ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

CONCOURS D'ADMISSION 2023

VENDREDI 21 AVRIL 2023
08h00 - 13h00
FILIÈRE PC – Épreuve n° 9
PHYSIQUE-CHIMIE (L)

Durée : 5 heures

- *L'utilisation de calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.*
- *Les parties relatives à la chimie et à la physique doivent être rédigées sur des copies distinctes, et en tête desquelles doit être mentionné* "Chimie" *ou* "Physique".
- *Les copies doivent être numérotées continûment, sur l'ensemble des deux parties.*

Cette épreuve comprend deux parties indépendantes. La première concerne la physique et propose une étude du phénomène d'effusion gazeuse. La seconde est dédiée à la chimie et s'intéresse à quelques aspects de la chimie du bore.

→ *Le barème est réparti à poids égal sur les parties physique et chimie. Il est conseillé de ne pas consacrer plus de deux heures et trente minutes à chacune d'elles.*

→ *Les résultats des applications numériques, ainsi que les ordres de grandeur, seront donnés avec un chiffre significatif.*

→ *Les références des questions abordées devront être indiquées de façon visible et claire.*

Partie Physique : Effusion gazeuse

Nous nous proposons d'étudier le phénomène d'effusion gazeuse. Ce phénomène se rapporte à l'échappement d'un gaz à travers un orifice percé dans la paroi de l'enceinte contenant ce gaz. Le régime d'échappement est effusif lorsque le trou est tel que les atomes (ou molécules) le franchissent sans subir de collision entre eux (elles) (hypothèse notée $\mathcal{H}_{\text{eff}}$). Les atomes (ou molécules) passent alors à travers le trou comme un ballon passerait à travers une fenêtre ouverte, la condition de son passage ne dépendant que de la direction de son lancer. Cette analogie suggère que nous devons nous placer au niveau atomique et adopter un point de vue statistique pour étudier ce phénonème.

Cette étude comprend quatre parties. La première porte sur des considérations générales. La seconde est consacrée à l'étude de la distribution des vitesses des atomes d'un gaz à l'équilibre thermodynamique. La troisième s'intéresse à l'expression du flux effusif. Enfin, la quatrième propose quelques applications. Les deux premières parties sont indépendantes. La troisième est liée à la deuxième et la quatrième à la troisième.

→ *Les réponses aux questions, en particulier lorsqu'elles relèvent de considérations qualitatives, devront être systématiquement argumentées. En outre, elles devront être rédigées de façon claire et concise.*

Notations, données et formulaire - Hypothèses générales.

❒ Les grandeurs qui apparaissent dans la liste ci-dessous seront introduites dans la suite (certaines sont définies sur la figure (1)). Les valeurs numériques sont données avec un chiffre significatif.

- Constante de Boltzmann : $k_{\text{B}} = 1\times10^{-23}$ J·K^{-1}
- Température de thermalisation : $T_0 = 300$ K
- Masse d'un atome (hélium) du gaz : $m = 7\times10^{-27}$ kg
- Volume d'une enceinte (supposée cubique) : V
- Aire de la section de l'orifice d'effusion (trou circulaire) : s

Nous notons I_n l'intégrale généralisée suivante :

$$I_n = \int_0^\infty x^n \exp(-x^2)\,\mathrm{d}x \quad (n \in \mathbb{N}) \tag{1}$$

Ses quatre premières valeurs sont les suivantes :

$$I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad ; \quad I_1 = \frac{1}{2} \quad ; \quad I_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \quad ; \quad I_3 = \frac{1}{2} \tag{2}$$

❒ Cette étude sera conduite dans le cadre suivant :

- La pesanteur n'est pas prise en compte.
- Le gaz est monoatomique et parfait.
- Sa température reste fixée par un thermostat.
- Ses évolutions sont considérées comme étant quasi-statiques. Cela signifie, en particulier, que les grandeurs thermodynamiques intensives se rapportant au gaz seront considérées, à tout instant, comme uniformes dans chacune des enceintes.

1 Considérations préliminaires.

Nous considérons deux enceintes cubiques identiques, de volume V, pouvant échanger des atomes de gaz à travers un orifice circulaire d'aire s percé dans leur paroi commune. Les enceintes sont en contact avec un thermostat qui fixe leur température et celle du gaz à T_0. Ce système est illustré sur la figure (1), à un instant donné. Chacun des atomes (représentés par des points) est alors animé d'une certaine vitesse représentée par une flèche. La vitesse des atomes est répartie selon une certaine distribution continue, à la fois selon sa direction et sa norme.

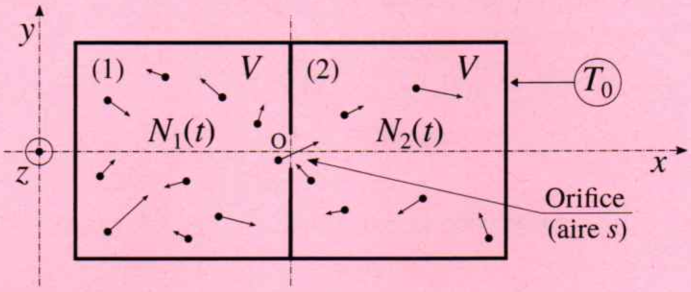

FIGURE 1 – Deux enceintes cubiques identiques (1) et (2), de volume V, échangeant des atomes de gaz par l'intermédiaire d'un "petit" orifice d'aire s. Le gaz, dans chacune des enceintes, est à la température T_0 supposée uniforme et constante.

Nous notons $N_1(t)$ et $N_2(t)$ les nombres[1] d'atomes occupant respectivement les enceintes (1) et (2), à l'instant t. La situation initiale est telle que $N_1(t=0) = N$ et $N_2(t=0) = 0$.

1. Rappeler la définition du "libre parcours moyen", que nous noterons ℓ, d'un atome (ou d'une molécule) dans un gaz.

2. L'échappement du gaz par un trou s'effectue en régime effusif à condition que l'hypothèse, notée $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ dans la présentation de l'étude, soit vérifiée. Indiquer quelle condition l'aire s de la section du trou doit alors satisfaire.

3. Représenter, qualitativement, l'allure de l'évolution temporelle de chacun des nombres d'atomes $N_1(t)$ et $N_2(t)$.

4. Préciser de quelles grandeurs le temps caractéristique τ de ces évolutions dépend, *a priori*.

Indiquer s'il apparaît alors possible d'accéder à la forme de la dépendance de τ vis-à-vis de ces grandeurs, sur la seule base d'une analyse dimensionnelle.

5. Analyser le caractère réversible ou irréversible de ces évolutions.

2 Distribution des vitesses des atomes du gaz.

Dans cette partie, nous nous plaçons dans le cas général d'un gaz (monoatomique) contenu dans une enceinte thermalisée à la température T_0, à l'équilibre thermodynamique. Nous notons $\vec{u} = u_x\,\vec{e}_x + u_y\,\vec{e}_y + u_z\,\vec{e}_z$, où $(u_x, u_y, u_z) \in \mathbb{R}^3$, une vitesse.

La probabilité élémentaire d^3P, par unité de volume, que la vitesse d'un atome appartienne à l'intervalle $[\vec{u}, \vec{u} + \mathrm{d}\vec{u}]$ $(\mathrm{d}u_x > 0, \mathrm{d}u_y > 0, \mathrm{d}u_z > 0)$, s'exprime par la relation suivante :

$$\mathrm{d}^3P(\vec{u}) = p\,\mathrm{d}u_x\mathrm{d}u_y\mathrm{d}u_z \quad \text{où} \quad p = A^3\exp(-a\vec{u}^2) \quad ; \quad a = \frac{m}{2k_\mathrm{B}T_0} \quad ; \quad A = \mathrm{Cste} \in \mathbb{R}_+^\star \tag{3}$$

Nous notons, parallèlement :

$$\mathrm{d}P_i(u_i) = p_i\,\mathrm{d}u_i \quad \text{où} \quad p_i = A\exp(-au_i^2) \quad (i = x, y, z) \tag{4}$$

1. Il s'agit de nombres "moyens", c'est-à-dire non sujets aux fluctuations temporelles d'origine microscopique. Le temps caractéristique de ces dernières est très inférieur à celui de l'évolution de ces nombres et à laquelle nous allons nous intéresser.

Par ailleurs, la moyenne d'une grandeur $F = F(\vec{u})$, sur un domaine de vitesses $\mathcal{D}^3 \subset \mathbb{R}^3$, pondérée par la distribution de probabilité $p = p(\vec{u})$, est définie par l'égalité suivante :

$$\langle F \rangle_{\mathcal{D}^3} = \int_{\mathcal{D}^3} F(\vec{u})\, \mathrm{d}^3 P(\vec{u}) \tag{5}$$

6. Indiquer la condition que la constante A doit satisfaire. En déduire l'expression de cette constante en fonction de m et du produit $k_\mathrm{B} T_0$.

7. Représenter l'allure graphique de la fonction $p_x = p_x(u_x)$ pour deux températures T_0 et $T_1 > T_0$ (en correspondance, sur le même repère). Commenter ces tracés.

8. La valeur moyenne $\langle u_x^2 \rangle_\mathbb{R}$ s'exprime par une relation qui prend la forme suivante :

$$\langle u_x^2 \rangle_\mathbb{R} = \int_\mathbb{R} \mathrm{d}u_x f(u_x) \tag{6}$$

Exprimer la fonction f (on conservera la constante A sans développer son expression). Représenter son allure graphique.

9. Exprimer les moyennes $\langle \vec{u} \rangle_{\mathbb{R}^3}$ et $E_\mathrm{c} = \langle (1/2) m \vec{u}^2 \rangle_{\mathbb{R}^3}$ en fonction de $k_\mathrm{B} T_0$.

Commenter chacun de ces résultats.

Calculer l'ordre de grandeur de $u_\mathrm{rms} = \sqrt{\langle \vec{u}^2 \rangle_{\mathbb{R}^3}}$.

3 Expression du flux effusif.

Il s'agit d'exprimer le nombre d'atomes sortant de l'enceinte (1) au profit de l'enceinte (2), par unité de temps (nous ne nous préoccupons pas, dans cette section (**3**), des atomes qui franchissent le trou dans l'autre sens). Choisissons, arbitrairement, un domaine élémentaire de vitesse $\mathrm{d}\mathcal{D}_v = [\vec{u}, \vec{u} + \mathrm{d}\vec{u}]$ où $\vec{u} = u\,\vec{n}$ ($\vec{n}^2 = 1$ et $\vec{n} \cdot \vec{e}_x > 0$). La figure (2) place le vecteur $\vec{n}$ dans le contexte de l'étude (afin de simplifier cette figure, $\vec{n}$ est représenté dans le plan (O, x, y)).

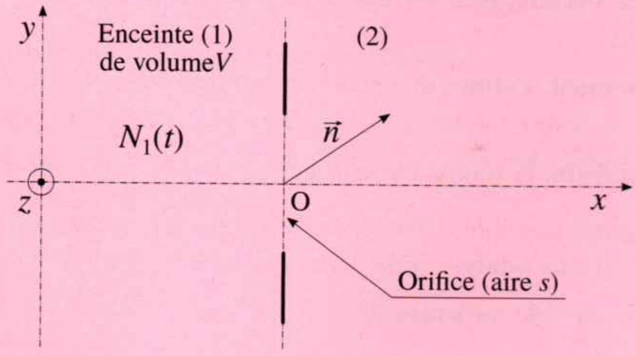

FIGURE 2 – Vecteur unitaire $\vec{n}$ ($\vec{n} \cdot \vec{e}_x > 0$), choisi arbitrairement, définissant une direction et un sens particuliers de la vitesse des atomes dans l'enceinte.

10. Reproduire le schéma de la figure (2). Y représenter le volume élémentaire $\mathrm{d}\mathcal{D}$ contenant l'ensemble des atomes qui s'échapperont de l'enceinte (1), par le trou, entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$, et dont la vitesse est égale à $\vec{u}$ (à $\mathrm{d}\vec{u}$ près). Exprimer $\mathrm{d}\mathcal{D}$ puis le nombre élémentaire $\mathrm{d}N_\mathrm{a}$ d'atomes qu'il contient. On exprimera la grandeur $\mathrm{d}N_\mathrm{a}$ en fonction de N_1, V, s, u_x et $\mathrm{d}t$.

11. En prenant en compte la distribution des vitesses définie par l'équation (3), exprimer le nombre moyen d'atomes sortant de l'enceinte (1), par unité de temps. Nous notons $\dot{N}_{1/2}$ cette grandeur et l'écrivons sous la forme suivante :

$$\dot{N}_{1/2} = \frac{N_1}{\tau} \tag{7}$$

Exprimer la constante positive τ en fonction de V, s, m et $k_\mathrm{B} T_0$.

N.B. : Dans la suite, on utilisera directement la relation (7), en conservant le paramètre τ sans développer son expression.

12. Calculer l'ordre de grandeur de τ dans le cas où $s = 1\,\mu\mathrm{m}^2$.

13. Commenter ce résultat, notamment au regard des hypothèses adoptées.

14. Nous souhaitons que le libre parcours moyen ℓ des atomes vérifie l'inégalité suivante :

$$\ell > 10 \times \sqrt{s} \tag{8}$$

En déduire l'expression de la pression $P_{\max}$ que le gaz d'atomes, dans l'enceinte, ne doit pas excéder.

Après avoir fixé l'ordre de grandeur de σ estimer celui de la pression $P_{\max}$.

Donnée : Le libre parcours moyen d'une particule, en mouvement au sein de ses semblables, est lié à la section[2] *σ de ces particules et à leur concentration numérique n (nombre par unité de volume) par la relation suivante (à un éventuel préfacteur numérique près) :*

$$\ell = \frac{1}{n\sigma} \tag{9}$$

4 Dynamique d'échange d'atomes.

Cette partie met en œuvre l'équation (7), dans quelques situations particulières.

4.1 Système fermé formé de deux enceintes.

Nous nous plaçons ici dans la situation décrite dans la partie (**1**) où deux enceintes identiques, thermalisées à la température T_0, échangent des atomes par l'intermédiaire d'un "petit" orifice (se reporter à la figure (1)).

15. Établir le système d'équations différentielles vérifié par les nombres d'atomes $N_1 = N_1(t)$ et $N_2 = N_2(t)$ contenus dans chacune des enceintes.

16. Exprimer la solution $(N_1(t), N_2(t))$ correspondant aux conditions initiales $N_1(t=0) = N$ et $N_2(t=0) = 0$.

17. Il est possible de tirer parti du phénomène d'effusion gazeuse pour isoler, au moins partiellement, un composant particulier d'un gaz. Pour illustrer cette application, nous supposons que le gaz est formé de deux types d'atomes (a) et (b) et qu'il est initialement entièrement contenu dans l'enceinte (1). Il s'agit de recueillir, dans les meilleures conditions, un gaz enrichi (ou appauvri) de l'un de ses composants.

Expliquer sur quelle propriété du phénomène d'effusion cette application repose.

Justifier qu'il existe un instant optimal pour arrêter l'effusion. Exprimer le temps t^* correspondant.

Indiquer dans quelle situation concrète cette technique de séparation a été, ou peut être, utilisée.

N.B. : Il s'agit, dans cette question (**17**)*, de mettre en place quelques étapes qu'il conviendra de présenter clairement, avec les éventuelles notations introduites.*

4.2 Système ouvert formé de deux enceintes.

La situation est la même que celle décrite dans l'étude précédente à la différence près que l'enceinte (2) est ici percée d'un second trou (se reporter à la figure (3)). Ce trou, d'aire $s' = ks$ ($k \in \mathbb{R}_+$), donne sur le milieu extérieur que nous supposons être le vide. Nous notons τ_1 la constante de temps faisant intervenir l'aire s du trou de communication entre les deux enceintes (identiques) et τ_2 celle faisant intervenir l'aire ks (se reporter à l'équation (7)).

2. Il s'agit, en réalité, de la section "efficace" de diffusion, ou de collision.

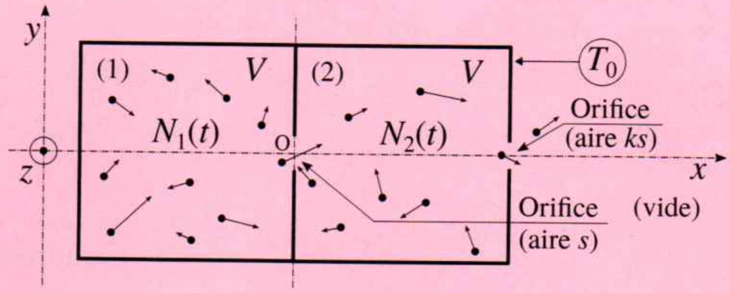

FIGURE 3 – Deux enceintes cubiques identiques (1) et (2), de volume V, échangeant des atomes de gaz par l'intermédiaire d'un "petit" orifice d'aire s. La seconde enceinte est percée d'un second trou d'aire ks, donnant sur l'extérieur (le vide). Le gaz est uniformément à la température T_0.

18. Établir le système d'équations différentielles, paramétré par les seules constantes τ_1 et k, vérifié par les nombres d'atomes $N_1 = N_1(t)$ et $N_2 = N_2(t)$ contenus dans chacune des enceintes.

19. Former l'équation différentielle vérifiée par la fonction $N_2 = N_2(t)$ (paramétrée par les seules constantes τ_1 et k).

20. Exprimer le facteur de qualité Q associé à cette équation différentielle. Analyser ce résultat.

21. Nous notons p_1 et p_2 les racines (qu'il est inutile de calculer) du polynôme caractéristique associé à l'équation différentielle vérifiée par la fonction $N_2 = N_2(t)$ (se reporter à la question (**19**)). Sur la base d'arguments physiques (c'est-à-dire non issus de calculs), indiquer pourquoi ces racines sont nécessairement, d'une part réelles, d'autre part négatives.

22. Exprimer la solution $N_2 = N_2(t)$ correspondant aux conditions initiales $N_1(t=0) = N$ et $N_2(t=0) = 0$, paramétrée par les constantes N, τ_1, p_1 et p_2. On ne cherchera pas à établir l'expression des racines p_1 et p_2.

23. La figure (4) représente l'évolution du rapport N_2/N vis-à-vis de la variable $T = t/\tau_1$, pour trois valeurs $k_1 = 0{,}1$; $k_2 = 1$ et $k_3 = 10$, du paramètre k.

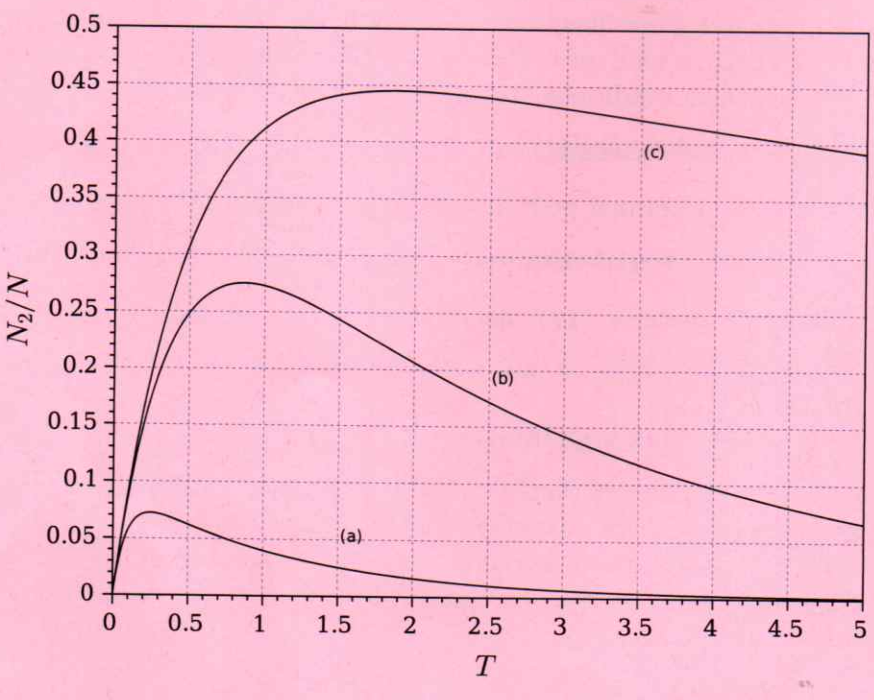

FIGURE 4 – Évolution du rapport N_2/N vis-à-vis de la variable $T = t/\tau_1$, pour trois valeurs $k_1 = 0{,}1$; $k_2 = 1$ et $k_3 = 10$, du paramètre k.

Indiquer la correspondance, en la justifiant, entre les références (a), (b) et (c) des tracés et les trois valeurs de k.

Analyser le comportement de ces évolutions aux temps courts ($T \ll 1$). Interpréter ce résultat.

24. Nous considérons la situation pour laquelle $k = k_1 = 0{,}1$. Représenter, qualitativement (c'est-à-dire qu'aucun calcul n'est à effectuer), l'allure de l'évolution de N_1/N vis-à-vis de la variable T, en correspondance avec celle de N_2/N. On commentera les tracés proposés.

25. Indiquer comment, expérimentalement (c'est-à-dire en pratique), l'évolution temporelle du nombre N_i d'atomes dans une enceinte (i) peut être suivie.

4.3 Système formé d'une série d'enceintes.

Le système étudié est maintenant constitué d'une suite de K enceintes identiques (cubiques, de côté $L = V^{1/3}$). Chaque enceinte (hormis les première et dernière) peut échanger des atomes avec ses deux voisines par l'intermédiaire d'un "petit" trou. Tous les trous sont identiques, de section notée s. Nous notons $N_i(t)$ le nombre d'atomes occupant l'enceinte (i), à l'instant t. Cette partie met en œuvre l'équation (7).

26. Établir l'équation différentielle reliant $N_{i-1}(t)$, $N_i(t)$ et $N_{i+1}(t)$, pour $1 < i < K$.

• Nous supposons dès lors que $K \gg 1$. En vue d'un passage à la limite continue, nous écrivons la variable discrète $N_i(t)$ de la façon suivante :

$$N_i(t) = f(x_i, t) \quad \text{où} \quad x_i = i \times L \tag{10}$$

Nous supposons que la fonction f peut être développée dans le voisinage de toute abscisse.

27. Établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la fonction f. Commenter ce résultat.

28. Indiquer à quelle condition, portant sur la suite (N_i) des nombres d'atomes, le passage à la limite continue que nous avons effectué reste justifiable.

29. Nous supposons que le système formé de l'ensemble des enceintes est fermé (c'est-à-dire qu'il n'y a aucune fuite vers l'extérieur). À l'instant intial, la première enceinte contient N atomes et les autres sont vides (nous ne tiendrons pas compte du fait que ces conditions intiales peuvent ne pas satisfaire la condition établie en réponse à la question (**28**)).

Représenter qualitativement l'allure graphique de l'évolution temporelle de la fonction $N(d, t)$ représentant le nombre d'atomes occupant l'enceinte d'abscisse d (dans la limite continue). Nous considérerons que cette enceinte se situe au milieu de la chaîne, ou dans son voisinage. On enrichira ce tracé d'éventuelles données.

4.4 Analogie électrocinétique.

Il s'agit d'établir une analogie, dans le domaine de l'électrocinétique, d'un système $\mathcal{S}$ formé de deux enceintes en communication par l'intermédiaire d'un orifice. L'une peut être, ou non, en communication avec l'extérieur par l'intermédiaire d'un second trou. Ces deux situations sont illustrées sur les figure (1) et (3). Cette partie met en œuvre, en particulier, l'équation (7).

N.B. : Toutes les réponses données devront être clairement argumentées.

30. Indiquer, sur la base d'une construction rigoureuse, quels sont les équivalents, pour le système $\mathcal{S}$, d'une charge électrique Q, d'un courant I, d'un potentiel électrique $V_{\text{élec}}$, d'une résistance R et d'une capacité C. On donnera l'expression de chacun de ces équivalents. En particulier, on exprimera la "résistance effusive" R_{eff} en fonction de m, $k_B T_0$ et s (aire de la section d'un trou).

31. Représenter, par un schéma, l'analogue électrique du système fermé formé de deux enceintes en communication par l'intermédiaire d'un trou (se reporter à la figure (1)).

32. Représenter, par un schéma, l'analogue électrique du système formé de deux enceintes en communication par l'intermédiaire d'un trou (aire s), l'une étant en communication avec l'extérieur (le vide) par l'intermédiaire d'un second trou (aire s') (se reporter à la figure (3)).

33. Indiquer quelle différence fondamentale il existe toutefois entre le système $\mathcal{S}$ et son analogue électrocinétique.