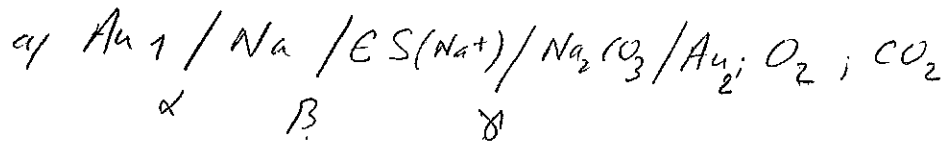


Capteur à CO_2 (type Y)

⇒ Voir slide du cours pour le schéma

A. a. Champ électrochimique mis en oeuvre :

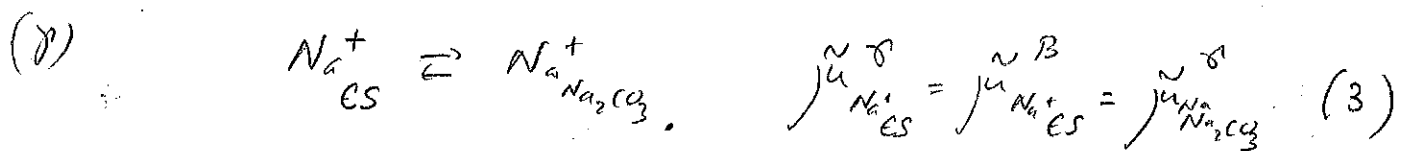
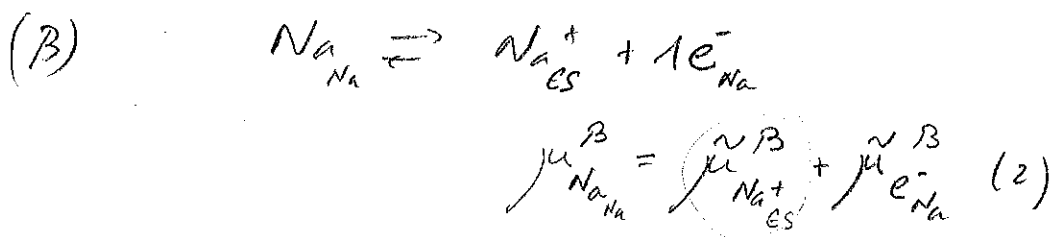


Couche de Na ép = 1 µm
S = 0,4 cm²

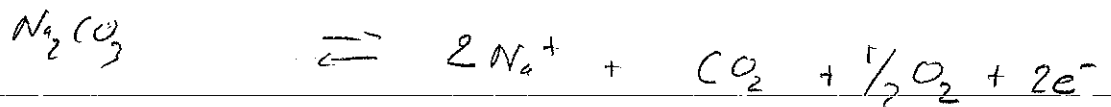
Couche de Na_2CO_3 : poreuse, donc permet l'échange gazeux.

b/ A chaque interface, les $\Rightarrow$ à considérer sont les suivants.

$$(*) \quad e_{\text{Au1}}^- \rightleftharpoons e_{\text{Na}}^- \quad (1) \quad \tilde{j}_{e_{\text{Au1}}^-}^{\alpha} = \tilde{j}_{e_{\text{Au1}}^-}^{\beta} = j_{e_{\text{Au1}}^-}^{\alpha} - F\phi_{\text{Au1}} = j_{e_{\text{Na}}^-}^{\alpha} = j_{e_{\text{Na}}^-}^{\beta}$$



et aussi



$$2\tilde{j}_{\text{Na}_{\text{ES}}^+}^{\beta} + j_{\text{CO}_2}^{\alpha} + \frac{1}{2}j_{\text{O}_2}^{\alpha} + 2\tilde{j}_{e_{\text{Au2}}^-}^{\beta} - j_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\alpha} = 0 \quad (4)$$

$$\Rightarrow 2j_{\text{Na}_{\text{ES}}^+}^{\beta} + j_{\text{CO}_2}^{\alpha} + \frac{1}{2}j_{\text{O}_2}^{\alpha} + 2j_{e_{\text{Au2}}^-}^{\beta} - 2F\phi_{\text{Au2}} = j_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\alpha} \quad (4')$$

$\Rightarrow$ il faut faire apparaître ϕ_{Au1} dans cette expression :

C'est possible car

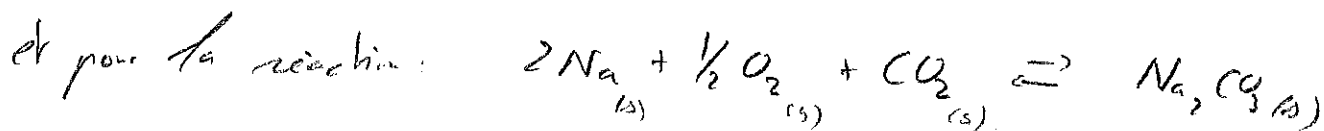
$$\tilde{\mu}_{Na^+_{CS}} = \mu_{Na_{Na}} - \tilde{\mu}_{e^-_{Na}} \quad \text{d'après (2)}$$

$$= \mu_{Na_{Na}} - \mu_{e^-_{Au1}} + F\phi_{Au1} \quad \text{d'après (1)}$$

donc $2\tilde{\mu}_{Na^+_{CS}} = 2\mu_{Na_{Na}} - 2\mu_{e^-_{Au1}} + 2F\phi_{Au1}$

ce qui donne en injectant dans (4') :

$$(5) \quad 2\mu_{Na_{Na}} - 2\mu_{e^-_{Au1}} + 2F\phi_{Au1} + \mu_{CO_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} + 2\mu_{e^-_{Au2}} - 2F\phi_{Au2} = \mu_{Na_2CO_3}$$



$$\Delta_f G^\circ = \mu_{Na_2CO_3}^\circ - 2\mu_{Na}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^\circ - \mu_{CO_2}^\circ$$

(5) peut s'écrire :

$$2\mu_{Na}^\circ + 2F\phi_{Au1} + \mu_{CO_2}^\circ + RT \ln P_{CO_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2}^\circ + \frac{RT}{2} \ln P_{O_2} - 2F\phi_{Au2}$$

$$2F \times (\phi_{Au2} - \phi_{Au1}) = -\mu_{Na_2CO_3}^\circ + 2\mu_{Na}^\circ + \frac{1}{2}\mu_{O_2}^\circ + \mu_{CO_2}^\circ + RT \ln P_{CO_2} + \frac{RT}{2} \ln P_{O_2} = \mu_{Na_2CO_3}^\circ$$

$$= \boxed{\Delta E = \phi_{Au2} - \phi_{Au1} = \frac{1}{2F} \left(-\Delta_f G^\circ_{Na_2CO_3} + RT \ln P_{CO_2} + \frac{RT}{2} \ln P_{O_2} \right)}$$

avec P_{CO_2} et P_{O_2} , pressions partielles exprimées en bar.

2. ΔE si $P_{CO_2} = 10^{-3} \text{ bar}$

à 200°C sachant q.e $\Delta G_T^\circ = -742,37 + 9,276 T$

en kJ.mol^{-1}

et $P_{O_2} = 0,21 \text{ bar}$

$$\Delta E = \frac{1}{2 \times 96480} \left[742,370 - (276 \times 473) + (8,314 \times 473 \times \ln 10^{-3}) + \left(\frac{8,314 \times 473}{2} \times \ln 0,21 \right) \right]$$

$\Delta E = 3,014 \text{ V.}$ à vérifier !!

Y

3. En négligeant la résistance du capteur, évaluer la durée de vie de la référence (Na) si on utilise par la - même - la sonde, un voltmètre à faible impédance d'entrée ($10^7 \Omega$) pour

$P_{CO_2} = 10^{-5} \text{ bar.}$

Comme précédemment, on peut calculer la ΔE pour $P_{CO_2} = 10^{-5} \text{ bar.}$

on trouve $\Delta E = 2,92 \text{ V.}$

donc de la même, on branche le circuit avec le voltmètre, le capteur se comporte alors comme une pile. Si l'impédance d'entrée du voltmètre n'est pas "infinitement" grande, le courant d'essai ne sera pas négligeable. Il est donné par :

$\Delta E = R \times I \Rightarrow I = \frac{2,92}{10^7} = 2,92 \times 10^{-7} \text{ A}$

Le sodium est alors consommé selon $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$

la loi de Faraday nous indique : $Q = It = BmF$ $B = 1$

$I =$ intensité (constante) $t =$ durée de "l'électrolyse" $m =$ nombre de mole de Na disponible

avec $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}$ on arrive à : $t = \frac{nF}{I} = \frac{\rho V F}{IM}$

Soit $t = \frac{0,97 \times 0,4 \times 10^{-4} \times 96480}{2,32 \times 10^{-7} \times 23} = 5,57 \times 10^5 \text{ s}$
 $= \underline{\underline{155 \text{ h.}}}$

4/ Point isoelectrique du capteur : P_{CO_2} / SE indépendante de T
 ↳ déterminer P_{CO_2} .
NON

5/ Système de référence = $(AgBr)_{0,99} (NaBr)_{0,01}$ conductrice par Na^+
 et Ag métallique.

a/ $Au_1; Ag / AgBr - NaBr / ES / Na_2CO_3 / Au_2; O_2; CO_2$
 $\alpha \quad \beta \quad \gamma$

b/ à chaque interface, les $\Rightarrow$ à considérer sont les suivantes :

(1) $e^-_{Au1} \rightleftharpoons e^-_{Ag} \quad j_{e^-_{Au1}} = j_{e^-_{Au1}} - F \phi_{Au1} = j_{e^-_{Ag}} \quad (1)$

$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + 1e^- \quad j_{Ag} = j_{Ag^+} + j_{e^-_{Ag}} \quad (2)$

$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \quad j_{AgBr} = j_{Ag^+} + j_{Br^-} \quad (3)$

$NaBr \rightleftharpoons Na^+_{reg} + Br^- \quad j_{NaBr} = j_{Na^+_{reg}} + j_{Br^-} \quad (4)$

$Na^+_{reg} \rightleftharpoons Na^+_{ES} \quad j_{Na^+_{reg}} = j_{Na^+_{ES}} \quad (5)$

$Na^+_{ES} \rightleftharpoons Na^+_{Na_2CO_3} \quad j_{Na^+_{ES}} = j_{Na^+_{Na_2CO_3}} \quad (6)$

$Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2Na^+_{ES} + CO_2 + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-_{Au2}$

$j_{Na_2CO_3} = 2j_{Na^+_{ES}} + j_{CO_2} + \frac{1}{2} j_{O_2} + 2j_{e^-_{Au2}} \quad (7)$

Comme précédemment on peut écrire :

$$\mu_{Na^+}^v = \mu_{Na^+}^{ref} \text{ d'après (5)}$$

$$= \mu_{NaBr} - \mu_{Br^-}^v \text{ d'après (4)}$$

$$= \mu_{NaBr} - \mu_{ABr} + \mu_{A_s}^v \text{ d'après (3)}$$

$$= \mu_{NaBr} - \mu_{ABr} + \mu_{A_s} - \mu_{e_{A_s}}^v \text{ d'après (2)}$$

$$= \mu_{NaBr} - \mu_{ABr} + \mu_{A_s} - \mu_{e_{Au1}} + F\phi_{Au1} \text{ d'après (1)}$$

Soit avec (7) :

$$\mu_{Na_2CO_3}^v = 2\mu_{NaBr} - 2\mu_{ABr} + 2\mu_{A_s} - 2\mu_{e_{Au1}} + 2F\phi_{Au1} + \mu_{CO_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2}$$

$$2F(\phi_{Au2} - \phi_{Au1}) = \left(2\mu_{NaBr}^v - 2\mu_{ABr}^v + 2\mu_{A_s}^v + \mu_{CO_2}^v + \frac{1}{2}\mu_{O_2}^v - \mu_{Na_2CO_3}^v \right) + 2\mu_{e_{Au2}}^v - 2F\phi_{Au2}$$

$$+ 2RT \ln a_{NaBr} - 2RT \ln a_{ABr} + RT \ln P_{CO_2} + \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2}$$

$$\Delta E = \left(\frac{\mu_{NaBr}^0}{F} - \frac{\mu_{ABr}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{NaBr}}{a_{ABr}} - \frac{\mu_{Na_2CO_3}^0}{2F} - \frac{\mu_{CO_2}^0}{2F} + \frac{\mu_{O_2}^0}{F} \right) + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2}$$

cf d'après de la partie inférieure constitutive de la
 $ABr - NaBr$ est plus grande que celle de Na
 précédent $\Rightarrow$ le courant sera plus faible par conséquent