ardoise et de l'aluminium

4. Résultats et discussion

Dans un premier temps, des mesures de la résistance thermique et de la capacité calorifique sont effectuées. Le matériau est soumis à un écart de température de l'ordre de 10°C. Les températures en paroi de l'échantillon sont imposées par les plaques échangeuses, induisant un transfert de chaleur. Les grandeurs généralisées $\Sigma\phi$ et $\Delta T = T_1 - T_2$ caractérisent le transfert et conduisent ainsi à la résistance thermique :

$$\frac{\Sigma\phi}{\Delta T} = \frac{1}{R} \quad (12)$$

Cette mesure peut être réalisée même sans attendre le régime permanent puisque la réponse indicielle de la moyenne des flux $\Sigma\phi$ s'avère quasi-stationnaire.

La mesure de la capacité calorifique est basée sur le même principe, seules les sollicitations thermiques changent. L'ensemble échantillon/fluxmètres est placé dans un régime stabilisé en température. Les températures superficielles varient en modifiant les consignes des bains thermostatés. Ainsi, l'ensemble évolue vers un nouvel état d'équilibre. L'échantillon passe d'une température moyenne T_i à t_i , à une autre température T_f à t_f . Entre ces deux instants, l'échan-

tillon stocke la quantité de chaleur :

$$Q = \int_{t_{ini}}^{t_{fin}} \Delta\phi dt \quad (13)$$

d'où

$$C = \rho \cdot c_p = \frac{Q}{V \cdot (T_{fin} - T_{ini})} \quad (14)$$

Chaque échantillon testé est soumis à ces deux types de mesures avec différentes valeurs de température et de flux. On obtient des valeurs du tableau 1 avec un écart relatif maximum de 8%.

Dans un second temps, la mesure est réalisée selon un cycle thermodynamique. On retrouve le même type de sollicitations mais les consignes des bains sont ensuite remises aux valeurs initiales. Duthoit et al. [1] ont défini une résistance thermique apparente que nous assimilons à une impédance thermique :

$$R_a = Z = \frac{1}{J_t} \int_{t_{ini}}^t \Delta \left(\frac{1}{T} \right) dt \quad (15)$$

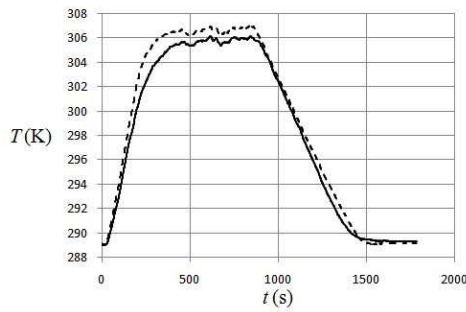


Figure 3 Évolution des températures lors d'un cycle de type stockage pur (config. A)

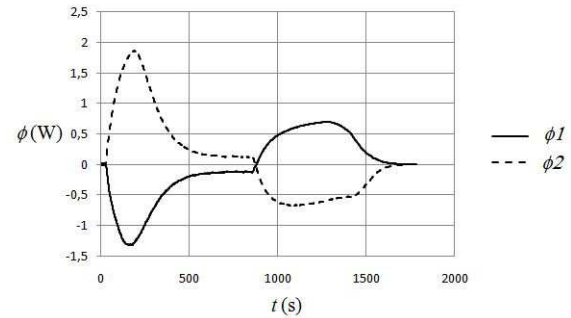


Figure 4 Évolution des flux lors d'un cycle de type stockage pur (config. A)

Ainsi, sont observées les réponses aux différentes sollicitations qui peuvent relever d'un stockage pur ou d'une évolution combinée stockage/transfert. Les figures 3 et 4 montrent les évolutions de températures et de flux aux parois d'un échantillon lors d'un cycle de stockage. Comme l'échantillon se présente sous forme d'un bicouche, les flux ne présentent pas les mêmes valeurs. Le comportement du matériau n'est pas totalement symétrique. Dans le cas d'un transfert de chaleur à température moyenne variable (config. B ou C), la mesure conduit à la détermination de l'impédance thermique Z par bilan entropique. Il s'agit de retrouver les résultats de Duthoit et al. [1] sur un dispositif similaire mais de dimensions plus petites. On observe, en outre, le comportement de matériaux multi-couches.

Nous avons mesuré la production d'entropie interne lors d'un cycle dans le cas d'un bicouche ardoise/aluminium. La figure 5 compare l'entropie échangée et au final la production d'entropie interne selon la configuration du bicouche. La variation de température est soit réalisée côté ardoise (configuration B), soit côté aluminium (configuration C), l'autre côté restant quasiment à la température initiale. On remarque bien évidemment un comportement thermique différent [4]. Cela se traduit par une impédance thermique qui augmente au cours du temps pour atteindre, en fin de cycle, une valeur identique à la résistance en régime permanent R_{rp} déterminée auparavant à partir de la relation (12). Dans le cas ardoise-aluminium, l'impédance atteint

plus rapidement cette résistance R_{rp} . Ainsi, l'impédance s'avère, dans les premiers instants, supérieure dans le cas de l'ardoise sollicitée en premier : le gradient de température est accentué au début du cycle du fait du matériau moins conducteur (ardoise), le matériau plus conducteur (aluminium) n'intervenant que plus tard dans le cycle avec un gradient encore inférieur. La mise en évidence de cette impédance est donc rendu possible par le bilan entropique.

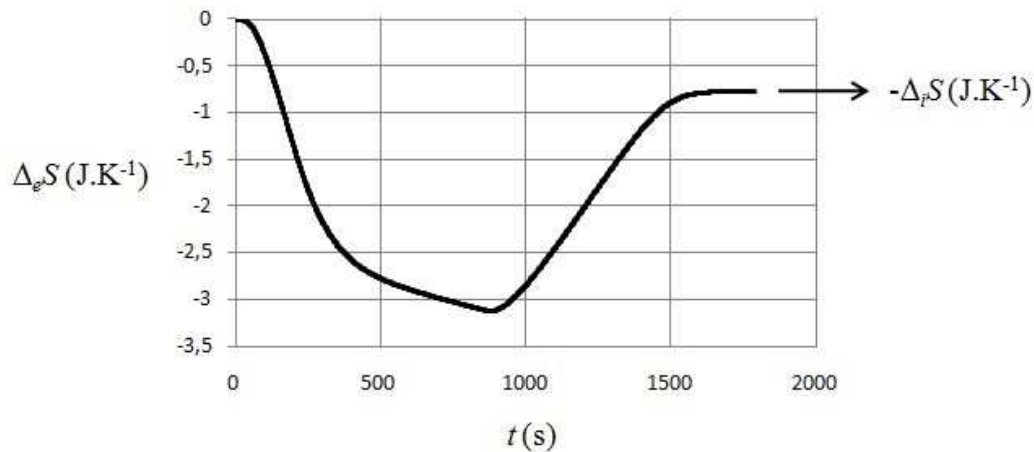


Figure 5 Entropie échangée au cours d'un cycle de type transfert à température moyenne variable et variation d'entropie interne

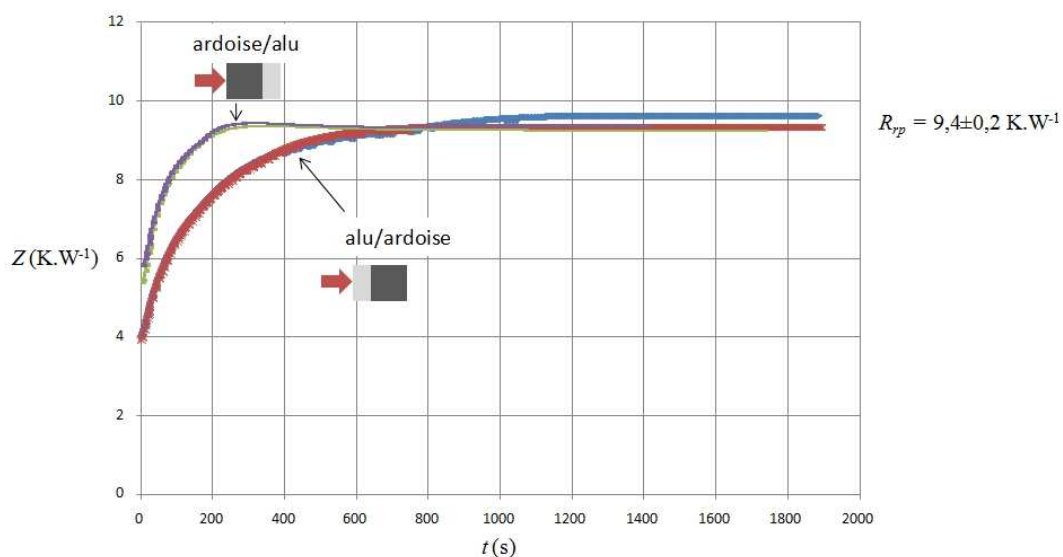


Figure 6 Impédances thermiques issues du bilan entropique pour le bicouche ardoise/aluminium

Dans le cas du cycle de stockage/déstockage, plusieurs possibilités peuvent être envisagées. Le cycle peut comporter trois phases : une phase de charge, une phase de maintien puis une phase de décharge pour retrouver la température initiale. Il peut aussi comporter juste les phases de charge et de décharge sans la phase de maintien.

La figure 7 présente l'évolution des températures lors de deux séries de mesures. La courbe expérimentale (1) est relative à un cycle complet. Ce n'est qu'à la suite d'une phase de maintien en température qu'une phase de décharge est imposée aux parois de l'échantillon. Dans les

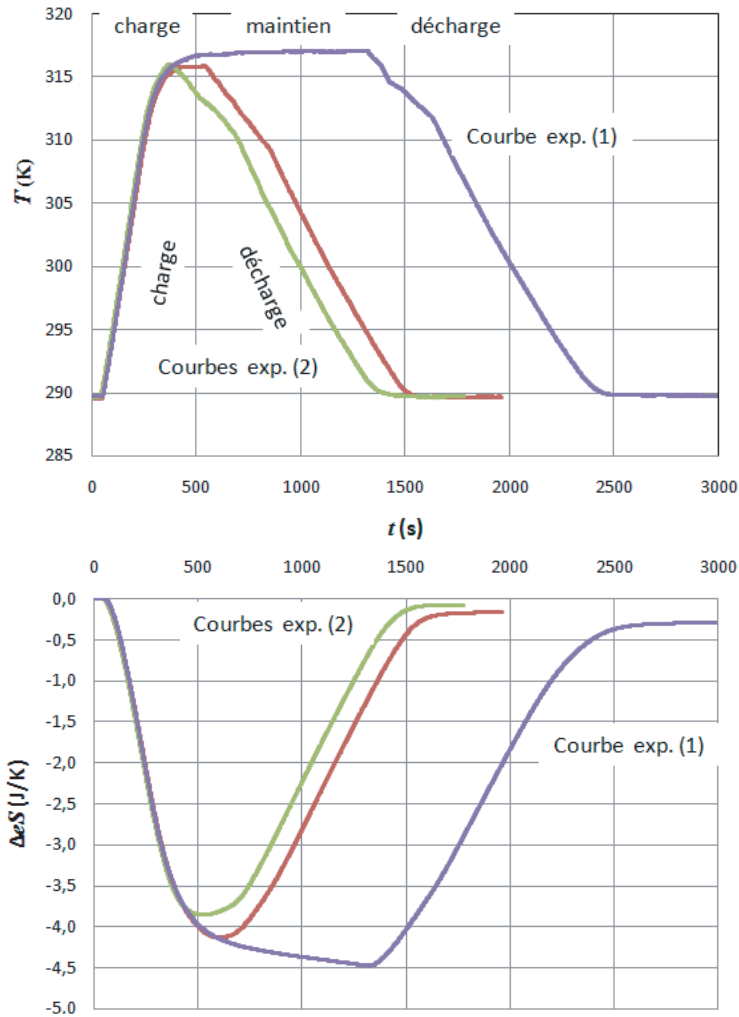


Figure 7 Évolution des températures et variations d'entropie échangée lors de deux séries de mesures pour deux types de cycle : courbes expérimentales correspondant à un cycle avec charge et décharge, avec maintien (1) et sans maintien (2)

séries de mesures relatives aux courbes (2), la phase de maintien est supprimée. Ainsi, la décharge démarre alors que tout le matériau n'a pas complètement atteint la température imposée en paroi. Le stockage est donc incomplet. Les variations d'entropie échangée correspondantes sont aussi présentées permettant d'observer les différentes phases et donc au final les variations d'entropie interne. La variation d'entropie échangée lors de la phase de décharge suit une tendance identique quelque soit le cycle. Le maintien n'induit pas d'impact sur l'évolution en fin de cycle, seule la valeur finale est modifiée. La production d'entropie interne obtenue à partir de la variation de l'entropie échangée est bien évidemment plus importante lors d'un cycle complet.

Dans le cas d'un transfert de chaleur à température moyenne variable, l'échange d'entropie est majoritairement dû au processus de stockage comme le montre la figure 8. On remarque alors que $N_{st} \approx 1$. En effet, les valeurs de J_s sont bien supérieures à celles de J_t sur l'ensemble du cycle, d'où un tracé calé sur l'axe des abscisses. Le cycle est aussi présenté sur une échelle inégale en abscisse et en ordonnée décrivant une évolution relativement complexe due aux deux matériaux de propriétés différentes.

Cette analyse doit être poursuivie afin d'en déduire, par exemple, les épaisseurs de matériaux

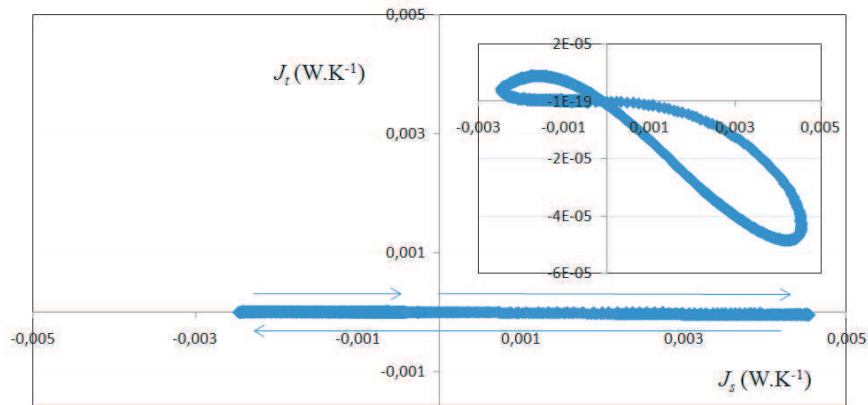


Figure 8 Représentation graphique d'un cycle thermique dans un diagramme de flux d'entropie (J_t , J_s) : cas d'une variation de température de 22 K sur une seule paroi (config. C)

réellement effectives pour le stockage lors de cyclages thermiques ou encore l'influence sur le stockage des résistances de contact entre les matériaux. L'objectif est de proposer des critères de dimensionnement d'un stockage thermique optimum à partir de caractérisations expérimentales relativement simples de matériaux.

5. Conclusion

Une méthode d'évaluation des échanges d'énergie et d'entropie par traitement des températures superficielles et des flux de chaleur a été développée essentiellement de façon expérimentale sur des matériaux hétérogènes. Elle repose sur le travail de Duthoit et al. [1]. Seuls quelques résultats sur un bicouche constitué de matériaux de conductivité différente (ardoise et aluminium) sont présentés. Il s'agit d'une première analyse des irréversibilités basée sur le fait qu'un cycle permet, à partir des mesures de flux et de températures en paroi, d'obtenir la production d'entropie interne. Les résultats obtenus confirment la possibilité d'identifier une impédance thermique issue d'un bilan entropique. Cette impédance met en exergue la différence de comportement d'un bicouche lors d'une phase de transfert pur selon la configuration des couches. L'analyse des résultats obtenus sur un cycle de charge/décharge montre une production d'entropie dépendante de la variation de température imposée, du temps du cyclage et de la configuration des différents matériaux. Cette analyse doit être approfondie afin d'en retirer des critères de dimensionnement d'un stockage thermique impliquant des matériaux hétérogènes.

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) 1199-1207.
- [2] F. Strub, J. Castaing-Lasvignottes, M. Strub, M. Pons, F. Monchoux, Second law analysis of periodic heat conduction through a wall, *Int. J. Thermal Science*, 44 (2005) 1154-1160.
- [3] C. Bartoli, Analysis of thermal irreversibilities in a homogeneous and isotropic solid, *Int. J. Thermal Science*, 44 (2005) 685-693.
- [4] M. Beihaqi, S. Belattar, M. Benmadda, Thermal behavior identification of a composite wall by application of energy and entropy balances, *Phys. Chem. News*, 2 (2001) 45-48.