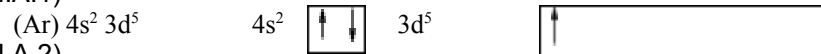


Partie I – Du manganèse à la pile Leclanché**I.A – l'élément manganèse****I.A.1)****I.A.2)**

Le manganèse est un métal appartenant au groupe des éléments de transition. Ceci parce que la sous couche 3d est en voie de remplissage avec une contenance maximum de 10 électrons.

I.A.3)

Le manganèse étant un métal donc il donne des ions positifs en perdant des électrons. Ses nombres d'oxydation possibles vont de 1 à 7, mais les livres signalent que les plus courants sont 2, 3, 4, 6, 7. La perte de 7 électrons ramène à l'argon, gaz rare dont le nuage électronique est stable.

I.A.4)

On constate que la troisième ionisation est d'autant plus difficile que l'atome est plus gros.

$E_{\text{électron}} = (-13.6 \text{ eV}) \frac{Z^{*2}}{n^2}$ avec $Z^* = Z - \sigma$ σ étant la constante d'écran. Quand on se déplace dans la série en envisageant le troisième qui va être enlevé, n ne varie pas, Z est incrémenté de 1, et si la constante d'écran était constante, on aurait une croissance régulière de l'énergie d'ionisation dans la série.

L'anomalie pour le fer s'explique par une brusque augmentation de la constante d'écran. Rappelons que le Fe^{2+} a la structure électronique externe du Cr qui est une anomalie avec le Cu dans le remplissage de cette sous couche 3d.

I.B – Les oxoanions manganate et permanganate**I.B.1) Etude structurale**

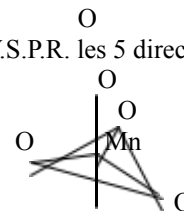
- a) Structure de Lewis correspond à une recherche de structure où par des liaisons covalentes, on permet à chaque atome d'atteindre la structure électronique du gaz rare qui le suit.



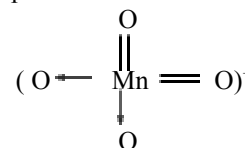
Avec MnO_4^{2-} , le nombre total d'électrons est impair, d'où impossibilité d'avoir pour tous les éléments l'environnement électronique d'un gaz rare.



D'après la théorie V.S.P.R. les 5 directions s'écartent au maximum selon une double pyramide trigonale.

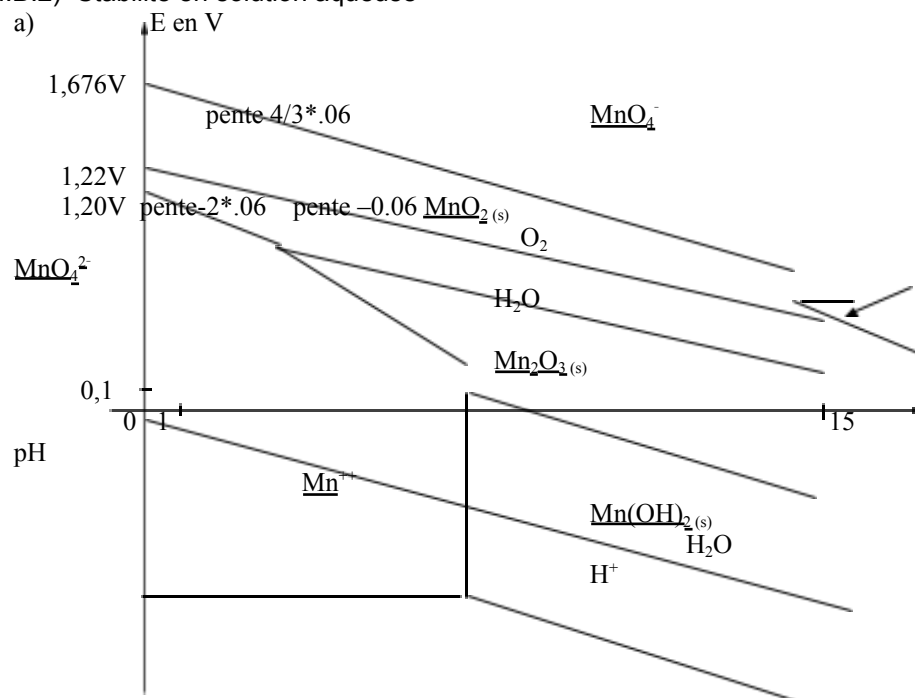


On peut par contre construire MnO_4^- selon une formule de Lewis



La structure sera tétraédrique, l'atome de manganèse se trouvant au centre du tétraèdre régulier.

- b) Les liaisons entre Mn et O sont hybrides entre des liaisons simples et des liaisons doubles ce qui explique l'égalité des distances entre Mn et les différents O. Dans MnO_4^- , on a 2 doubles et 2 simples, tandis que dans MnO_4^{2-} on a 3 simples et 1 double, comme une liaison double rapproche plus les atomes qu'une simple, la distance Mn à O est plus courte dans MnO_4^- .

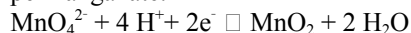
I.B.2) Stabilité en solution aqueuse**a)**



Dans l'ion manganate, N.O. de Mn est 6.

Dans l'ion permanganate, N.O. de Mn est 7.

Si ces espèces peuvent exister, on trouvera au dessus de MnO₂, l'ion manganate puis l'ion permanganate.

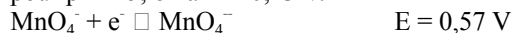


$$E = 2.23V + \frac{0.06V}{2} \log \frac{[\text{MnO}_4^{2-}]^4}{1}$$

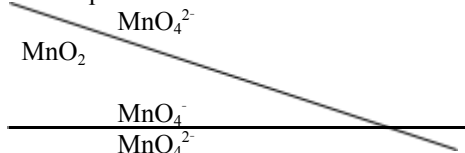
Compte tenu de la convention,

$$E = 2.23V - 0.12V \text{ pH}$$

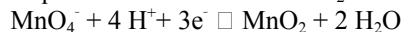
pour pH=15, on a E = 0,43 V.



Les courbes se présentent comme ci dessous en se croisant à pH = 13,8:



Il y a donc dismutation de l'ion manganate jusqu'au pH = 13.83. Il faut donc envisager l'équilibre entre le solide MnO₂ et l'ion permanganate.



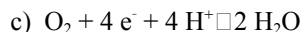
Cet équilibre est une combinaison linéaire des précédents avec les coefficients 1 et 1. Par conséquent on a pour cet équilibre : $E^0 = (2 \cdot 2,23 + 0,57)/3 = 1.676 \text{ V}$

$$E = 1.676V + \frac{0.06V}{3} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{1} \quad E = 1.676V - \frac{4}{3} 0.06V \text{ pH}$$

Au delà de

pH=13,83, réapparaissent les 2 bouts de droite ci dessus après le point de croisement dont les coordonnées sont pH=13,83 et E =0,570 V

$$E = 1.23V + \frac{0.06V}{4} \log(0.2 \cdot h^4)$$



$$E = 1.22V - 0.06 \cdot \text{pH}$$

Quelle est la pente de la frontière MnO₂ / Mn²⁺ ? $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Pente = -2*0.06 V/pH Les frontières MnO₄⁻ / MnO₂ et O₂ / H₂O se coupent à pH = 22.8

$$E = \frac{0.06V}{2} \log \frac{h^2}{.2} \quad E = 0.02 \cdot 0.06 \text{ pH}$$

d) Les solutions aqueuses de permanganate sont métastables car leur domaine de prédominance ne se superpose pas avec celui de l'eau. Il y a donc une transformation en bioxyde de manganèse, lente cependant car on peut conserver les solutions aqueuses de permanganate plusieurs jours.

I.B.3)

a) Etude de la première étape



Le diagramme montre que MnO₄²⁻ est obtenu selon les lois de la thermodynamique pour des pH élevés et des pressions supérieures à 0,2 bar.

La forte basicité favorise la réaction. Les hautes pressions d'oxygène également.

b) Etude de l'électrolyse

L'ion manganate est oxydable à l'état d'ion permanganate, tandis que l'oxygène dissous dans l'eau peut être réduit à l'état d'eau ou l'eau peut être réduite à l'état H₂.

Thermodynamiquement, il est plus facile de réduire l'oxygène dissous car l'écart de potentiel est plus petit.

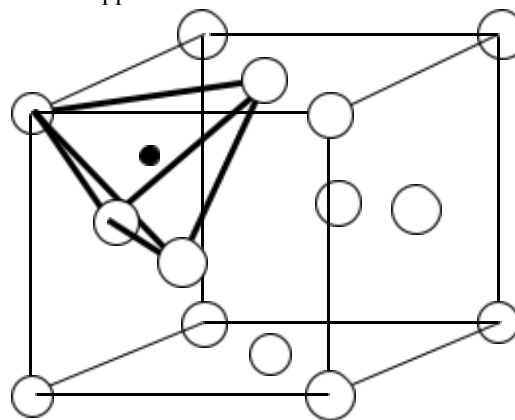
C'est en réalité la réduction de l'eau qui est observée à la cathode avec dégagement d'hydrogène. Ceci parce que la dissolution de l'oxygène dans l'eau est lente et peu importante.

I.C – La pile Leclanché

I.C.1)

a) Mn₂O₃ se dismute en milieu acide pour donner l'ion Mn²⁺ et MnO₂. Cette dismutation s'écrit : $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ L'attaque d'un minéral par une solution aqueuse acide s'appelle une lixiviation.

b)



Les 8 sites tétraédriques occupent les centres des 8 petits cubes d'arête a/2.

Dans une maille, on a $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ ion Mn³⁺ et $3 / 4 \cdot 8 = 6$ ion O²⁻. On retrouve la formule Mn₂O₃.

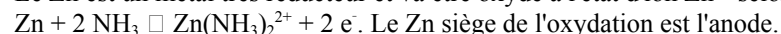
La coordinnence de chaque ion O^{2-} est 4 puisqu'il est au centre d'un tétraèdre d'ions Mn^{2+} . Pour celle des ions Mn^{2+} elle n'est pas visible sur un dessin comme ci dessus où une seule maille cubique est représentée.

Dans un cristal ionique stable, ce sont les ions de signe contraire qui se touchent, donc la distance Mn^{2+} à O^{2-} est la somme des rayons ioniques que je désigne par r_r . r_r est les $\frac{3}{4}$ de la hauteur h du tétraèdre : $h = \frac{4}{3}r_r$. Dans un tétraèdre régulier de côté d , $d^2 = h^2 + (2/3 \cdot h)^2$ soit $d^2 = 13/9 \cdot h^2 = 13/9 \cdot 16/9 \cdot r_r^2$ et enfin, a côté du cube est relié à d par $a = d \cdot 2^{1/2}$. Finalement $a = 4 \cdot 13^{1/2} / 9 \cdot 2^{1/2} \cdot r_r$ ce qui donne $a = 462.311$ pm. Vérifions la stabilité de la structure ionique en calculant la distance entre 2 ions Mn^{2+} voisins. Elle est de 326.9 pm à comparer à $2 \cdot 80$ pm, ce qui montre que les ion Mn^{2+} ne se touchent pas, assurant la stabilité.

Masse volumique = $(4 \cdot 55 + 6 \cdot 16) / 6.02E23 / (a \cdot 1E-10)^3 = 5.312$ g/cm³.

I.C.2) Etude de la pile

a) Le Zn est un métal très réducteur et va être oxydé à l'état d'ion Zn^{2+} selon



Le dioxyde de manganèse, cathode dans la pile, sera réduit à l'état de $MnOOH$ selon $MnO_2 + 1 e^- + H^+ \rightarrow MnOOH$

b) La f.e.m. standard de la pile sera la différence des potentiels standards rédox, soit $1.16 - (-0.89) = 2.05$ V

c) A l'anode, la consommation d'ammoniac déplace la réaction d'équilibre avec l'ion ammonium selon $NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$ ce qui explique l'acidité du liquide visqueux qui s'échappe d'une pile usagée.

Tant qu'il y a du zinc, le fer est protégé car c'est le Zn plus électronégatif qui est attaqué, mais quand la pile est usée, si l'oxydant est toujours présent tandis que le Zn est absent, alors c'est le Fe qui subit l'oxydation. Mais les oxydes de Fe ont un volume massique supérieur au métal d'où un gonflement de la pile.

Partie II – Faisceau laser gaussien, perçage laser

II.A – Les ondes planes et sphériques

II.A.1)

$$a) \quad \text{div} \vec{E} = 0 \quad \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{div} \vec{B} = 0 \quad \text{rot} \vec{B} = \mu_o \epsilon_o \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

b) On applique l'opérateur rotationnel sur chaque membre de l'équation de Maxwell

$$-\Delta \vec{E} = -\epsilon_o \mu_o \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

Faraday d'où et on effectue de même avec l'équation de Maxwell Ampère pour obtenir le résultat équivalent avec $\vec{B}$.

c) Une onde plane progressive se propage et est caractérisée par une direction de plan, telle que dans tout plan ayant cette direction, la grandeur est uniforme à un instant donné.

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} = \epsilon_o \mu_o \frac{\partial^2 g}{\partial t^2}$$

Il faut résoudre qui a une solution générale, superposition de

solutions se propageant en sens inverses à la vitesse c telle que $\epsilon_o \mu_o c^2 = 1$.

II.A.2)

a) C'est une onde plane dans le vide donc d'après le cours, elle se propage à la vitesse c

$$\frac{\omega}{|k|} = c$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

d'où . La longueur d'onde est la période spatiale

b) Les ondes électromagnétiques planes dans le vide sont transversales, $\vec{k}$ et $\vec{u}$ sont donc perpendiculaires. C'est une onde à polarisation rectiligne.

c) Utilisons l'équation de Maxwell Ampère et la propriété pour une onde ayant une

représentation telle que celle de $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-ikz} e^{i\omega t}$ donc $-ik \wedge \vec{E} = -i\omega \vec{B}$

II.A.3)

$$OP = |z| \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{x}{z} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{y}{z} \right)^2 \right]$$

Dans la phase de l'onde k , OP est remplacé

$$k|z| + \frac{k|z|}{2} \left[\left(\frac{x}{z} \right)^2 + \left(\frac{y}{z} \right)^2 \right]$$

par et par conséquent

$$\psi = \frac{k|z|}{2} \left[\left(\frac{x}{z} \right)^2 + \left(\frac{y}{z} \right)^2 \right] = \frac{\pi}{\lambda} \frac{x^2 + y^2}{|z|}$$

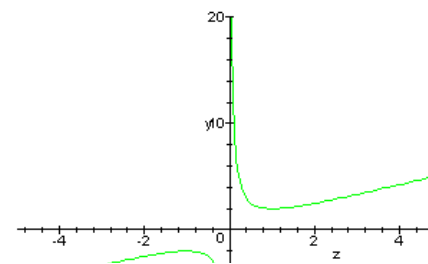
A grande distance de la source, l'onde est voisine d'une onde plane, le vecteur de Poynting est proportionnel au carré de l'amplitude de E . Quand il est multiplié par l'aire de la sphère de rayon OP , il fournit la puissance rayonnée qui ne doit pas dépendre de la

distance. Donc $A_{(OP)}^2 OP^2 = \text{constante}$ L'amplitude décroît donc comme l'inverse de la distance.

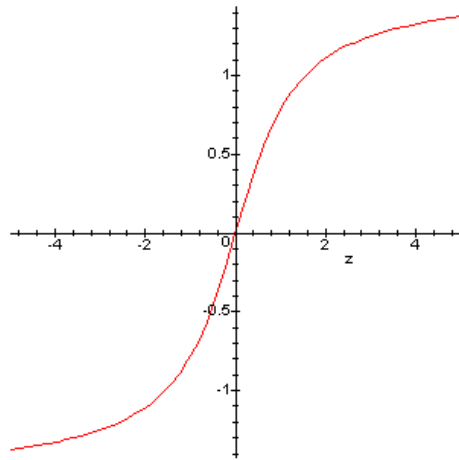
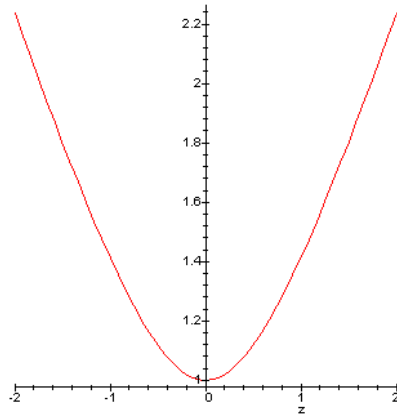
II.B- L'onde gaussienne

II.B.1)

Les points de tangence horizontale sont obtenus pour $z = z_R$.



Pour z



Pour $z = z_R$, $\phi = \pi / 4$. Asymptotes horizontales à $-\pi / 2$ et $\pi / 2$

II.B.2)

a) On a remarqué au II.A.3 qu'une onde sphérique s'éloignant de l'origine, allant vers les grands z, possédait une phase comme pour une onde plane, à savoir $\omega t - kz + \phi_o - \psi$, ψ

$$\psi = \frac{\pi}{\lambda} \frac{x^2 + y^2}{|z|}$$

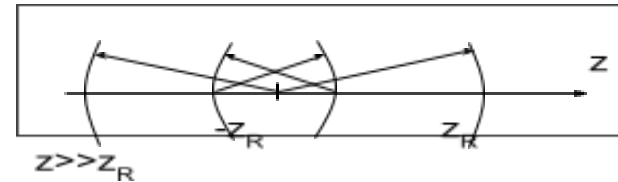
ayant été calculé, où z représente la distance à la source d'onde sphérique, c'est à dire le rayon de courbure. Pour z fixé et positif, la phase de l'onde

sphérique est $\omega t + \phi_o - \frac{\pi}{\lambda} \frac{x^2 + y^2}{z}$, c'est à dire la même phase que pour l'onde gaussienne, z étant remplacé par $R_{(z)}$. Mais z était le rayon de courbure de la surface d'onde, avec une centre à gauche, donc $R_{(z)}$ est le rayon de courbure de l'onde gaussienne avec un centre à gauche.

Si z est négatif dans l'onde gaussienne, comme l'onde gaussienne va toujours vers les grands z, il faut la comparer à une onde sphérique dans les z négatifs, allant vers la droite et convergente. Il faut donc remplacer k par $-k$ dans le II.A.3. Pour z fixé, la

phase de l'onde sphérique est encore $\omega t + \phi_o - \frac{\pi}{\lambda} \frac{x^2 + y^2}{z}$ car il y a dans ψ , 2 changements de signe, l'un dû à k, l'autre dû à la valeur absolue sur z en tenant compte de z négatif. On retrouve la même phase que pour l'onde gaussienne, z étant remplacé par $R_{(z)}$. Mais -z était le rayon de courbure de la surface d'onde, avec une centre à droite, donc $-R_{(z)}$ est le rayon de courbure de l'onde gaussienne avec un centre à droite.

Pour $z = 0$, $R_{(z)}$ est infini, c'est à dire que la surface d'onde est un plan, l'onde a perdu localement sa sphéricité.



sphérique, de centre l'origine.

Pour $z = z_R$ le rayon de courbure est $2 z_R$ donc le centre de courbure est situé à l'abscisse $-z_R$. Pour $z \gg z_R$ ou $z \ll -z_R$, l'onde est approximativement

$$\arctan\left(\frac{z}{z_R}\right) + \omega t - kz$$

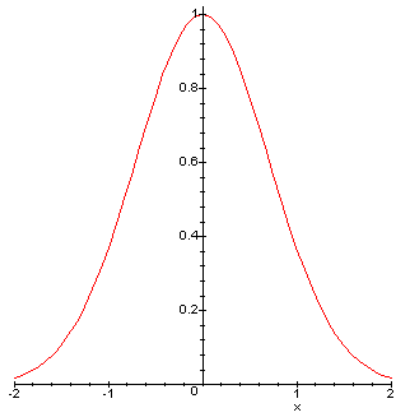
b) La phase pour un point de l'axe d' abscisse z est donc la phase de B moins celle de A, a la valeur normale qui serait celle pour une propagation entre les 2 points à la célérité c, augmentée de l'effet de l'arctan donc $\pi/2 - (-\pi/2) = \pi$. Le passage par l'origine a donné à l'onde un supplément de phase de π , ce qui est bien connu pour une onde passant par un point de convergence. Cette anomalie est constatée dans certains dispositifs interférentiels où une onde passe par un point de convergence, l'autre non.

II.B.3)

a) Le produit scalaire a pour valeur le carré de

$$I_{(z,r)} = \frac{A_o^2}{2} \left(\frac{\omega_o}{\omega_{(z)}} \right)^2 e^{-2 \frac{r^2}{\omega_{(z)}^2}}$$

b)



La fonction $I_{(z,r)}$ à z fixé est de la forme $I = I_o e^{-r_{\text{réduit}}^2}$ en posant $r_{\text{réduit}} = \frac{r}{\omega_{(z)}}$

qui amène à introduire $\frac{\omega_{(z)}}{\sqrt{2}}$, valeur de r pour laquelle l'intensité subit une division par e comparée à sa valeur sur l'axe. $I_{(z,r)}$ est une gaussienne. $\omega_{(z)}$ décrit l'étalement de l'onde gaussienne autour de l'axe.

c) Les étalements à toute abscisse z sont proportionnels à ω_o . En outre ω_o décrit l'étalement de l'onde à l'origine. C'est l'endroit où elle est la moins étalée, ce qui légitime pour ω_o le nom de rayon de pincement de l'onde.

d) Si z très supérieur à z_R ,

$$\omega_{(z)} = |z| \frac{\omega_o}{z_R}$$

$$A_o \frac{\omega_o}{\omega_{(z)}} e^{-\frac{x^2+y^2}{\omega_{(z)}^2}}$$

On a donc

Comme $\frac{\omega_{(z)}}{|z|}$ représente la tangente de l'angle sous lequel on voit la tache principale, il

est logique de poser $\tan \theta = \frac{\omega_o}{z_R}$. On a aussi $\tan \theta = \frac{\lambda}{\pi \omega_o}$ ou encore

$$\tan \theta = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{z_R}}$$

II.B.4)

a) on obtient $\theta = 1.343\text{E-}3$ radian et $z[R] := .1116$ en mètre

Pour un pointage précis, il faut se placer au point de pincement maximum du faisceau, ce qui n'est possible que si le point $z = 0$ de la description mathématique de l'onde gaussienne est accessible. Si plus vraisemblablement le point de pincement maximum est en sortie de l'appareil, et que l'on souhaite pointer à 2 m, 2 m étant très supérieur à z_R , on peut utiliser l'angle de divergence et la précision du pointage à cette distance sera 2 mètre * θ soit 2,68 mm. On peut diminuer θ en augmentant ω_o mais comme cela augmente aussi z_R , il faut prendre garde à l'approximation : 2 mètre $\gg z_R$.

b) $\lambda = 400$ nm se trouve aux limites du visible dans le violet.

$\lambda = 10,6$ μm se trouve dans les infra rouge en dehors du domaine visible.

Pour le laser à excimère : $\omega_o = .113$ mm tandis que pour le laser à CO_2 , on a

$\omega_o = .581$ mm.

Pour travailler à 2 mètre, il faut diminuer θ donc comme vu plus haut, il faut prendre ω_o plus grand, soit prendre le laser à CO_2 .

II.C-La cavité laser

II.C.1)

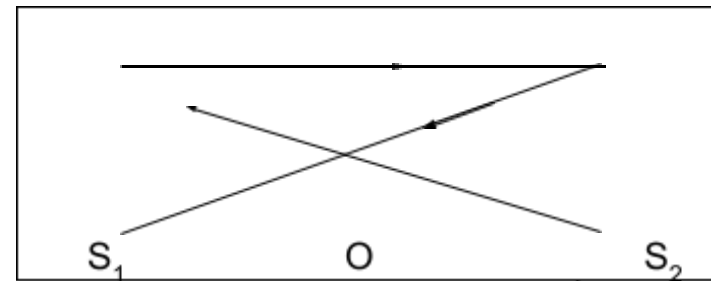
A doit être le centre de courbure du miroir, soit le point C. La surface d'onde passant par S et la surface du miroir sont confondues.

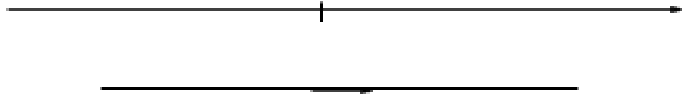
II.C.2)

a) Le foyer principal d'un miroir sphérique est au milieu du segment joignant le sommet et le centre. Cette cavité est dite confocale parce que les foyers des 2 miroirs sont confondus, au point O en l'occurrence. Le stigmatisme du miroir sphérique n'est qu'approché pour un point à l'infini sur l'axe et son image au foyer principal, d'autant mieux que l'approximation, dite de Gauss est vérifiée. Cette approximation exige des rayons paraxiaux et des distances à l'axe toujours très inférieures aux rayons de courbure.

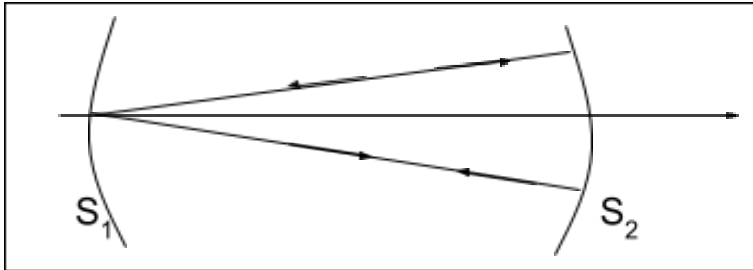
Le stigmatisme rigoureux est obtenu pour un point à l'infini sur l'axe d'un paraboloïde de révolution et son image, qui est le foyer du paraboloïde.

b)





Un rayon se réfléchissant en S_1 ou S_2 fait des allers et retours sur 2 segments



II.C.3)

- a) L'onde parvenant sur le miroir S_2 se réfléchira sur elle même si la surface d'onde passant par S_2 coïncide avec le miroir, donc si $R_{(z=L/2)}$ est égal à $R_1 = L$. On applique là le théorème de Malus qui dit que les rayons sont perpendiculaires aux surfaces

d'onde. Cela donne la relation $\frac{L}{2} + 2\frac{z_R^2}{L} = L$ ou $z_R = \frac{L}{2}$ On obtient la même condition pour l'autre miroir.

- b) $\omega_o^2 = \frac{\lambda L}{2\pi}$ En S_1 ou en S_2 , $\omega = \sqrt{2}\omega_o$
 $\tan \theta = \frac{\lambda}{\pi\omega_o}$ ce qui donne $\theta = .116E-2$ radian
- c) $z_R = 15 \text{ cm}$, $\omega_o = .174 \text{ mm}$

II.D- Perçage laser

II.D.1)

- a) La température ne varie pas quand l'argument de la fonction F ne varie pas, donc si l'on se déplace à la vitesse v_f sur l'axe des x . Dans un référentiel en translation le long de l'axe des x à la vitesse v_f , les températures ne dépendent plus du temps.

- b) $-v_f F' = DF''$ On posera donc $\frac{v_f}{D} = \frac{1}{d}$ et $F' = A \exp\left(-\frac{X}{d}\right)$ X étant la

variable de la fonction F' .
 $F = A \exp\left(-\frac{X}{d}\right) + B$ Puisque le front de fusion est toujours à la température T_f , et que $X=0$ pour le front de fusion, pour $X=0$, $F=T_f$ donc $T_f = A + B$

A un instant donné, si x tend vers l'infini, F tend vers T_o . Donc pour $X \rightarrow \infty$, F tend vers T_o . $T_o = B$ et par conséquent, $A = T_f - T_o$.

$$T_{(x,t)} = (T_f - T_o) \exp\left(-\frac{x - v_f t}{d}\right) + T_o$$

l'échauffement se fait sentir dans le barreau sur la distance d .

II.D.2)

- a) La puissance du faisceau laser sert à faire fondre l'aluminium et à propager une puissance calorifique dans le barreau. Par unité de surface, la première puissance est

$$v_f \rho L_f \text{ tandis que la deuxième s'exprime avec la loi de Fourier } -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}_{\text{front}} \text{ On}$$

$$I_o = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}_{\text{front}} + v_f \rho L_f$$

a donc

- b) Mais le gradient de température sur le front se déduit de $T_{(x,t)}$ et vaut

$$-\frac{1}{d}(T_f - T_o) = -\frac{v_f}{D}(T_f - T_o) \text{ d'où}$$

$$I_o = +\lambda \frac{v_f}{D}(T_f - T_o) + v_f \rho L_f \text{ et } v_f = \frac{I_o}{\rho L_f + \frac{\lambda}{D}(T_f - T_o)}$$

$$v_f = \frac{I_o}{\rho(L_f + C(T_f - T_o))}$$

II.D.3)

- a) $v_f = 38.14 \text{ m/s}$ $\frac{v_f}{D} = \frac{1}{d}$ $D = 86,4 \text{ E-6}$ $d = 2,26 \mu\text{s}$ durée de perçage de $50 \mu\text{m}$: $1,31 \mu\text{s}$.
- b) Il faut remplacer T_f par T_v et L_f par L_v dans les calculs précédents.
 $v := 2.837 \text{ m.s}^{-1}$ La distance caractéristique devient $30.45 \mu\text{m}$. durée := $17,620 \mu\text{s}$
- c) La chaleur ne s'évacue pas seulement sur la profondeur du barreau, mais aussi latéralement.