Défibrillateur cardiaque implantable

Bac 2022 Centres étrangers 2 Jour 2 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes quand la pile débite, puis en déduire l'équation de fonctionnement de la pile.

Données utiles couples $\mathrm{Li^+}$ / $\mathrm{Li\,(s)}$ et $\mathrm{MnO_2\,(s)}$ / $\mathrm{MnO_2H\,(s)}$; électrode négative : feuille de lithium ; électrode positive : dioxyde de manganèse

À l'électrode négative, des électrons partent vers le circuit extérieur : le lithium y est oxydé.

$$\mathrm{Li\,(s) = Li^+ + e^-}$$

À l'électrode positive, des électrons arrivent : le dioxyde de manganèse y est réduit.

$$\mathrm{MnO_2\,(s) + H^+ + e^- = MnO_2H\,(s)}$$

Chaque demi-équation met en jeu un seul électron : on les additionne membre à membre et les électrons s'éliminent.

$\mathrm{Li\,(s) + MnO_2\,(s) + H^+ \longrightarrow Li^+ + MnO_2H\,(s)}$: on retrouve l'équation proposée.

PIÈGE
Oublier $\mathrm{H^+}$ dans la seconde demi-équation : il équilibre l'hydrogène de $\mathrm{MnO_2H}$, et la charge se vérifie ensuite ($+1 - 1 = 0$ de chaque côté).

MÉTHODE
Dans une pile, la borne négative fournit les électrons au circuit : c'est le siège de l'oxydation (anode). La borne positive les reçoit : c'est le siège de la réduction (cathode).

2 Justifier qu'un atome de lithium donne un ion monoatomique $\mathrm{Li^+}$, puis préciser, en justifiant, si le lithium métallique est un réducteur ou un oxydant.

Données utiles configuration électronique du lithium : $1s^2\,2s^1$; extrait du tableau périodique

L'atome de lithium possède un seul électron de valence (sous-couche $2s$). En le perdant, il prend la configuration $1s^2$, celle de l'hélium, gaz noble le plus proche dans le tableau périodique : cette configuration est particulièrement stable. Il lui manque alors un électron pour compenser ses 3 protons : l'ion formé porte la charge $+e$, c'est $\mathrm{Li^+}$.

Le lithium métallique cède un électron : $\mathrm{Li\,(s) = Li^+ + e^-}$.

Une espèce capable de céder des électrons est un réducteur : le lithium métallique est un **réducteur**.

COMPRENDRE
Tous les éléments de la première colonne (Li, Na…) ont un seul électron de valence : ils forment des cations de charge $+e$ et leurs métaux sont de bons réducteurs.

3 Montrer que la quantité de matière initiale de lithium vaut $2{,}1 \times 10^{-2}$ mol et déterminer la quantité de matière initiale de dioxyde de manganèse $\mathrm{MnO_2}$.

Données utiles $m_{\text{pile}} = 2{,}9$ g ; fractions massiques : 5 % de Li et 30 % de $\mathrm{MnO_2}$; $M(\mathrm{Li}) = 6{,}9\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{MnO_2}) = 86{,}9\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

La masse de lithium représente 5 % de la masse de la pile : $m(\mathrm{Li}) = 0{,}05 \times m_{\text{pile}}$.

$$n_i(\mathrm{Li}) = \frac{m(\mathrm{Li})}{M(\mathrm{Li})} = \frac{0{,}05 \times 2{,}9}{6{,}9} = 2{,}1 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

De même, avec 30 % de dioxyde de manganèse :

$$n_i(\mathrm{MnO_2}) = \frac{0{,}30 \times m_{\text{pile}}}{M(\mathrm{MnO_2})} = \frac{0{,}30 \times 2{,}9}{86{,}9} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

$n_i(\mathrm{Li}) = 2{,}1 \times 10^{-2}$ mol (valeur attendue) et $n_i(\mathrm{MnO_2}) = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Diviser la masse totale de la pile par la masse molaire : seule une fraction de la pile est du lithium ou du dioxyde de manganèse.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la masse de la pile (2,9 g) et la valeur annoncée par l'énoncé.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.05 \times 2.9}{6.9} \approx 0.02101449$

$\frac{0.30 \times 2.9}{86.9} \approx 0.01001151$

4 En déduire le réactif limitant le fonctionnement de la pile et la composition de la pile quand elle est usée.

Données utiles $n_i(\text{Li}) = 2{,}1 \times 10^{-2}$ mol et $n_i(\text{MnO}_2) = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (Q3)

D'après l'équation de fonctionnement, une mole de Li réagit avec une mole de MnO_2. Comme $n_i(\text{MnO}_2) < n_i(\text{Li})$, le dioxyde de manganèse est épuisé en premier : c'est le réactif limitant, et $x_{max} = n_i(\text{MnO}_2) = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

Pile usée (état final) :

- $n_f(\text{MnO}_2) = 0$ mol ;
- $n_f(\text{Li}) = n_i(\text{Li}) - x_{max} = 2{,}1 \times 10^{-2} - 1{,}0 \times 10^{-2} = 1{,}1 \times 10^{-2}$ mol ;
- $n_f(\text{Li}^+) = n_f(\text{MnO}_2\text{H}) = x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol formés.

Réactif limitant : MnO_2. La pile usée contient $1{,}1 \times 10^{-2}$ mol de Li, $1{,}0 \times 10^{-2}$ mol de Li^+ et $1{,}0 \times 10^{-2}$ mol de MnO_2H.

PIÈGE
« Composition » : donner seulement le réactif restant ne suffit pas, les produits formés font aussi partie de la pile usée.

MÉTHODE
Avec des nombres stœchiométriques tous égaux à 1, le réactif limitant est celui dont la quantité initiale est la plus petite. Sinon, comparer les rapports n_i sur nombre stœchiométrique.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2.1 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-2} \approx 0.011$

5 Définir la capacité électrique Q d'une pile et calculer sa valeur maximale pour la pile au lithium considérée.

Données utiles $F = 96\,500$ C · mol^{-1} ; $x_{max} = n_i(\text{MnO}_2) = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (Q4)

La capacité électrique Q d'une pile est la charge électrique totale qu'elle peut faire circuler dans un circuit, depuis l'état neuf jusqu'à l'épuisement du réactif limitant.

D'après les demi-équations, un électron est échangé chaque fois qu'un MnO_2 est consommé : $n(\text{e}^-) = x_{max} = n_i(\text{MnO}_2)$.

Une mole d'électrons porte la charge F (en valeur absolue), donc :

$$Q_{max} = n(\text{e}^-) \times F = \frac{0{,}30 \times 2{,}9}{86{,}9} \times 96\,500 = 9{,}7 \times 10^2 \text{ C}$$

$Q_{max} = 9{,}7 \times 10^2$ C

PIÈGE
Calculer avec la quantité de lithium : les $1{,}1 \times 10^{-2}$ mol en excès ne réagissent jamais et ne fournissent aucun électron.

COMPRENDRE
$F = N_A \times e$: c'est la charge d'une mole d'électrons. On pouvait donc aussi écrire $Q = n(\text{e}^-) \times N_A \times e$ avec les deux autres données.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.30 \times 2.9}{86.9} \times 96\,500 \approx 966.1105$

6 Le fabricant annonce une capacité réelle de 225 mAh. Proposer une cause pour rendre compte de l'écart entre la valeur maximale et la valeur réelle.

Données utiles $Q_{max} = 9{,}7 \times 10^2$ C, soit 966 C avant arrondi (Q5) ; 1 mAh $= 10^{-3}$ A $\times$ 3600 s $= 3{,}6$ C

Conversion de la valeur maximale : $Q_{max} = \dfrac{966}{3{,}6} = 2{,}7 \times 10^2$ mAh.

La capacité réelle (225 mAh) est inférieure à cette valeur maximale : la pile ne délivre qu'environ 84 % de la charge théorique.

Le calcul de Q_{max} suppose une transformation totale. En pratique, la pile cesse d'être utilisable avant que tout le dioxyde de manganèse ait réagi : une partie du solide reste inaccessible aux ions, et la tension devient trop faible avant l'épuisement complet.

$Q_{réelle} = 225$ mAh $< Q_{max} = 2{,}7 \times 10^2$ mAh : le réactif limitant n'est pas entièrement consommé.

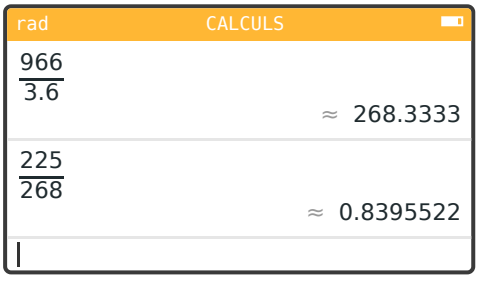
COMPRENDRE

Une seule cause plausible et argumentée suffit. L'autodécharge (réactions parasites pendant le stockage) ou une composition massique connue de façon approchée sont d'autres réponses recevables.

MÉTHODE

Pour comparer deux grandeurs, les mettre d'abord dans la même unité. Ici $Q = I \times \Delta t$ donne 1 Ah $= 1$ A $\times$ 3600 s $= 3600$ C.

À LA CALCULATRICE



7 Avec la capacité donnée par le fabricant, comparer l'énergie massique de la pile au lithium du défibrillateur à celles des autres piles du tableau. Commenter.

Données utiles $Q = 225$ mAh ; $U = 3{,}0$ V ; $m_{\text{pile}} = 2{,}9$ g ; $E = Q \cdot U$; énergies massiques du tableau (en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$) : 1215 ; 378 ; 130 ; 363

Capacité en coulombs : $Q = 225 \times 10^{-3}\ \text{A} \times 3600\ \text{s} = 810\ \text{C}$.

Énergie massique : énergie stockée divisée par la masse de la pile.

$$E_m = \frac{E}{m_{\text{pile}}} = \frac{Q \times U}{m_{\text{pile}}} = \frac{810 \times 3{,}0}{2{,}9} = 8{,}4 \times 10^2\ \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$$

Cette valeur est plus de deux fois supérieure à celles des piles zinc-argent (378) et alcaline (363), plus de six fois supérieure à celle de la pile zinc-air (130), mais inférieure à celle de la pile lithium-monofluorure de carbone (1215).

Commentaire : à énergie égale, cette pile est bien plus légère que les piles au zinc ou alcalines. C'est adapté à un boîtier implanté dans le thorax, qui doit rester petit et léger et dont on veut remplacer la pile le moins souvent possible.

$E_m = 8{,}4 \times 10^2\ \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$: deuxième du classement, derrière la pile lithium-monofluorure de carbone.

PIÈGE

Laisser Q en mAh dans $E = Q \cdot U$: la formule exige des coulombs pour obtenir des joules. Utiliser aussi la capacité du fabricant, pas celle calculée en question 5.

À LA CALCULATRICE

