

Chapitre 10 - Exercices

Exercice 10.1 Capteurs de gaz catalytiques

- A) Dessiner le schéma de principe et expliquer le fonctionnement d'un capteur de gaz catalytique (Pellistor)
- B) Quel type de gaz peut-on détecter avec ces capteurs ?
- C) Que signifient LEL et HEL ? et pourquoi les capteurs catalytiques ne fonctionnent-ils correctement qu'en dessous de LEL ?
- D) On fait fonctionner un capteur de gaz catalytique (pellistor) à une température de 400°C.
- 1) Calculer l'élévation de température du capteur dans l'air lorsqu'on l'expose à 2% de méthane (CH_4)
 - 2) Calculer la variation de résistance due à la présence du méthane

Paramètres physiques du capteur:

Résistance nominale:	$R_0 = 5000 \ \Omega$
Coefficient thermique de la résistance :	$\alpha_R = 4.7 \cdot 10^{-3} \ ^\circ\text{C}^{-1}$
Conduction thermique (sans réaction du gaz) :	$G_{th} = 10^{-3} \ \text{W}/^\circ\text{C}$
Taux de réaction à la surface :	$\gamma = 10^{-8} \ \text{m}^3/\text{s}$

Paramètres chimiques:

Enthalpie de réaction du méthane (combustion) :	$\Delta H_{\text{reac}} = 890 \ \text{kJ/mol}$
Volume molaire d'un gaz parfait (STN : 25°C, 1 bar) :	$24.79 \cdot 10^{-3} \ \text{m}^3/\text{mol}$
Concentration molaire d'un gaz parfait (STN) :	$40.34 \ \text{mol/m}^3$

Equations utiles :

$$\dot{Q}_{\text{reac}} = \Delta H_{\text{reac}} \cdot \gamma \cdot C_0 \quad P_{\text{in}} + \dot{Q}_{\text{reac}} = G_{th} \cdot (\Delta T_i + \Delta T_{\text{reac}}) \quad \text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{reac}}$$

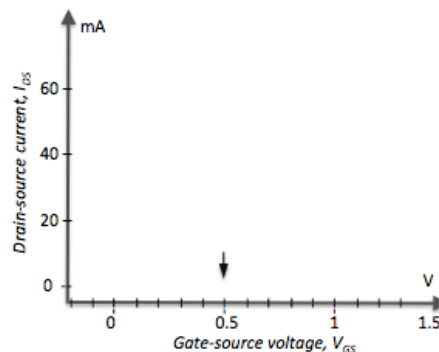
Exercice 10.2 Capteurs de gaz à semiconducteur

Les capteurs de gaz à oxyde métallique sont principalement basés sur l'utilisation du SnO_2 .

- A) Quel est le principe physico-chimique de fonctionnement ? (faire des schémas si nécessaire)
- B) Décrire le schéma électrique d'un capteur à oxyde métallique (y compris son implémentation dans un diviseur de tension).
- C) A quels types de gaz sont sensibles les capteurs à oxyde métallique? Que peut-on dire de la sélectivité et des autres grandeurs d'influence ?

Exercice 10.3 ISFET

- A) Dessiner le schéma d'un ISFET (Ion-Sensitive Field Effect Transistor) et expliquer le principe de fonctionnement (indications : principe physico-chimique à l'interface de l'oxyde de grille, rôle de l'électrode de référence, équation de Nernst,...)
- B) Les capteurs potentiométriques ont, par définition, une dérive thermique de 0.33 % par degré à la température ambiante de 300 K. Expliquer l'origine de cet effet.
- C) Tracer une courbe du courant drain-source (I_{DS}) en fonction de la tension de grille (V_{GS}) sur les axes ci-dessous, pour une tension de seuil d'environ 0.5V (que nous définissons comme la courbe à pH=7).
- D) Tracer une seconde courbe qui correspond au pH=2, mettre une flèche sur l'axe horizontal qui indique la tension de seuil.



Équations utiles :

$$\frac{d\psi_0}{dpH} = -2.3 \frac{k_B T}{q} \alpha$$

$$I_{DS} = \beta \left[(V_{GS} - V_{seuil}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right]$$

Exercice 10.4 Capteur potentiométrique à électrolyte solide

- A) Expliquer le principe de fonctionnement de la sonde Lambda (faire schéma des électrodes et flux O_2^-)
- B) Calculer la tension mesurée par le capteur si la pression partielle de O_2 résiduelle des gaz brûlés est de 0.01 %.

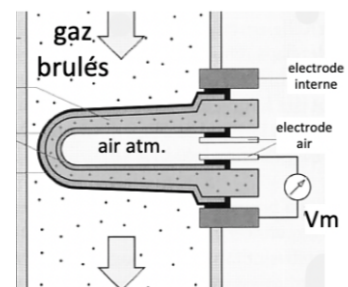
Paramètres :

Température de fonctionnement du capteur: 900 K (627°C)

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $F = 96485 \text{ C/mol}$

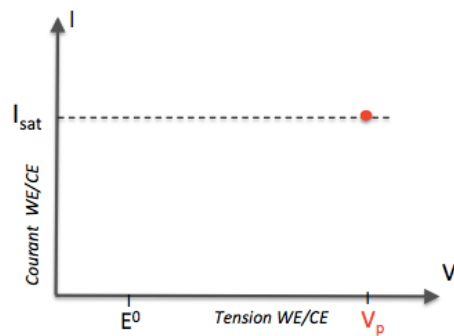
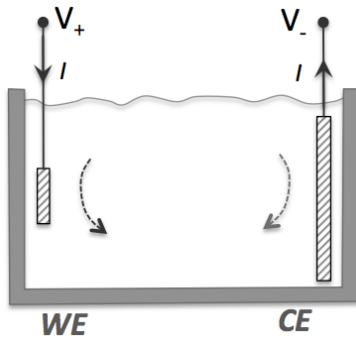
Nombre d'électrons impliqués dans la réaction redox : $n = 4$

Pression partielle de O_2 dans l'air sec : $p_{O_2, \text{air}} = 21\%$

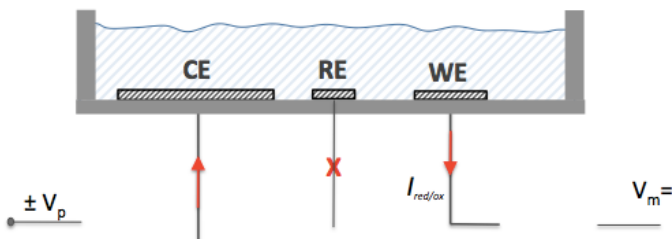


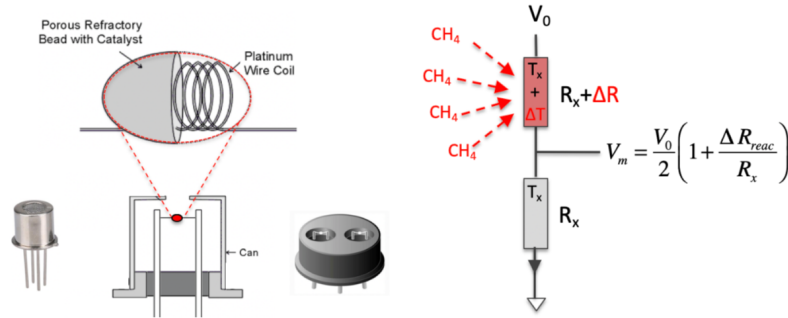
Exercice 10.5 Capteurs ampérométriques

- A) Sur quel type de réaction chimiques sont basés les capteurs ampérométriques ? Comment évolue le courant en fonction de la tension appliquée ? Compléter les schémas ci-dessous et expliquer. Tracer une deuxième courbe de courant pour illustrer une mesure qui avec une plus grande concentration d'analyte.



- B) Pourquoi utilise-t-on une électrode de référence ?
- C) La fonction du circuit du potentiostat est d'assurer que l'électrode de référence est au potentiel appliqué, sans délivrer de courant. Ajouter les éléments électroniques au schéma ci-dessous et expliquer.



Exercice 10.1**Corrigé:**

A) Le capteur est chauffé et contient une surface catalytique. Le gaz consommé provoque un échauffement local, qui est mesuré par une variation de résistance.

B) On ne mesure que des gaz combustibles qui « brûlent » en générant chaleur supplémentaire sur le capteur

C) LEL « Lower Explosion Limit » : concentration à partir de laquelle le gaz devient explosif. Au-dessous de cette concentration, le gaz brûle. HEL « High Explosion Limit », concentration au delà laquelle le gaz ne peut plus exploser car il n'y a plus assez d'oxygène dans l'environnement. Les capteurs catalytiques ne doivent pas être utilisés au-dessus du LEL à cause du risque d'explosion ! Ils ont une très faible réponse au-delà de HEL car la combustion est limitée par manque d'oxygène.

D)

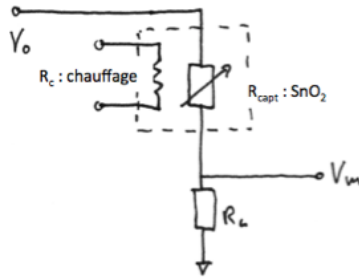
$$\Delta T_{\text{reac}} = \frac{Q_{\text{reac}}}{G_{\text{th}}} = \frac{\Delta H_{\text{reac}} \gamma}{G_{\text{th}}} C_0 = \frac{890 \cdot 10^3 \cdot 10^{-8}}{0.001} 0.02 \times 40.34 = 7.18^\circ\text{C}$$

$$\Delta R_{\text{reac}} = R_0 \alpha_R \Delta T_{\text{reac}} = 5000 \cdot 4.7 \cdot 10^{-3} \cdot 7.18 = 168.7 \Omega$$

Exercice 10.2**Corrigé:**

- A) Les capteurs à oxyde métallique sont basés sur le phénomène de courbure de bandes d'énergie à la surface des semiconducteurs. La surface libre d'un semiconducteur contient généralement des états électroniques qui agissent comme dopants de surface et déplacent le niveau de Fermi en surface et provoquent la courbure de bande. Dans le cas d'un oxyde métallique, il en résulte une déplétion des porteurs dans la bande de conduction. La conduction de surface est donc plus faible que dans la structure. Au contact semiconducteur-semiconducteur, on a une barrière de potentiel. Le courant tunnel est modulé par la hauteur de cette barrière. En présence d'un gaz réducteur, les oxydes de surface sont partiellement réduits. La courbure de bande est modifiée et donc la conductance du contact semiconducteur-semiconducteur est modifiée.
- B) La résistance de chauffage sert à amener le capteur à sa température de fonctionnement (typiquement entre 200°C et 400°C). La variation de résistance est mesurée avec deux résistances en série qui forment un diviseur de tension. La première résistance est formée par l'élément sensible, la seconde résistance est une résistance de référence dont la valeur nominale

est proche de la résistance de l'élément sensible.



- C) Ils sont sensibles aux gaz réducteurs et aux composés volatiles organiques. Ils ne sont pas sélectifs. On peut cependant obtenir une certaine sélectivité en ajoutant des éléments catalytiques sur les grains de semiconducteurs, en mettant un filtre de gaz ou en modifiant la température de fonctionnement.
Les capteurs à oxyde de semiconducteurs sont très sensibles à l'humidité ainsi qu'à la température ambiante. La correction se fait en ajoutant un capteur d'humidité dans le module de capteur. La correction thermique est faite avec un capteur de température.

Exercice 10.3 Corrigé:

- A) Un ISFET est un transistor à effet de champ dont l'électrode de grille est en contact avec la solution dont on veut mesurer le pH. Le potentiel de la solution est fixé par une électrode de référence qui est au potentiel de grille V_{GS} . L'équation de Nernst lie le potentiel de l'interface (oxyde de grille – liquide) qui est proportionnel au log de l'activité des ions H^+ (donc au pH de la solution).
- B) Le pré-facteur de l'équation de Nernst est proportionnel à la température absolue. Le pré-facteur est RT/F , proportionnel à T . La dérive à 300K est ainsi $(300 + \Delta T)/300 = 1 + \Delta T/300 = 1 + 0.00033 \Delta T$. donc une dérive de $0.33\% K^{-1}$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

$$\text{dérive} = \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} = \left(\frac{nF}{RT} \frac{1}{\ln C_1/C_2} \right) \cdot \frac{R}{nF} \ln C_1/C_2$$

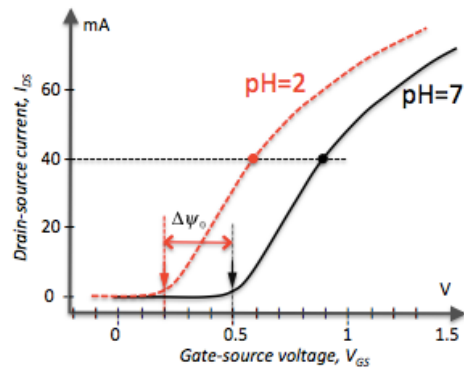
$$= \frac{1}{T}$$

$$\text{à } 300 K \quad \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{300}$$

C) Courant drain-source :

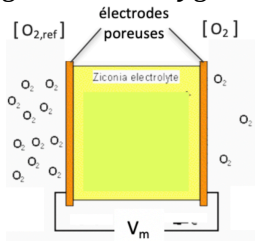
$$I_{DS} = \beta \left[(V_{GS} + E_0 - 0.059 \cdot pH - V_{seuil}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right]$$

D) Réponse du capteur pour pH=2 :



Exercice 10.4 Corrigé:

- A) L'électrolyte solide est constitué d'oxyde de zirconium (ZrO_2) à haute température dans lequel les molécules d'oxygène sont dissociées. Chaque molécule de O_2 crée deux ions O^{2-} (= 4 charges négatives)
 Un gradient d'oxygène entre deux faces du zirconium induit une tension selon l'équation de Nernst.

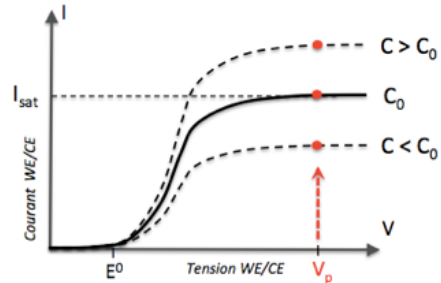
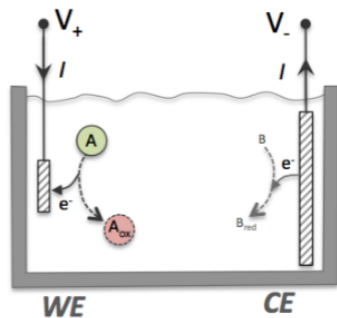


$$V_m = \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{p\text{O}_{2,\text{gaz}}}{p\text{O}_{2,\text{air}}} \right]$$

- B) Pour $P_{\text{O}_2} = 0.01\%$ à 627°C , on a $V_m = -148\text{ mV}$

Exercice 10.5 Corrigé:

- A) Les capteurs ampérométriques mesurent une réaction Red/Ox. On polarise l'électrolyte avec une tension V_p supérieure au seuil de réaction, pour atteindre un plateau de saturation où le courant est limité par la diffusion. Le courant de saturation dépend de la concentration de l'analyte mesurée.



- B) Les réactions sur la contre-électrode modifient la surface de l'électrode. Cette surface modifiée peut faire apparaître un potentiel chimique entre les deux électrodes qui s'ajoute à la tension de polarisation. Ce décalage peut provoquer une variation de la mesure du courant de saturation. Pour éviter ceci, on utilise un circuit de potentiostat qui fixe le potentiel de l'électrode de référence sans qu'un courant la traverse.
- C) L'électrode de référence RE est liée à l'entrée de l'amplificateur opérationnel, dont l'impédance d'entrée est très élevée (donc aucun courant circule par l'électrode RE). Le montage en suiveur de tension impose que l'électrode de référence RE soit égale à la tension de polarisation V_p . L'électrode de mesure WE est couplée à un amplificateur de trans-impédance (=convertisseur courant/tension) qui permet de mesurer le courant Red/Ox.

