Le spectromètre de masse

Bac S 2014 Polynésie (ancien programme) · Exercice 2 **9,5 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Vérifier, par un calcul, la valeur numérique de l'abscisse du pic moléculaire du spectre de masse de la pentan-2-one.

Données utiles $C_5H_{10}O$; $M(C) = 12\ g \cdot mol^{-1}$; $M(O) = 16\ g \cdot mol^{-1}$; $M(H) = 1{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; pic le plus à droite du spectre : abscisse 86

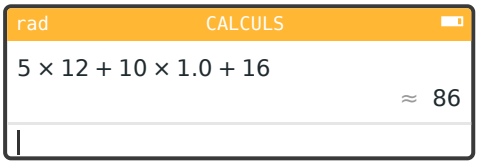
L'abscisse du pic moléculaire est numériquement égale à la masse molaire de la molécule intacte (document 1).

$$M(C_5H_{10}O) = 5\,M(C) + 10\,M(H) + M(O) = 5 \times 12 + 10 \times 1{,}0 + 16$$

$M(C_5H_{10}O) = 86\ g \cdot mol^{-1}$: c'est bien l'abscisse du pic moléculaire lue sur le spectre (86).

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : pour une somme, on garde la précision du terme le moins précis, ici l'unité. Dans les produits et quotients de la suite, les données ont deux chiffres significatifs : les résultats aussi.

À LA CALCULATRICE



1.2 Le pic d'abscisse 71 correspond au fragment C_4H_7O. À quelle abscisse apparaît le fragment complémentaire ?

Données utiles $M(C_5H_{10}O) = 86\ g \cdot mol^{-1}$ (1.1)

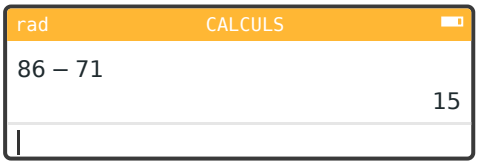
Les deux fragments issus d'une même coupure reconstituent la molécule : la somme de leurs masses molaires vaut $86\ g \cdot mol^{-1}$.

$$M(\text{complémentaire}) = 86 - 71 = 15\ g \cdot mol^{-1}$$

Le fragment complémentaire apparaît à l'abscisse 15 : c'est le groupe méthyle CH_3 ($12 + 3 \times 1{,}0 = 15$).

MÉTHODE
Toujours contrôler sur le spectre : un petit pic est bien présent à l'abscisse 15. Identifier le fragment (CH_3) confirme le calcul.

À LA CALCULATRICE



1.3.1 Écrire la formule semi-développée de la pentan-2-one.

Pentan-2-one : chaîne de cinq atomes de carbone, groupe carbonyle (cétone) porté par le carbone n° 2.

$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$, le carbone n° 2 étant doublement lié à l'atome d'oxygène (C=O).

PIÈGE
Placer le groupe C=O en bout de chaîne donne un aldéhyde (le pentanal), pas une cétone. Vérifier la formule brute obtenue : $C_5H_{10}O$.

1.3.2 Désigner par une flèche, sur la formule semi-développée, la liaison qui s'est coupée pour produire les fragments les plus abondants. Justifier.

Données utiles spectre : pic le plus haut à l'abscisse 43

Les fragments les plus abondants correspondent au pic le plus haut du spectre : abscisse 43.

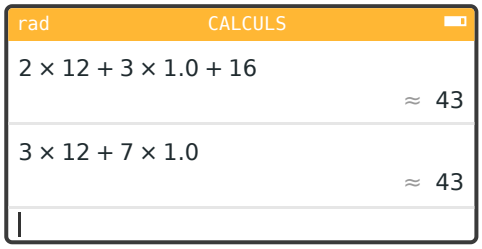
On cherche une coupure entre deux atomes de carbone donnant un fragment de masse molaire 43 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En coupant entre le carbone n° 2 et le carbone n° 3 :

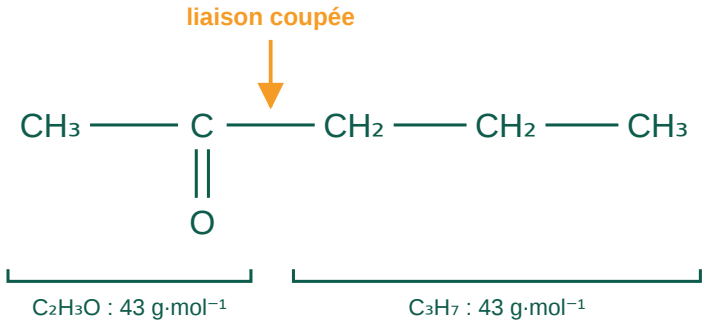
- CH_3-CO : $M = 2 \times 12 + 3 \times 1{,}0 + 16 = 43\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $CH_2-CH_2-CH_3$: $M = 3 \times 12 + 7 \times 1{,}0 = 43\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La liaison coupée est celle qui relie le carbone du groupe carbonyle au groupe CH_2 voisin : les deux fragments ont la même masse molaire, 43 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

COMPRENDRE
Les deux morceaux de cette coupure tombent à la même abscisse : leurs abondances s'ajoutent, d'où la hauteur du pic. Les autres coupures C–C donnent les couples 15 et 71, ou 57 et 29.

À LA CALCULATRICE





1.3.2 · Pentan-2-one : la liaison coupée donne deux fragments de même masse molaire

2.1 À quel domaine du spectre électromagnétique appartient la lumière émise par le laser ? Justifier.

Données utiles $\lambda = 337{,}1$ nm (document 2)

Dans le vide, le domaine visible s'étend environ de 400 nm (violet) à 800 nm (rouge).

Ici $\lambda = 337{,}1\ \text{nm} < 400\ \text{nm}$: la longueur d'onde est plus courte que celle du violet.

La lumière de ce laser appartient au domaine des ultraviolets (UV).

PIÈGE
Répondre « ultraviolet » sans comparer λ aux bornes du visible : la justification demandée est cette comparaison chiffrée.

2.2 Compléter le tableau de l'annexe par VRAI ou FAUX et donner une justification pour chacune des trois affirmations sur la lumière du laser.

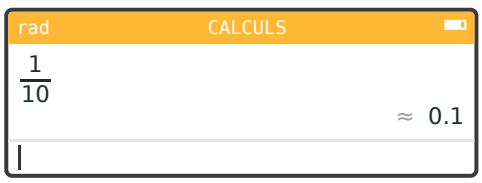
Données utiles document 2 : $\lambda = 337{,}1$ nm ; fréquence des impulsions $f = 10$ Hz ; impact sur la cible : 500 µm × 600 µm

- « La lumière est directive » : **VRAI**. Le faisceau diverge très peu : son impact sur la cible ne mesure que 500 µm × 600 µm.
- « La lumière est polychromatique » : **FAUX**. Elle ne contient qu'une seule longueur d'onde, 337,1 nm : elle est monochromatique.
- « Une impulsion toutes les 10 ms » : **FAUX**. La durée entre deux impulsions est $T = \dfrac{1}{f} = \dfrac{1}{10} = 0{,}10$ s, soit 100 ms.

VRAI ; FAUX ; FAUX

PIÈGE
Confondre la fréquence des impulsions (10 Hz), leur période (100 ms) et la durée d'une impulsion (4,0 ns). Ce sont trois grandeurs différentes du document 2.

À LA CALCULATRICE



Affirmation	VRAI ou FAUX	Justification
La lumière émise par le laser est directive.	VRAI	Le faisceau est très étroit : l'impact sur la cible ne mesure que 500 µm × 600 µm.
La lumière émise par le laser est polychromatique.	FAUX	Une seule longueur d'onde (337,1 nm) : la lumière est monochromatique.
Le laser produit une impulsion toutes les 10 ms.	FAUX	f = 10 Hz, donc T = 1/f = 0,10 s : une impulsion toutes les 100 ms.

2.2 · Annexe complétée (question 2.2)

2.3 Présenter succinctement le principe de l'émission stimulée en s'appuyant sur un schéma.

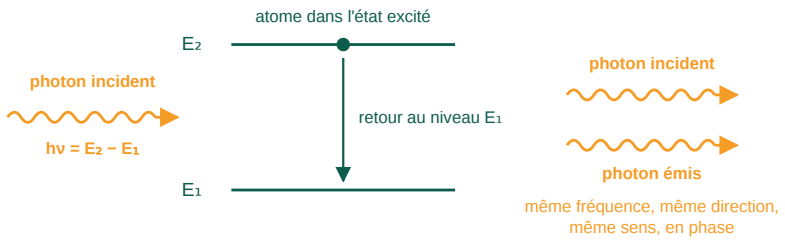
Un atome se trouve dans un état excité d'énergie E_2. Il reçoit un photon dont l'énergie est exactement égale à l'écart entre ce niveau et un niveau inférieur E_1 : $h\nu = E_2 - E_1$.

Ce photon incident n'est pas absorbé : il provoque le retour de l'atome au niveau E_1, avec émission d'un second photon.

Le photon émis est identique au photon incident : même fréquence, même direction et même sens de propagation, même phase. Un photon entre, deux photons identiques sortent : la lumière est amplifiée.

PIÈGE
Ne pas confondre avec l'émission spontanée, où l'atome excité se désexcite seul et émet un photon dans une direction quelconque.

COMPRENDRE
Le laser et l'émission stimulée ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale. La quantification des niveaux d'énergie et la relation $\Delta E = h\nu$, elles, restent à connaître.



2.3 · Émission stimulée : le photon incident déclenche l'émission d'un photon identique

2.4 Pour fragmenter une molécule, la puissance de l'impulsion laser par unité de surface doit-elle être inférieure ou supérieure à celle reçue du Soleil (1 kW par mètre carré) ? Justifier, puis vérifier que c'est le cas de ce laser.

Données utiles puissance de l'impulsion $P = 30$ kW ; surface de l'impact : 500 µm × 600 µm ; Soleil : $1\ \text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$

Les molécules exposées à la lumière du Soleil ne sont pas fragmentées : $1\ \text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$ ne suffit pas. Il faut donc une puissance par unité de surface **supérieure** à cette valeur.

Surface de l'impact : $S = 500 \times 10^{-6} \times 600 \times 10^{-6} = 3{,}0 \times 10^{-7}\ \text{m}^2$.

$$\frac{P}{S} = \frac{30}{3{,}0 \times 10^{-7}} = 1{,}0 \times 10^{8}\ \text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$$

$\frac{P}{S} = 1{,}0 \times 10^{8}\ \text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$: cent millions de fois la valeur solaire, la condition est largement vérifiée.

PIÈGE
Convertir les micromètres avant de multiplier : $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}$ m, donc $1\ \mu\text{m}^2 = 10^{-12}\ \text{m}^2$. En gardant P en kW, le résultat sort directement en $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$, comparable à la valeur solaire.

COMPRENDRE
Une impulsion de 30 kW pour un laser qui consomme 15 W : l'énergie est concentrée sur 4,0 ns. Chaque impulsion ne transporte que $30 \times 10^{3} \times 4{,}0 \times 10^{-9} = 1{,}2 \times 10^{-4}$ J.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$500 \times 10^{-6} \times 600 \times 10^{-6}$
$\approx 3 \times 10^{-7}$

$\dfrac{30}{3.0 \times 10^{-7}}$
$\approx 1 \times 10^{8}$

3.1.1 Représenter sur le schéma de l'annexe la force électrique $\vec{F}$ qui s'exerce sur un fragment ionisé $\mathrm{F_i}^+$ placé en A pour qu'il soit accéléré de la cible vers la grille. En déduire la direction et le sens du champ électrique $\vec{E}$.

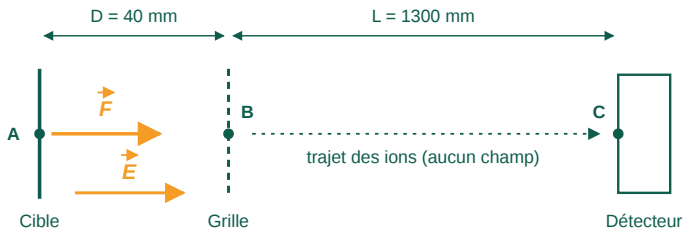
Le fragment part de A sans vitesse et doit être accéléré vers B : la force électrique $\vec{F}$ a la direction de la droite (AB) et est orientée de A vers B.

Le fragment porte la charge $q = +e$, donc $\vec{F} = q\,\vec{E} = e\,\vec{E}$. Comme $e > 0$, les vecteurs $\vec{F}$ et $\vec{E}$ sont colinéaires et de même sens.

$\vec{E}$ est perpendiculaire à la cible et à la grille (direction de la droite (AB)) et orienté de la cible vers la grille.

PIÈGE
Pour un ion négatif, $\vec{F}$ et $\vec{E}$ seraient de sens opposés. Toujours écrire $\vec{F} = q\,\vec{E}$ et regarder le signe de q avant de conclure.

COMPRENDRE
Le champ est orienté vers les potentiels décroissants : la cible est donc portée à un potentiel plus élevé que la grille, reliée à la masse sur le schéma.



3.1.1 · Annexe complétée : force électrique et champ électrique entre la cible et la grille

3.1.2 Montrer que la vitesse du fragment ionisé au point B s'écrit $v = \sqrt{\dfrac{2eU}{m}}$, puis calculer v pour $U = 20$ kV.

Données utiles $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C ; $U = 20\ \mathrm{kV} = 20 \times 10^{3}$ V ; $m = 7{,}1 \times 10^{-26}$ kg ; $E = \dfrac{U}{D}$; vitesse nulle en A

La force $\vec{F} = e\,\vec{E}$ est constante (champ uniforme) et de même sens que le déplacement $\overrightarrow{AB}$, de longueur D :

$$W_{AB}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \overrightarrow{AB} = e\,E\,D = e\,\frac{U}{D}\,D = e\,U$$

L'énergie cinétique en B est égale à ce travail (vitesse nulle en A) : $\dfrac{1}{2}\,m\,v^2 = e\,U$, d'où $v^2 = \dfrac{2eU}{m}$ et, la vitesse étant positive,

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1{,}6 \times 10^{-19} \times 20 \times 10^{3}}{7{,}1 \times 10^{-26}}}$$

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} = 3{,}0 \times 10^{5}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$

PIÈGE
Laisser U en kilovolts donne une vitesse fausse d'un facteur $\sqrt{1000} \approx 32$. La masse est déjà en kilogrammes : aucune conversion à faire de ce côté.

COMPRENDRE
La distance D disparaît du résultat : seule la tension U fixe l'énergie cinétique acquise, eU, la même pour tous les fragments de charge $+e$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\sqrt{\frac{2\times 1.6\times 10^{-19}\times 20\times 10^{3}}{7.1\times 10^{-26}}} \approx 300234.7$$

3.1.3 Pourquoi l'utilisation de la relativité restreinte ne s'impose-t-elle pas ici ?

Données utiles $v = 3{,}0\times 10^{5}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (3.1.2) ; $c = 3{,}0\times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

On compare la vitesse du fragment à la célérité de la lumière dans le vide :

$$\frac{v}{c} = \frac{3{,}0\times 10^{5}}{3{,}0\times 10^{8}} = 1{,}0\times 10^{-3}$$

Alors $\frac{v^2}{c^2} = 1{,}0\times 10^{-6} \ll 1$ et le coefficient $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ est égal à 1 à moins d'un millionième près.

$v = \frac{c}{1000}$: la vitesse est très petite devant c, les effets relativistes sont négligeables et la mécanique de Newton suffit.

COMPRENDRE
La relativité restreinte (dilatation des durées, facteur γ) ne figure plus au programme actuel de spécialité. L'argument à retenir reste valable : la mécanique classique s'applique tant que $v \ll c$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{3.0\times 10^{5}}{3.0\times 10^{8}} \approx 0.001$$

$$\frac{1}{\sqrt{1-(1\times 10^{-3})^{2}}} \approx 1.000001$$

3.2 Montrer, en appliquant l'une des lois de Newton, que le mouvement du fragment ionisé entre la grille et le détecteur est rectiligne uniforme.

Système : le fragment ionisé ; référentiel : celui du laboratoire (terrestre), supposé galiléen.

Entre la grille et le détecteur, il n'y a aucun champ électrique, donc aucune force électrique ; le poids est négligé. Le fragment n'est soumis à aucune force : $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$.

D'après la première loi de Newton (principe d'inertie), son vecteur vitesse reste alors constant. Il vaut $\vec{v}$, non nul, en B.

Le fragment conserve la vitesse $\vec{v}$ acquise en B : son mouvement est rectiligne uniforme jusqu'au détecteur.

PIÈGE
Oublier de dire que la vitesse en B n'est pas nulle : sans force, un objet au repos resterait immobile.

MÉTHODE
Rédaction attendue en mécanique : système, référentiel galiléen, bilan des forces, loi utilisée, conclusion. La deuxième loi convient aussi : $m\vec{a} = \vec{0}$ donne $\vec{a} = \vec{0}$, donc $\vec{v}$ constant.

3.3.1 Montrer que le temps de vol s'écrit $TOF = D\sqrt{\frac{2m}{eU}} + L\sqrt{\frac{m}{2eU}}$.

Données utiles $v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$ (3.1.2) ; $E = \frac{U}{D}$; mouvement rectiligne uniforme entre la grille et le détecteur (3.2)

Le temps de vol est la somme de deux durées : $TOF = t_1 + t_2$, avec t_1 de A à B et t_2 de B à C.

De A à B. Deuxième loi de Newton dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen : $m\vec{a} = e\vec{E}$. Sur l'axe (Ax) orienté de A vers B : $a_x = \frac{eE}{m} = \frac{eU}{mD}$, constante.

Avec une vitesse nulle et $x = 0$ à $t = 0$, deux intégrations successives donnent $v_x = \frac{eU}{mD}\,t$ puis $x = \frac{eU}{2mD}\,t^2$.

En B, $x = D$: $t_1^2 = \frac{2mD^2}{eU}$, soit $t_1 = D\sqrt{\frac{2m}{eU}}$.

De B à C. Mouvement rectiligne uniforme à la vitesse v sur la distance L : $t_2 = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2eU}}$.

$$TOF = t_1 + t_2 = D\sqrt{\frac{2m}{eU}} + L\sqrt{\frac{m}{2eU}}$$

PIÈGE
Écrire $t_1 = \frac{D}{v}$: entre A et B le mouvement est accéléré, la vitesse n'est pas constante. La vitesse moyenne y vaut $\frac{v}{2}$, d'où le facteur 2 entre les deux racines.

MÉTHODE
Plus rapide pour t_1 : le mouvement étant uniformément accéléré sans vitesse initiale, $v = a_x\,t_1$ en B, donc $t_1 = \frac{v}{a_x} = \frac{mD}{eU}\sqrt{\frac{2eU}{m}} = D\sqrt{\frac{2m}{eU}}$.

3.3.2 En déduire pourquoi les fragments de la molécule sont détectés les uns après les autres. Quels sont ceux qui arrivent en premier ?

En factorisant : $TOF = \left(D\sqrt{\frac{2}{eU}} + \frac{L}{\sqrt{2eU}}\right)\sqrt{m}$.

Pour un appareil donné, D, L, U et e sont fixés : le temps de vol est proportionnel à $\sqrt{m}$. Des fragments de masses différentes ont donc des temps de vol différents et atteignent le détecteur à des dates différentes.

Le temps de vol augmente avec la masse : les fragments les plus légers arrivent en premier, les plus lourds en dernier.

PIÈGE
Écrire « TOF proportionnel à m » : la proportionnalité est en $\sqrt{m}$. Une masse quatre fois plus grande double seulement le temps de vol.

COMPRENDRE
Tous les fragments reçoivent la même énergie cinétique eU. À énergie cinétique égale, le plus léger est le plus rapide : la mesure d'une durée devient une mesure de masse.

3.3.3 Comment faut-il choisir la valeur de L pour optimiser le fonctionnement de l'appareil ? Justifier.

Données utiles annexe : $D = 40$ mm ; $L = 1300$ mm

L'appareil doit séparer nettement des fragments de masses voisines m_1 et m_2. L'écart entre leurs temps de vol s'écrit :

$$\Delta TOF = \left(D\sqrt{\frac{2}{eU}} + \frac{L}{\sqrt{2eU}} \right) (\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1})$$

Cet écart augmente avec L : plus le trajet sans champ est long, plus les arrivées sont espacées dans le temps et faciles à distinguer.

Il faut choisir L la plus grande possible : c'est le cas ici, avec $L = 1300$ mm, très supérieure à $D = 40$ mm.

COMPRENDRE

Pour le fragment de la question 3.1.2, le trajet de longueur L dure $\frac{L}{v} = 4{,}3 \times 10^{-6}$ s : quelques microsecondes seulement. L'électronique doit distinguer des écarts encore plus brefs.

À LA CALCULATRICE

