

**APPEL À PROJETS de thèse 2025**  
**Excellence sous toutes ses formes « PIA E-SENSE »**

**Titre du projet : Caractérisation de matériaux de stockage thermique par la thermodynamique des processus irréversibles**

Axe de E-SENSE : Sciences du stockage

## 1 Description du sujet

L'intérêt du stockage thermique est également un enjeu en ce qui concerne l'équilibrage des réseaux électriques, l'évitement des pics de consommation, la récupération de l'énergie fatale ou le stockage de l'énergie électrique sous forme de chaleur plutôt que de la vendre à prix négatif. Les applications de stockage thermique sont nombreuses dans l'industrie et dans le domaine du bâtiment. Le stockage thermique latent permet, à volume équivalent, de stocker plus d'énergie qu'un stockage thermique sensible. Les études menées sur des matériaux à changement de phase (MCP) et leurs applications ont été très nombreuses durant ces deux dernières décennies. Bien que le stockage latent semble très prometteur, des phénomènes physiques tels que la surfusion, le vieillissement (dégradation au fur et à mesure des cycles de charge/décharge) des MCP, les comportements thermiques différents en fusion et en solidification, des conductivités thermiques plutôt faibles, augmentent la difficulté de dimensionner des systèmes de stockage latent. Les complexités scientifiques d'ordre de la caractérisation des propriétés thermophysiques des MCP et du développement de modèles numériques fiables capables de représenter leur comportement thermique en mode dynamique limitent leur développement. Ces deux aspects sont essentiels au dimensionnement des systèmes de stockage latent à grande échelle, leur optimisation et l'évaluation de leur efficacité énergétique. Ils restent à l'heure actuelle un défi scientifique. Pour caractériser les propriétés thermophysiques des MCP et l'efficacité des stockages thermiques latents, nous proposons une nouvelle approche basée sur l'entropie définissant l'état d'un système thermodynamique.

La thermodynamique des processus irréversibles permet d'analyser les transformations qui ont lieu dans les systèmes énergétiques. Elle est basée sur la notion d'entropie qui est une propriété physique qui caractérise l'état d'un système. L'analyse repose donc sur le second principe de la thermodynamique qui traduit l'évolution d'un système par sa variation d'entropie. Lors d'une transformation, la variation d'entropie est la somme de deux termes : un premier terme lié aux échanges avec l'extérieur (entropie d'échange) et un deuxième traduisant les modifications internes du système (production d'entropie). L'entropie d'échange est définie comme étant la quantité  $Q$  de chaleur divisée par la température  $T$  à laquelle se fait l'échange. La production d'entropie caractérise les irréversibilités et donc la dissipation d'énergie qui apparaît lors de la transformation. Ainsi, tout gradient de température, de pression, de masse... donne lieu à une irréversibilité, et se traduit par une augmentation de l'entropie totale. Chaque processus irréversible est caractérisé par une production d'entropie nécessairement positive. Un

stockage thermique subit des sollicitations thermiques dynamiques répétées lors des charges et décharges au cours du temps. 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. L'étude du bilan entropique semble plus intéressante car elle renseigne sur les irréversibilités du système [4]. L'association des deux premiers principes de la thermodynamique conduit à l'introduction de la notion d'exergie. L'exergie permet d'évaluer la qualité des transformations réalisées dans les processus réels de stockage et déstockage, par rapport aux évolutions idéales réversibles. L'analyse exergétique conduit à la définition d'un rendement exergétique de stockage. Partant de ce constat, la résolution de l'équation de bilan entropique peut conduire à l'identification de propriétés thermophysiques du matériau. L'étude des irréversibilités et de la production d'entropie lors du transfert par conduction permet de déterminer par exemple l'effusivité  $b = \sqrt{\lambda \rho C}$  d'un matériau ou sa diffusivité  $\alpha = \lambda / (\rho C)$ ;  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau,  $\rho$  sa masse volumique et  $C$  sa capacité calorifique.

Récemment, OLIVÈS et MANCAUX [2] ont appliqué ce formalisme (créneau de flux) à des matériaux de type Macor (céramique technique), du PVC, du bois ou du polystyrène extrudé avec une précision de l'ordre de 10 % quant à l'estimation de leur effusivité. Une autre application a été testée [3], celle d'une matrice graphite expansé (GNE) imprégnée d'une paraffine (RT27). Les résultats de l'estimation de l'effusivité et de la conductivité thermique du matériau composite ont montré des disparités entre les différentes séries d'essai expliquées par la fusion de la paraffine qui a modifié la résistance de contact entre le capteur fluxmétrique et le matériau. Cette méthode nécessite donc d'être approfondie pour la caractérisation des MCP.

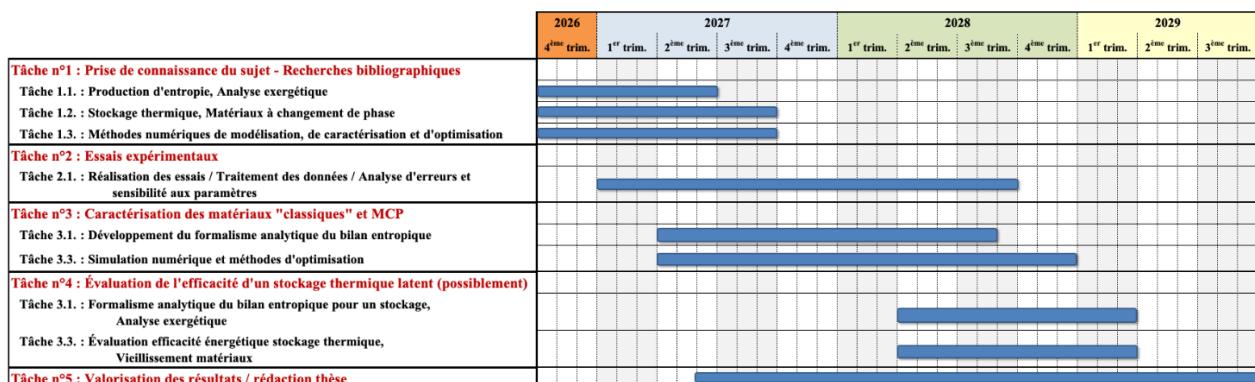
L'objectif du travail de thèse est ainsi d'exploiter et de développer cette nouvelle méthode basée sur l'étude du bilan entropique afin de caractériser les propriétés thermophysiques des matériaux. Les formalismes mathématiques sont pour le moment établis pour des créneaux théoriques de flux ou de température et en considérant le milieu comme étant semi-infini. Ces créneaux de flux et de température ne sont pas réalisables expérimentalement. L'hypothèse de milieu semi-infini doit être vérifiée et limite les conditions de réalisations des tests (durée du créneau et amplitude de la sollicitation). La différence entre l'expérience et la théorie basée sur les hypothèses de créneau parfait et de milieu semi-infini peut ainsi conduire à des erreurs d'estimation des propriétés thermophysiques qu'il convient d'étudier et d'évaluer. Pour ce faire, des campagnes d'expérimentations et de calculs (analytiques ou numériques) seront menés sur différents matériaux "classiques" (stockage sensible) plus ou moins conducteurs ou effusifs. Les résultats pourront aussi être comparées aux résultats issus de méthodes plus classiques couramment usitées au sein du LGCgE (banc fluxmétrique couplé à des méthodes inverses) [1, 6, 5] et du laboratoire PROMES.

Dans un deuxième temps, il s'agira d'utiliser cette approche entropique afin de caractériser les propriétés thermophysiques des matériaux à changement de phase (MCP) (stockage latent). Les propriétés thermophysiques pour ces matériaux sont plus nombreuses à identifier (conductivités thermiques ( $\lambda$ ) et capacités calorifiques ( $C$ ) à l'état solide et liquide, la chaleur latente de changement d'état solide/liquide et les températures de solidus et liquidus). La prise en compte du changement de phase se traduit dans le bilan énergétique par l'ajout d'un terme source dépendant de la position de l'interface solide/liquide. L'écriture du bilan entropique est aussi fondamentalement impactée. Tout ceci complique évidemment le formalisme mathématique et oblige à faire appel à de nouvelles méthodes de résolution. Le LAMFA sera donc un appui important sur cet aspect et pourra apporter une expertise précieuse, non seulement sur

la formulation mathématique du problème la plus adaptée mais aussi sur la sélection des méthodes de résolution les plus pertinentes.

Dans un troisième temps, il est envisagé d'étudier le bilan entropique et le rendement exergétique du stockage afin d'évaluer l'efficacité d'un stockage thermique au cours des cycles de charge et de décharge. L'analyse reposera sur l'estimation de la production d'entropie due à la dissipation de l'énergie au cours des transformations qui ont lieu au sein du système. En effet, au cours du cyclage, des dégradations physiques et/ou chimiques peuvent apparaître conduisant au vieillissement du système. Celui-ci se traduit donc par l'évolution de l'entropie générée au cours des cycles. Le vieillissement des MCP (perte des capacités de stockage par la diminution de la chaleur latente) est un paramètre de première importance dans le développement des systèmes de stockages latents. Son estimation par des méthodes éprouvées et efficaces restent à développer.

Pour tous les points envisagés dans ce travail de thèse, les laboratoires LGCgE et PROMES disposent des matériaux et moyens expérimentaux nécessaires. Les crédits de fonctionnement liés à ce contrat doctoral seront donc dédiés à l'achat de petit matériel pour les expérimentations, aux frais de déplacements ou de missions. Le planning prévu pour le travail de thèse est le suivant :



## 2 Encadrants et équipes de rattachement

Laurent ZALEWSKI laurent.zalewski@univ-artois.fr; Professeur à l'Université d'Artois, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE), Directeur Faculté des Sciences Appliquées, Béthune, Équipe ER 5 – Efficacité énergétique et habitat dans son environnement urbain, resp. thématique Stockage de l'énergie

Paul VIGNEAUX paul.vigneaux@math.cnrs.fr; Laboratoire Amiénois de Mathématique Fondamentale et Appliquée (LAMFA) (UMR CNRS 7352); Professeur à l'Université de Picardie Jules Verne, Responsable équipe : A3 (analyse appliquée)

Régis OLIVÈS olives@univ-perp.fr; Laboratoire PROcédures Matériaux et Energie Solaire - PROMES – CNRS, Professeur des Universités, Directeur de l'école d'ingénieurs Sup'EnR, Perpignan, Équipe Stockage et Chimie Solaire (SCS)

LGCgE : <https://www.lgcge.fr/recherches/equipes-de-recherche/er5>

LAMFA : <https://www.lamfa.u-picardie.fr/A3>

PROMES : <https://www.promes.cnrs.fr/recherche/thematiques/stockage-et-chimie-solaire-scs>

## Références

- [1] Yassine Cherif, Laurent Zalewski, Emilio Sassine, and Dominic Groulx. Use of the inverse method to determine the thermal properties of liquid n-octadecane accounting for natural convection effect. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 231 :125864, October 2024.
- [2] Régis Olivès and Jean-Marie Mancaux. Caractérisation de matériaux de stockage thermique par bilan entropique : analyse des irréversibilités et mesure des propriétés. *Actes de la Société Française de Thermique*, 2024.
- [3] Régis Olivès and Jean-Marie Mancaux. Caractérisation de matériaux à changement de phase solide-liquide par bilan entropique. *Actes de la Société Française de Thermique*, 2025.
- [4] Ilya Prigogine. *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*. J. Gabay, reproduction en fac-similé de l'édition de Dunod (Paris) 1968 édition, 1996.
- [5] Maxime Thonon, Gilles Fraisse, Laurent Zalewski, and Mickael Pailha. Towards a better analytical modelling of the thermodynamic behaviour of phase change materials. *Journal of Energy Storage*, 32 :101826, December 2020.
- [6] Maxime Thonon, Laurent Zalewski, Stéphane Gibout, Erwin Franquet, Gilles Fraisse, and Mickael Pailha. Experimental Comparison of Three Characterization Methods for Two Phase Change Materials Suitable for Domestic Hot Water Storage. *Applied Sciences*, 11(21) :10229, November 2021.