

## Pacemaker


### Question simple

Etablir le diagramme d'existence en  $p_{Ag}$  du chromate d'argent  $Ag_2CrO_4(s)$  (concentration de tracé  $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ )

### Question ouverte

Discuter des avantages et des inconvénients du chromate d'argent en chimie analytique et en médecine.

### Document 1 : Chromate de potassium

Propriétés chimiques	
Formule	$K_2CrO_4$
Masse molaire <sup>1</sup>	$194,1903 \pm 0,002 \text{ g/mol}$ Cr 26,78 %, K 40,27 %, O 32,96 %
Propriétés physiques	
T° fusion	965 °C
T° ébullition	1 000 °C
Solubilité	637 g L <sup>-1</sup> (eau) insoluble dans l'Ethanol
Masse volumique	2,73 g cm <sup>-3</sup> (18 °C)
Précautions	
SGH <sup>2</sup>	
	
Danger H315, H317, H319, H335, H340, H350i et H410	
[+]	

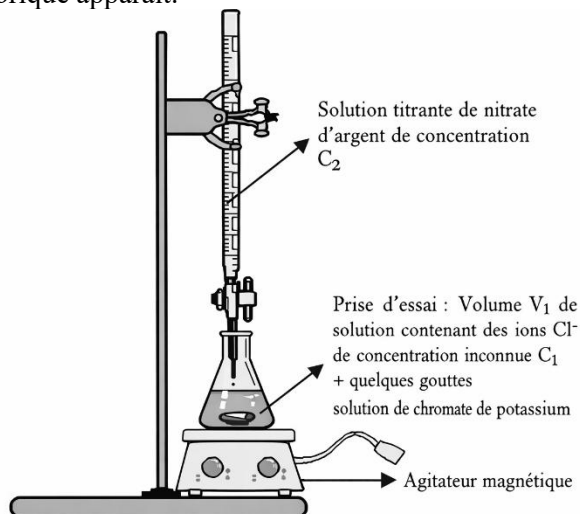
### Document 2 : Données

- Produit de solubilité (à 25°C°) :  
 $pK_s(Ag_2CrO_4(s)) = 12$   
 $pK_s(AgCl(s)) = 10$
- Le précipité  $AgCl(s)$  est blanc, tandis que  $Ag_2CrO_4(s)$  est rouge orangé
- Potentiels standards (à 25°C) :  
 $E^0(Ag_2CrO_4(s)/Ag(s)) = 0,45 \text{ V}$   
 $E^0(Li_2CrO_4(s)/Li(s)) = -2,95 \text{ V}$
- Constante de Faraday :  
 $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masses molaires  
 $M(Li) = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M(Ag_2CrO_4) = 331,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Document 3 : Eau de piscine et méthode de Mohr

L'eau des piscines est désinfectée par l'hypochlorite, qui libère en solution les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ . Celui-ci se transforme en ions chlorure. Les concentrations en masse typiques en ions chlorure  $\text{Cl}^-$  vont de 50 à 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (soit 1,4 à 5,6  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

La méthode de Mohr est une méthode de titrage des chlorures. Elle consiste en un dosage des ions chlorures par le nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+(\text{aq})$  ;  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ) en présence de chromate de potassium. A l'équivalence du titrage, un précipité rouge brique apparaît.



Pour titrer les ions chlorure dans une piscine, on prend typiquement  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ . La concentration en quantité de matière de la solution de nitrate d'argent est alors prise à  $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Usuellement on ajoute 2 gouttes ( $V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$ ) de chromate de potassium à une concentration en quantité de matière  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### Document 4 : Pacemaker

Les pacemakers sont des dispositifs médicaux implantables destinés à assurer ou à restaurer un rythme cardiaque compatible avec la vie lorsque l'activité électrique naturelle du cœur devient insuffisante. Pour fonctionner de manière fiable pendant plusieurs années sans intervention extérieure, ces stimulateurs doivent être alimentés par une source d'énergie extrêmement stable, sûre et durable. Depuis les années 1970, les piles lithium-argent chromate se sont imposées comme l'une des solutions les plus performantes pour cette application.

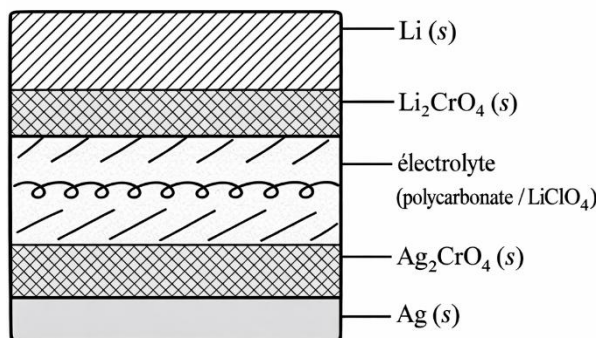


Les caractéristiques recherchées d'un pacemaker sont les suivantes ;

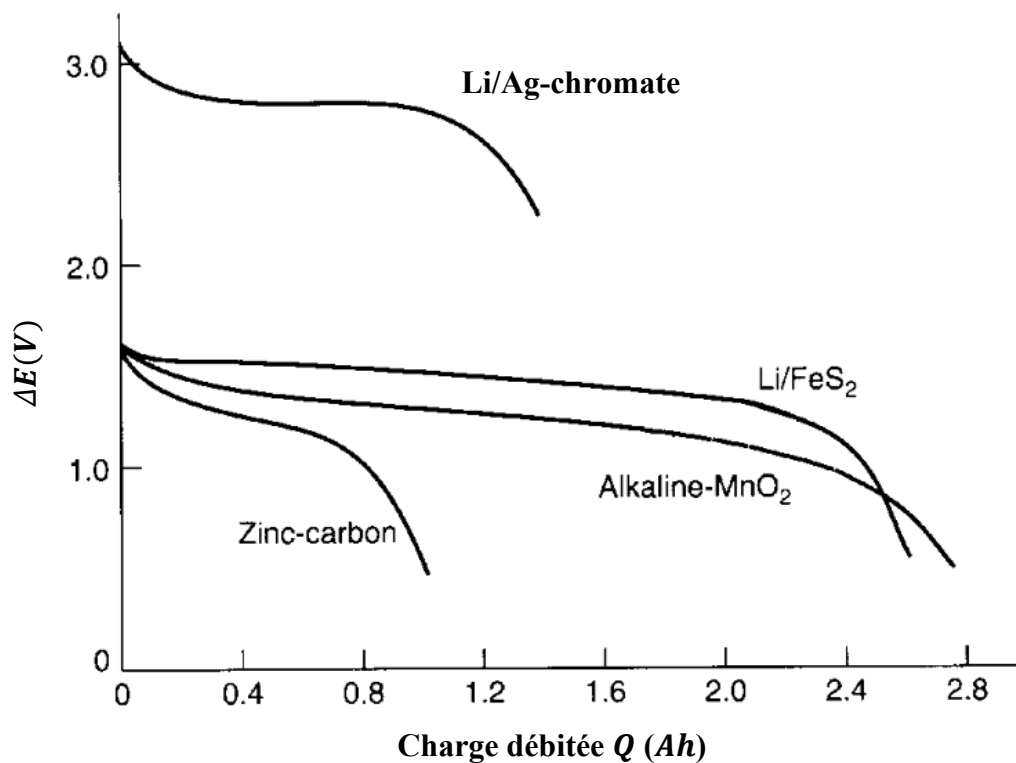
- **Tension de stimulation minimale** :  $U_{\text{min}} \approx 2,0 \text{ V}$
- **Courant moyen délivré** :  $I = 20 \mu\text{A}$
- **Masse du générateur** :  $m \approx 25 \text{ g}$
- **Durée de vie de la pile** :  $\tau \approx 7 \text{ ans}$

## Document 5 : Piles Lithium – Argent et comparaison avec d'autres piles

Représentation schématique d'une pile Lithium – Argent :



Courbe de décharge de plusieurs types de piles : représentation de la force électromotrice  $\Delta E$  (en  $V$ ) de différentes piles en fonction de leur charge débitée  $Q$  (en  $Ah$ ).



## Pacemaker : correction

### Question simple

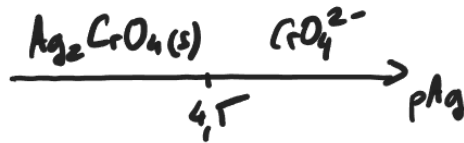
A la frontière :  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) = 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  ;  $Q_{req} = K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq}^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_{eq}}{(\text{C}^0)^3} = \frac{[\text{Ag}^+]_{frontière}^2 \text{C}}{(\text{C}^0)^3}$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]_{frontière} = \sqrt{\frac{K_s}{\text{C}}} \text{ avec } \text{C}^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{AN : } [\text{Ag}^+]_{frontière} = 10^{-4,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow p_{\text{Ag},frontière} = 4,5$$

$p_{\text{Ag}} > p_{\text{Ag},frontière}$  :  $\text{Ag}^+$  prédominant et  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  n'existe pas

$p_{\text{Ag}} < p_{\text{Ag},frontière}$  :  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  existe



### Question ouverte

#### Inconvénient du chromate de potassium : toxicité et difficile à recycler (doc 1)

#### Utilisation en chimie analytique :

##### Utilisation du chromate d'argent pour repérer l'équivalence du titrage des ions chlorure

Equation du titrage : (1)  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$   $K_1^0 = 10^{10}$  (précipité blanc)

A l'équivalence : (2)  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) = \frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$   $K_2^0 = 10^6$  (précipité rouge brique)

(1) et (2) sont successives et (1) se déroule avant (2) ( $K_1^0/K_2^0 = 10^4$ ) ; il est donc **aisé de repérer l'équivalence du titrage par apparition de la couleur rouge brique** (voir doc 2)

##### Vérification de la précision du titrage par la méthode de Mohr en déterminant la quantité d'ions $\text{Cl}^-$ restant à l'équivalence du titrage.

$$\text{A l'équivalence : } n_{\text{Ag},eq} = n_{\text{Cl}^-,0} \Rightarrow C_1 V_1 = C_2 V_e \Rightarrow V_e = \frac{C_1 V_1}{C_2}$$

$$\text{AN : (en prenant par exemple } C_1 = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) : V_e = 5,6 \text{ mL} \Rightarrow V_{tot} = 15,6 \text{ mL}$$

$$\text{A l'apparition de la couleur rouge, } K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})) = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq}^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_{eq}}{(\text{C}^0)^3}$$

$$\text{Avec : } [\text{CrO}_4^{2-}]_{eq} = \frac{CV_{gouttes}}{V_{tot}} \quad \text{AN : } [\text{CrO}_4^{2-}]_{eq} = 6,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

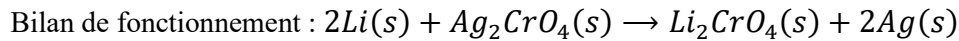
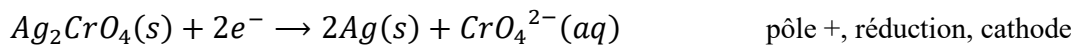
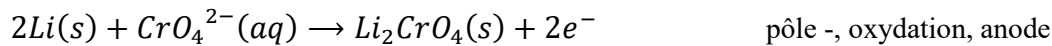
$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]_{eq} = \sqrt{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}))}{\text{C}}} \quad \text{AN : } [\text{Ag}^+]_{eq} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-]_{eq} = \frac{K_s(\text{AgCl}(\text{s}))}{[\text{Ag}^+]_{eq}} \quad \text{AN : } [\text{Cl}^-]_{eq} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{soit } n_{\text{Cl}^-,eq} = 3,9 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

Initialement dans la prise d'essai :  $[\text{Cl}^-]_0 = C_1 V_1 = 5,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \gg [\text{Cl}^-]_{eq}$  (rapport  $> 10^3$ ) : **méthode de titrage très efficace pour titrer les ions chlorure**

## Utilisation dans les pacemakers :

- Pile lithium – argent :



$$\Delta E = E(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)/\text{Ag}(s)) - E(\text{Li}_2\text{CrO}_4(s)/\text{Li}(s))$$

$$\Delta E = \left( E^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)/\text{Ag}(s)) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{1}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \right) \right) - \left( E^0(\text{Li}_2\text{CrO}_4(s)/\text{Li}(s)) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{1}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \right) \right)$$

$$\Delta E = E^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)/\text{Ag}(s)) - E^0(\text{Li}_2\text{CrO}_4(s)/\text{Li}(s)) = 3,4 \text{ V ordre de grandeur que l'on retrouve sur le doc5}$$

Cette tension est importante par rapport aux piles est très stable au cours de son fonctionnement.

- Le cahier des charges (doc4) précise qu'idéalement un pacemaker doit délivrer un courant moyen de  $I = 20\mu\text{A}$ , et ce pendant  $\tau \approx 7$  ans

Calcul de la capacité minimale recherchée pour le pacemaker :

$$C = Q = I \times \tau = 20 \times 10^{-6} \times 7 \times 365 \times 24 = 1,2 \text{ Ah} = 1,2 \times 10^3 \text{ mAh}$$

On remarque sur le doc5 que, lorsque cette capacité initiale est complètement utilisée (c'est-à-dire lorsque la charge débitée vaut 1,2 Ah), alors la tension aux bornes de la pile lithium argent est toujours  $> U_{\min} \approx 2,0 \text{ V}$  (doc4)

- Par ailleurs, en vue de respecter le cahier de charges (doc4) concernant la faible masse des pacemakers (25 g), on peut calculer la masse de lithium (à l'anode) et de chromate d'argent (à la cathode) nécessaires pour obtenir la capacité recherchée :

$$C = n_{e^-} \times \xi_{\max} \times F = 2\xi_{\max}F \quad \text{avec } n_{e^-} = 2$$

$$\text{En posant : } \xi_{\max} = \frac{1}{2} \frac{m(\text{Li})}{M(\text{Li})} = \frac{m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s))}{M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s))} \text{ en supposant qu'aucun des réactifs n'est en excès}$$

A l'anode :

$$\frac{1}{2} \frac{m(\text{Li})}{M(\text{Li})} = \frac{C}{2F} \Rightarrow m(\text{Li}) = \frac{C}{F} \times M(\text{Li}) \quad \text{AN : } m(\text{Li}) = \frac{1,2 \times 3600}{96485} \times 6,9 = 0,31 \text{ g}$$

A la cathode :

$$\Rightarrow m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)) = \frac{C}{2F} \times M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s))$$

$$\text{AN : } m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)) = \frac{1,2 \times 3600}{2 \times 96485} \times 331,7 = 7,4 \text{ g}$$

Même en considérant la masse des composites et de l'électrolyte, on peut supposer qu'on reste en dessous des 25 g ciblés.