CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2012

COMPOSITION DE SCIENCES PHYSIQUES

Classe de Terminale S

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée

QUELQUES APPLICATIONS DES SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES AUX SCIENCES FORENSIQUES [1]

Cet énoncé comporte 2 parties indépendantes, elles-mêmes constituées de sous-parties largement indépendantes entre elles. Ceci dit, le traitement d'une partie dans sa globalité sera valorisé.

Ainsi, sur la copie, il est souhaitable de faire apparaître le numéro de la partie traitée (I, II) et indispensable de préciser le numéro de la question, repérée par ¶ 1, ¶ 2, etc...

La longueur de l'épreuve ne doit pas dérouter le candidat. La diversité des questions posées doit lui permettre, au contraire, de tirer le meilleur profit de ses connaissances et de sa capacité d'analyse.

Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il pourra néanmoins être admis pour les questions suivantes.

Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

La plus grande importance sera donnée à la qualité de la rédaction et de la présentation des résultats obtenus. Il est rappelé en particulier qu'une application numérique sans unité est sans valeur et que le nombre de chiffres significatifs doit être sélectionné avec bon sens.

[1] *Forensique veut dire qui appartient, qui est lié ou qui est utilisé dans les cours de justice ; ce terme vient du latin forum, la place publique, lieu du jugement chez les anciens (forensis : du forum). Science forensique est un néologisme, traduction de l'anglais forensic science, rendu nécessaire par la confusion des termes et de leurs traductions qui désignent la contribution des sciences, en particulier des sciences de la nature, à la justice (Margot 1999).*

Tournez la page S.V.P.

I Détermination de l'indice de réfraction d'un fragment de verre

Edmond Locard est le médecin français créateur du premier laboratoire de police scientifique à Lyon en 1910. Son ambition était de substituer la preuve matérielle au seul témoignage humain par l'analyse systématique des traces laissées par le coupable.

Parmi ses innombrables travaux, le principe dit "d'échange de Locard" reste le plus célèbre :

« On ne peut aller et revenir d'un endroit, entrer et sortir d'une pièce sans apporter et déposer quelque chose de soi, sans emporter et prendre quelque chose qui se trouvait auparavant dans l'endroit ou la pièce. »

On peut donc espérer contribuer à établir la culpabilité ou l'innocence d'un suspect en comparant divers éléments matériels prélevés sur ses affaires et sur la scène de crime. Parmi ces éléments il est très fréquent d'avoir à comparer des fragments de verre.

Sauf mention contraire, en fin de partie, on considérera que la lumière blanche se comporte comme une radiation monochromatique que l'on identifiera à la lumière de la raie jaune du sodium (raie dite D, de longueur d'onde $\lambda = 589,3\ nm$).

1 Généralités

¶ 1

On considère un rayon lumineux incident se propageant dans le milieu 1, d'indice de réfraction n_1. Il arrive avec un angle d'incidence i_1, en I, sur la surface plane (appelée dioptre) séparant le milieu 1 du milieu 2, d'indice de réfraction n_2 (cf. schéma I.1). On notera i_2 l'angle d'émergence du rayon lumineux.

La ligne en pointillés est la normale au dioptre. La ligne en tirets est le prolongement dans le milieu 2 du rayon incident. Le sens positif pour compter les angles est indiqué.

Reproduire et compléter le schéma I.1 en précisant bien les angles considérés et écrire la loi de Descartes de la réfraction.

On appelle D la déviation du rayon lumineux (cf. schéma I.1). Exprimer D en fonction de i_1 et i_2.

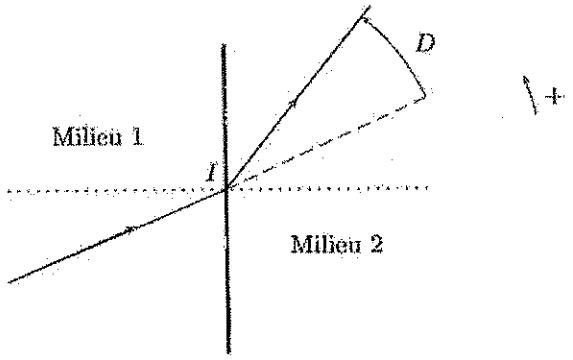


FIG. I.1: Schéma de la loi de la réfraction de Descartes

¶ 2 Calculer numériquement l'angle i_2 d'émergence du rayon lumineux, ainsi que la déviation D dans les deux cas suivants :

$n_1 = 1,50$ (verre) $i_1 = 30°$ $n_2 = 1,33$ (eau)

$n_1 = 1,00$ (air) $i_1 = 30°$ $n_2 = 1,50$ (verre)

Que remarque-t-on quant à la position du rayon réfracté par rapport à la normale, quand on la compare à celle du rayon incident. Comment cela se traduit-il sur D ?

¶ 3 Généraliser et proposer une formulation en français du comportement qualitatif du rayon émergent par rapport à la normale avec la consigne de ne pas utiliser le mot angle !

¶ 4 En déduire qu'il existe une configuration dans laquelle il peut ne pas exister de rayon réfracté. Exprimer l'angle d'incidence maximal à ne pas dépasser en fonction de n_1 et n_2. Le calculer numériquement dans le cas du verre et de l'eau.

On parle dans ce cas du phénomène de réflexion totale : le rayon incident est alors réfléchi et suit la loi de Descartes de la réflexion. Rappeler cette loi et l'illustrer par un schéma.

2 Le prisme

On considère un prisme d'angle au sommet A, fabriqué dans un matériau homogène d'indice de réfraction N, représenté sur le schéma de la figure I.2. Il est entouré d'un milieu d'indice n_e. Les angles sont comptés positivement dans le sens trigonométrique et sont donc tous positifs sur le schéma (ce qui ne préjuge pas de leurs signes réels pour une configuration donnée). Un rayon lumineux arrive en I sur la face dite face d'entrée et émerge de la face de sortie en J.

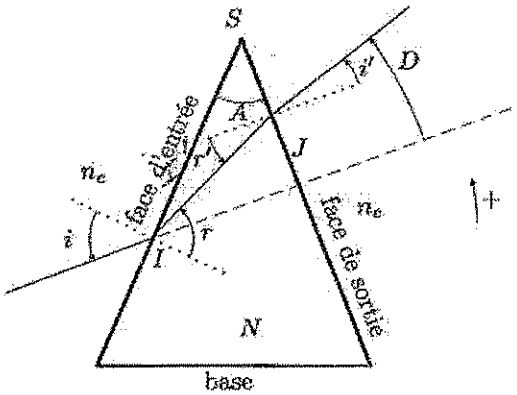


FIG. I.2: Prisme d'indice N, baignant dans un milieu d'indice n_e

¶ 5

5 - a) Écrire les équations traduisant les réfractions en I et en J.

5 - b) En considérant le triangle SIJ, écrire une relation entre A, r et r'.

5 - c) On définit la déviation D comme l'angle entre le rayon émergent et le rayon incident. Montrer que $D = A + i' - i$ (on pourra remarquer que le rayon subit deux déviations successives en I et J).

¶ 6 Les graphes I.3a et I.3b de la figure I.3 donnent (pas nécessairement dans cet ordre), dans les cas $N = 1,40$ et $n_e = 1,20$ d'une part et $N = 1,20$ et $n_e = 1,40$ d'autre part, l'allure des graphes de la déviation D en fonction de l'angle d'incidence : $D(i)$, pour diverses valeurs de l'angle A du prisme. Sur chaque courbe la valeur numérique est celle de l'angle A du sommet du prisme, exprimé en degrés.

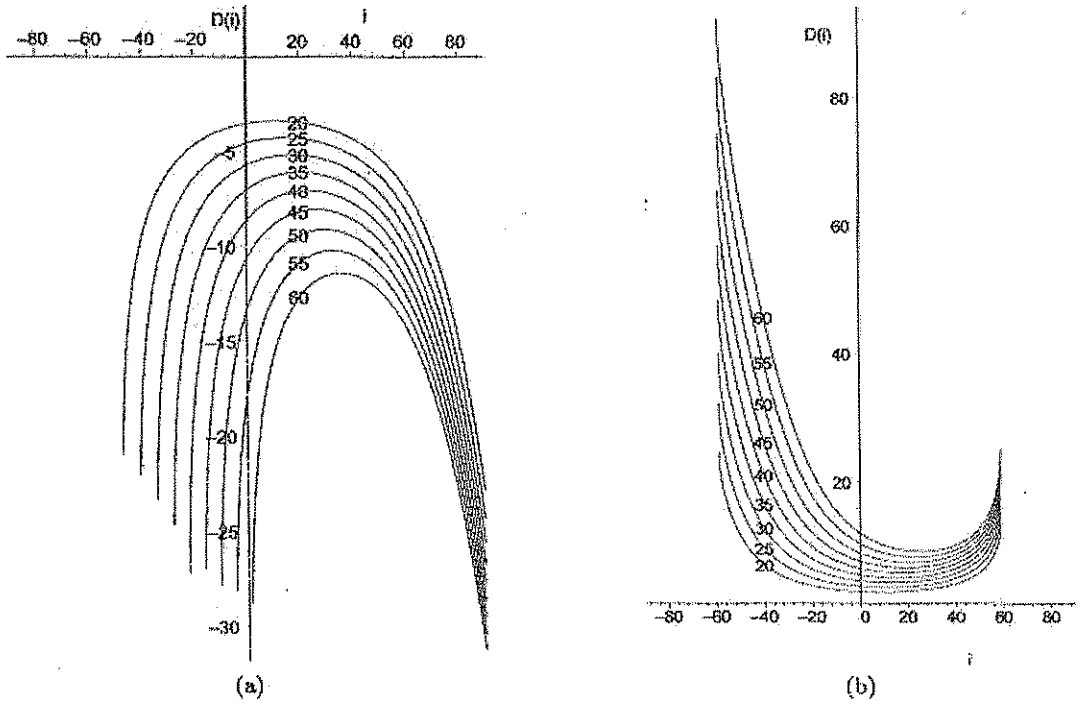


FIG. I.3:

Tournez la page S.V.P.

6 - a) Précisez, en justifiant votre réponse, quel graphe correspond à $N > n_e$ et lequel correspond à $N < n_e$.

6 - b) Qu'y-a-t-il de remarquable quant au signe de D pour une configuration donnée ? Formuler en français le comportement du rayon incident à la traversée du prisme suivant que $N > n_e$ ou $N < n_e$.

6 - c) Préciser la dépendance de la déviation D avec l'angle A, toutes choses étant égales par ailleurs.

Pour la suite on admet la généralité du phénomène à toutes valeurs de N, n_e et A.

¶ 7

Les résultats précédents sont-ils encore valables si le sommet du prisme est tronqué et la base non rectiligne (sous condition, bien sûr, qu'après la première réfraction le rayon lumineux arrive sur la face plane de sortie), comme dans le schéma ci-contre (figure I.4). Justifier la réponse.

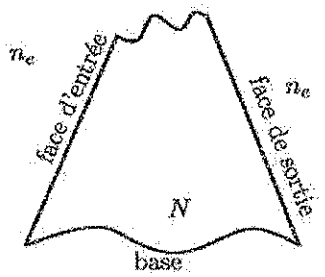


FIG. I.4: Prisme tronqué

¶ 8

Sur le schéma de la figure I.5, on a représenté le détail du trajet d'un rayon dans une lentille mince dite à bords minces, entourée d'air. On a fait apparaître les plans tangents (leurs traces dans le plan de figure sont représentées en tirets) aux deux faces de la lentille aux deux points d'entrée et de sortie du rayon lumineux.

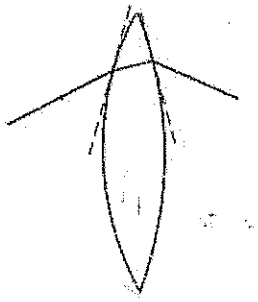


FIG. I.5: Lentille à bords minces

8 - a) Appliquer les résultats précédents pour justifier que cette lentille mince est une lentille convergente.

8 - b) Quel rayon incident n'est pas dévié à la traversée de la lentille ? Justifier clairement votre réponse.

8 - c) Définir ce qu'est le foyer principal image d'une lentille et justifier que la lentille puisse en posséder un.

8 - d) Plus généralement préciser la nature convergente ou divergente de la lentille suivant qu'elle est plus épaisse au centre qu'au bord, et suivant qu'elle est entourée d'un milieu d'indice plus faible ou plus grand que celui du verre dont elle est constituée. On pourra résumer le résultat dans un tableau présentant les quatre cas possibles.

3 Le relief et la frange de Becke

Certaines méthodes de détermination de l'indice de réfraction sont largement inspirées des techniques de la pétrographie (optique minérale en particulier). Pour l'étude d'un fragment de verre ou d'une roche on prépare une lame mince en déposant sur une lamelle de verre des fragments du matériau à étudier (obtenus par écrasement) et noyés dans un liquide appelé liquide d'immersion. On recouvre la préparation d'une deuxième lamelle de verre. On observe ensuite cette lame mince au microscope en faisant la mise au point sur l'échantillon.

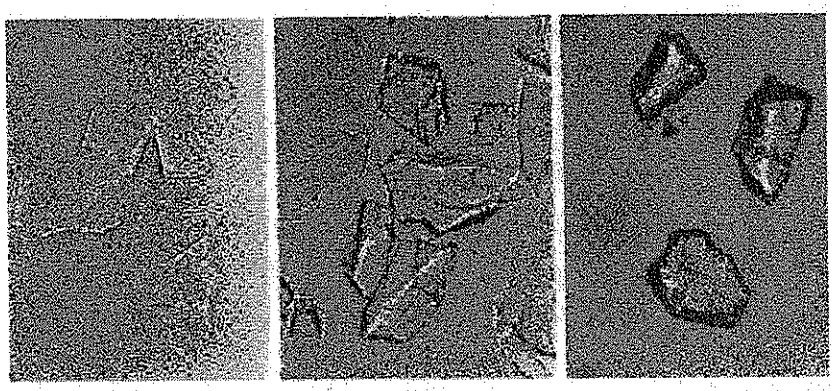


FIG. I.6: Relief de trois minéraux différents dans un même liquide d'immersion

On constate que les bords des fragments sont alors plus ou moins marqués par un cerne noir : on parle alors du relief de l'échantillon. Sur l'illustration de la figure I.6, on voit ce relief de plus en plus marqué de la gauche vers la droite.

La lame mince est éclairée par le bas en lumière parallèle. On ne tiendra pas compte du rôle des lamelles de verre entourant la préparation. On suppose les fragments et le liquide d'immersion parfaitement transparents. Enfin la mise au point est faite au niveau de la face supérieure du grain (plan repéré en pointillés sur le schéma de la figure I.7).

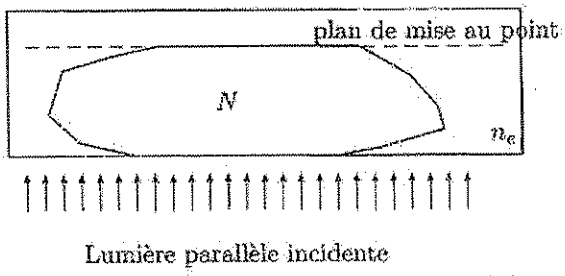


FIG. I.7: Coupe verticale de la lame mince

¶ 9 On considère un fragment de verre, d'indice N, baignant dans le liquide d'immersion d'indice n_e. Pour les raisonnements, on modélise les fragments en leur donnant une forme telle qu'une coupe verticale soit un polygone irrégulier convexe très aplati (cf. figure I.7). Les grandes faces sont supposées orthogonales aux rayons incidents.

Qu'observerait-on si les indices du fragment et du liquide d'immersion étaient identiques ? Justifier.

¶ 10 **10 - a)** On cherche à interpréter l'existence des cernes noirs dans l'hypothèse où $N > n_e$. Pour cela, reproduire deux fois le schéma de la figure I.7 sur votre copie et tracer l'allure du cheminement des rayons lumineux pour des valeurs N_1 puis N_2 de N en faisant l'hypothèse que $N_1 < N_2$ et que dans les deux cas il y a bien un rayon réfracté à travers la face supérieure du fragment pour chaque rayon incident. Justifier alors l'existence des cernes noirs.

10 - b) Préciser la relation qualitative entre leur épaisseur et la différence entre les indices du fragment et du liquide d'immersion.

10 - c) Quel phénomène supplémentaire peut intervenir au niveau de la face supérieure si l'écart entre les indices devient très important ? A-t-il tendance à augmenter ou diminuer l'épaisseur des cernes ?

¶ 11 On fait maintenant l'hypothèse que $N < n_e$. Par un raisonnement analogue à celui de la question précédente, que peut-on conclure ?

¶ 12 Au vu des deux questions précédentes peut-on savoir quel est, du liquide ou du fragment, celui qui a le plus grand indice ?

Tournez la page S.V.P.

¶ 13

On « défocalise » le microscope, c'est-à-dire que la mise au point ne se fait plus au niveau de la surface du fragment, mais au dessus : cela revient à abaisser la platine porte-lame du microscope (cf. figure I.8)

On voit alors apparaître une frange brillante le long du contour du fragment, elle porte le nom de frange ou de liseré de Becke. Sur l'illustration suivante (figure I.9), on voit cette ligne (repérée par la lettre B). Dans un cas elle « apparaît » dans le fragment (cliché de gauche), dans l'autre cas à l'extérieur du fragment.

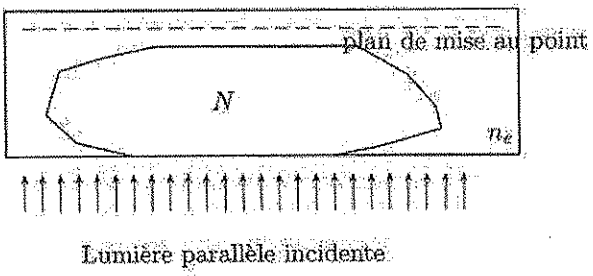


FIG. I.8: Abaissement de la platine

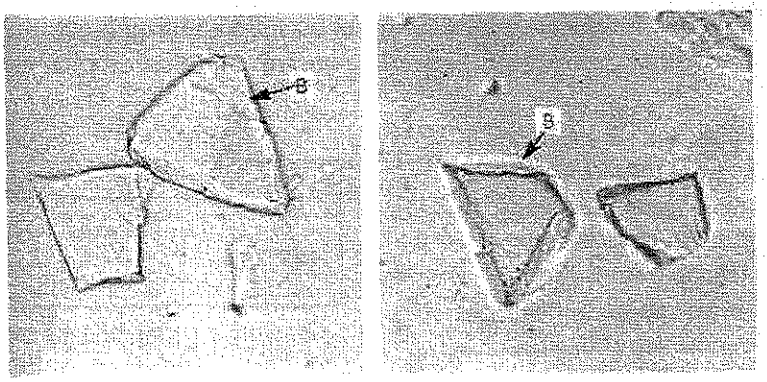


FIG. I.9: Observation du liseré de Becke

En vous appuyant sur les schémas tracés dans les questions précédentes, interpréter l'existence de cette frange et justifier la règle suivante : lorsqu'on abaisse la platine, la frange de Becke se déplace vers le milieu le plus réfringent (c'est-à-dire celui qui a l'indice optique le plus grand).

¶ 14 On dispose d'un ensemble de liquides d'immersion d'indices de réfraction connus et variés. Décrire un protocole permettant de déterminer l'indice du fragment. Quelles sont les limites de cette méthode ?

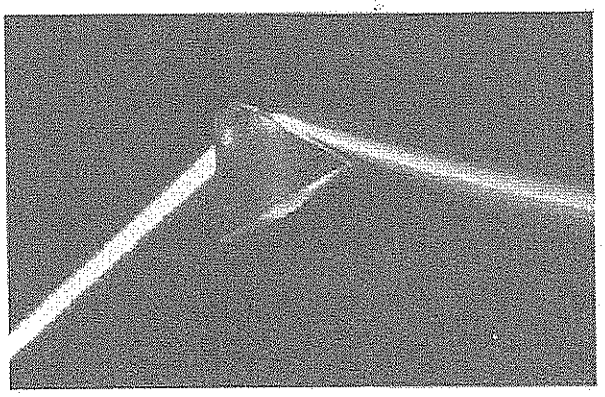


FIG. I.10: Prisme éclairé en lumière blanche

¶ 15 Jusqu'à présent on a considéré que la lumière blanche était monochromatique. Il n'en est bien sûr rien, et ceci va avoir quelques conséquences dans les observations.

15 - a) Quel est le phénomène qui fait que deux rayons incidents, de fréquences différentes et donc de longueurs d'onde dans le vide différentes, arrivant avec la même incidence sur un système optique suivent en général des trajets différents ?

15 - b) La figure I.10 montre l'utilisation d'un prisme de verre ($N \simeq 1,5$) dans l'air. En déduire le sens de variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde dans le vide. On admet la généralité de ce résultat à tous les matériaux étudiés ici.

¶ 16 Un liquide d'immersion donné admet une expression approchée de son indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde exprimée en micromètres, suivant la formule de Cauchy

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

avec $A = 1,466$ et $B = 0,02133\ \mu m^{-2}$

Pour un fragment particulier on a mesuré les couples (n, λ) suivants :

Longueur d'onde (nm)	450	500	550	600	650	700	750
indice n	1,553	1,549	1,546	1,544	1,542	1,540	1,539

16 - a) Tracer sur un même graphe les deux courbes de dispersion $n(\lambda)$, du liquide et du fragment.

16 - b) Quelle devrait être la longueur d'onde λ_i d'une lumière monochromatique éclairant la lame mince pour que le fragment semble invisible ?

16 - c) Si on défocalise (abaissement de la platine) pour observer la frange de Becke avec une lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda < \lambda_i$, dans quelle direction se déplace-t-elle ?

16 - d) Même question dans le cas $\lambda > \lambda_i$

16 - e) Décrire ce que l'on observe en lumière blanche.

4 Méthode d'Emmons

Contrairement au cas des minéraux, les valeurs des indices des verres étudiés sont peu étendues. Pour raffiner l'étude du fragment on cherche à déterminer les valeurs de son indice de réfraction n pour un grand nombre de valeurs de la longueur d'onde, s'étalant sur la quasi-totalité du spectre visible. Un prolongement de la méthode précédente, portant le nom de méthode de double variation, est due à Emmons (1928). Nous allons en présenter quelques points clefs.

¶ 17 L'indice de réfraction est assez fortement corrélé à la densité du matériau, et varie dans le même sens qu'elle lorsque la température varie. A priori, comment varie l'indice de réfraction du liquide d'immersion et d'un fragment de verre avec la température ?

¶ 18 Le dispositif expérimental d'Emmons consiste, en plus du matériel déjà étudié, en un monochromateur et en un système permettant de contrôler finemenent la température de la lame mince.

Le monochromateur est un dispositif permettant de fournir une lumière quasimonochromatique, de longueur d'onde ajustable. Comment réaliseriez-vous très simplement un tel appareil ?

¶ 19 Le protocole proposé par Emmons est le suivant : après avoir déterminé approximativement la valeur de l'indice de réfraction du fragment par une méthode quelconque, choisir grâce aux courbes de "double dispersion" le liquide le plus approprié aux mesures (un extrait de ces courbes est donné ci-après pour exploitation). Réaliser une lame mince avec ce liquide et le fragment et la porter à une température initiale connue. Grâce au monochromateur déterminer la longueur d'onde pour laquelle le liquide et le fragment ont le même indice à cette température. Relever la température, la longueur d'onde et l'indice. Changer la température de quelques degrés et recommencer. On dispose ainsi d'un ensemble de données permettant de bien caractériser le fragment.

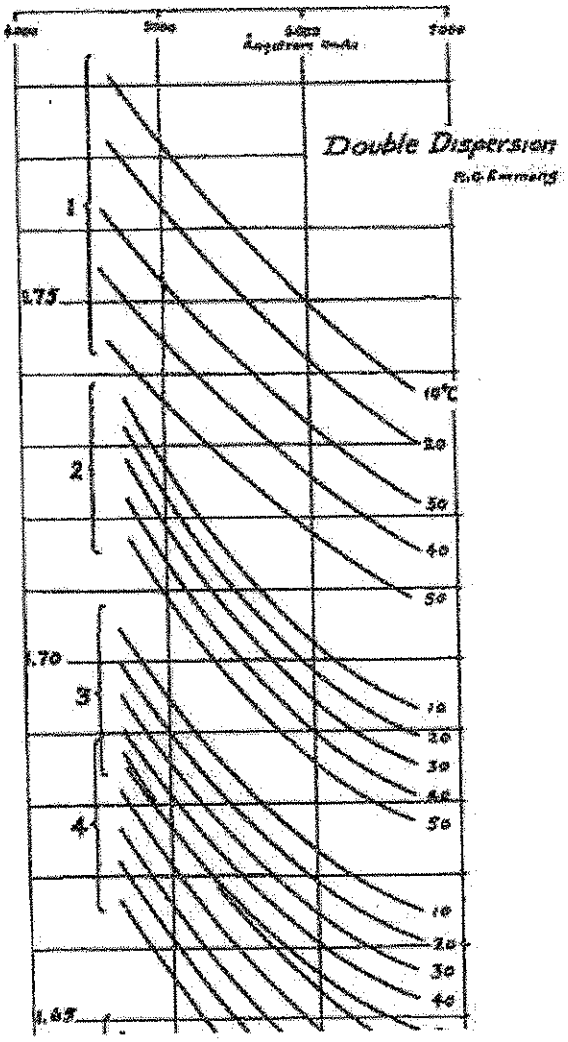
Tournez la page S.V.P.

19 - a) Sur le schéma ci-contre on trouve un extrait des graphes tirés de l'article original d'Emmons [a]. On y voit pour quatre liquides d'immersion, qu'Emmons repère par 1, 2, 3 et 4 (il y en a 13 en tout), les graphes de $n(\lambda)$ pour diverses températures. Les longueurs d'ondes sont exprimées en angström, de symbole $\AA$. On rappelle que 1 $\AA = 10^{-10}\ m$. Sur les courbes la longueur d'onde varie entre $4000\AA$ et $7000\AA$.
Évaluer l'ordre de grandeur de $\frac{dn}{dT}$ (caractérisant la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température) pour le liquide 1.

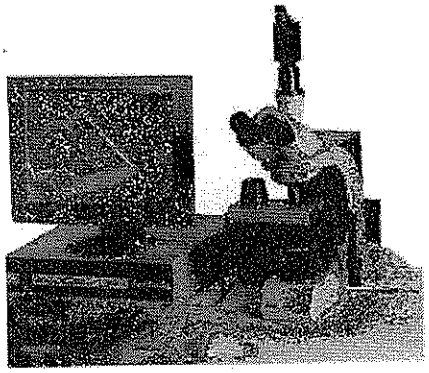
19 - b) On constate expérimentalement que le coefficient $\frac{dn}{dT}$ est mille fois plus petit pour les solides que pour les liquides. Expliquer pourquoi cette condition est indispensable pour remplir les objectifs de l'étude du fragment.
Quel confort expérimental ce fait apporte-t-il ?

19 - c) Pourquoi, selon vous, fait-on d'abord varier la température avant de rechercher la longueur d'onde qui fait disparaître le fragment ?

[a] consultable à l'adresse suivante : `http ://www.minsocam.org/ammin/AM13/AM13_504.pdf`



Pour information : un appareil permet la mesure automatique de l'indice des fragments de verre. Il repose en complément de la méthode d'Emmons sur l'utilisation d'un microscope à contraste de phase, qui convertit les différences d'indices optiques en des variations dans le contraste de l'image. Le dispositif porte le nom de G.R.I.M (Glass Refractive Index Measurement) et a été développé et commercialisé par Forster et Freeman



5 Une autre explication ?

¶ 20 Un raisonnement plus poussé montrerait des faiblesses dans la recherche d'une explication de la frange de Becke s'appuyant uniquement sur l'optique géométrique. Quel autre modèle de la lumière connaissez-vous avec lequel on pourrait tenter de comprendre le phénomène ?

II Utilisation des isotopes stables dans les sciences forensiques

1 Obtention et exploitation d'un spectre de masse

La spectrométrie de masse consiste à vaporiser une espèce (dont la molécule est notée M), puis à l'ioniser (une ou plusieurs fois). Les ions obtenus sont ensuite accélérés par un champ électrique. Les ions peuvent rester inchangés ou se scinder en fragments plus petits (eux-mêmes chargés ou non). Un dispositif, appelé analyseur, sépare les différents ions suivant leur rapport "masse sur charge" m/q, où m est la masse de l'ion et q sa charge. Les ions sont récupérés dans des récepteurs qui génèrent un courant dont l'intensité est proportionnelle aux nombres des ions détectés.

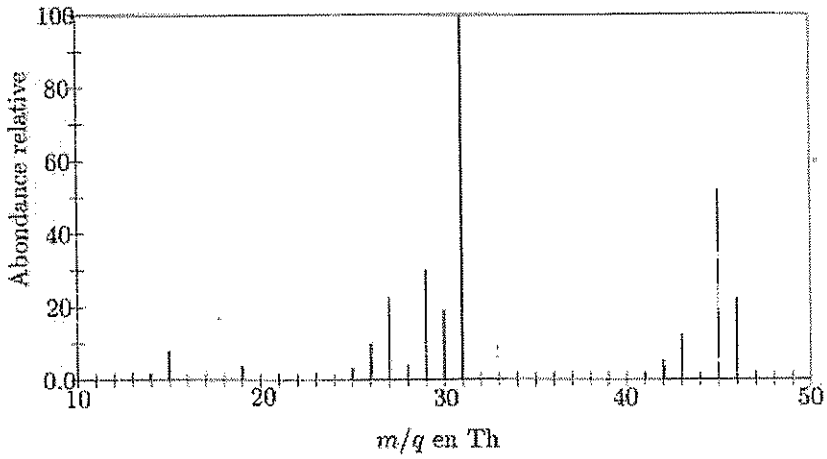
Un outil informatique permet alors de représenter le spectre de la molécule M : nombre d'ions en fonction du rapport m/q, généralement exprimé en thomson (unité définie un peu plus loin). Le schéma de principe est ainsi présenté à la figure II.1.

FIG. II.1: Schéma de principe de la spectrométrie de masse

L'allure d'un tel spectre est donnée à la figure II.2.

L'ion n'ayant pas subi de fragmentation est désigné par le nom d'ion moléculaire (ou ion parent). Dans les spectres il est fréquent de présenter les abondances relatives des différents fragments, en assignant la valeur 100% au pic le plus important (qui n'est pas toujours celui correspondant à l'ion moléculaire).

Enfin, un vide poussé est réalisé dans l'appareil.



D'après NIST Chemistry WebBook http ://www.webbool.nist.gov/chemistry

FIG. II.2: Un exemple de spectre de masse

¶ 21 On définit l'unité de masse atomique, de symbole u, comme étant $1/12^e$ de la masse d'un atome de carbone ^{12}C. On rappelle la définition de la mole : la mole est la quantité de matière d'une espèce chimique donnée contenant autant d'entités qu'il y a d'atomes dans 12 g de ^{12}C. Des données utiles sont regroupées en fin d'énoncé.

21 - a) Convertir 1 u en kilogramme.

21 - b) Convertir la masse d'un proton, d'un électron et d'un neutron en unité de masse atomique.

21 - c) Un thomson, de symbole Th, est défini comme le rapport masse sur charge m/q, d'une espèce dont la masse atomique est $m = 1\ u$, et la charge électrique égale à $q = e$ (charge du proton). Exprimer 1 Th en $kg.C^{-1}$.

Tournez la page S.V.P.

¶ 22 **22 - a)** Pourquoi impose-t-on un vide poussé dans le spectromètre de masse ?

22 - b) On cherche à obtenir un ordre de grandeur de la pression. Pour cela on se repose sur la relation suivante qui donne le libre parcours moyen des molécules d'un gaz en équilibre thermique, c'est-à-dire la distance moyenne que parcourt une molécule du gaz entre deux chocs successifs :

$$l = \frac{k_B T}{\sqrt{2}.\pi P r^2}$$

où T est la température en kelvin, r le "rayon" d'une molécule, k_B la constante de Boltzmann et P la pression.

Calculer pour $T \simeq 300\ K$, la pression permettant d'obtenir un libre parcours moyen de l'ordre du mètre. Vous prendrez un ordre de grandeur réaliste pour le "rayon" d'une petite molécule.

Comparer cette valeur à celle de la pression atmosphérique.

Il existe plusieurs techniques d'ionisation. Nous évoquerons les deux suivantes :

- L'ionisation électronique (I.E.). Les molécules de l'échantillon gazeux sont frappées par un faisceau d'électrons de 70 eV d'énergie cinétique. Il se forme alors des ions chargés positivement selon

$$\mathrm{M} + e^- \longrightarrow \mathrm{M}^+ + 2e^- \quad (I)$$

  C'est cet ion M^+ (ion moléculaire) qui est susceptible de se fragmenter avant d'arriver au détecteur. La valeur de 70 eV est une référence, choisie expérimentalement, parce qu'elle donne un grand nombre de fragments. On rappelle qu'un électron-volt ($1\ eV = 1,602.10^{-19}\ J$) est une unité d'énergie adaptée au type de problème étudié ici.
- L'ionisation chimique (I.C.). La substance à analyser est injectée avec un large excès d'un gaz noté RH (méthane ou ammoniac par exemple). Le gaz (ionisé en premier sous la forme RH^+) ionise la substance selon le bilan global

$$\mathrm{RH}^+ + \mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{R} + \mathrm{MH}^+ \quad (II)$$

  En général, on n'obtient quasiment pas de fragments, et donc un seul pic correspondant à l'ion MH^+.

¶ 23 **23 - a)** Comment nomme-t-on une réaction chimique du type II ? Donner un exemple d'une telle réaction.

23 - b) On note M_{Th} le rapport masse sur charge de l'ion moléculaire M^+ exprimé en thomson. Dans un spectre de masse obtenu par ionisation chimique, quelle sera l'abscisse du pic observé en fonction de M_{Th} ?

¶ 24 **24 - a)** Quelle information peut-on tirer au sujet de la molécule étudiée, à partir du spectre obtenu à l'aide d'une ionisation "douce" (ionisation chimique) d'une part, et d'une ionisation "dure" (ionisation électronique) d'autre part ?

24 - b) Le spectre présenté à la figure II.2, est celui d'un alcool. Il a été obtenu par la méthode d'ionisation électronique. Rappeler la formule brute d'un alcool dont la molécule contient n atomes de carbone. Quel est l'alcool dont la figure II.2 donne le spectre ?

24 - c) Proposer la structure la plus probable pour les fragments correspondant aux pics les plus importants, à 15, 29 et 31 Th.

¶ 25 Il est très fréquent de coupler un spectromètre de masse (MS) à un chromatographe en phase gazeuse (GC) (auquel il est fait référence dans la littérature par le sigle GC/MS).

25 - a) Rappeler le principe et le but de la chromatographie sur couche mince.

25 - b) Sachant que les spectromètres peuvent donner quasiment en temps réel les spectres des molécules étudiées, quel est l'intérêt de ce couplage avec un chromatographe, en particulier dans le cadre de la police scientifique ?

2 Le spectromètre à temps de vol TOF/LDMS

On considère ici un spectromètre dans lequel on génère les ions à l'aide d'une brève impulsion laser dirigée sur une cible fabriquée à partir de l'échantillon à analyser. Ceci provoque la vaporisation et l'ionisation de l'échantillon (LDMS=Laser Desorption Mass Spectrometry).

Dans ce spectromètre à temps de vol (TOF=Time Of Flight), les cations ainsi créés sont accélérés dans un premier temps par une différence de potentiel imposée entre deux plaques dans une zone dite zone accélératrice (il règne dans cette zone un champ électrique uniforme et stationnaire, c'est-à-dire constant dans le temps, $\overrightarrow{E} = E_0\,\overrightarrow{i}$ avec E_0 constante positive). Les ions passent ensuite dans une seconde zone, dite zone de vol libre, dans laquelle ne règne aucun champ électrique. Ils viennent alors frapper un détecteur qui enregistre le nombre d'ions ainsi que le temps de vol (temps écoulé entre l'impulsion laser et la détection).

Dans toute cette étude on négligera l'influence de la pesanteur sur le mouvement des particules chargées.

Enfin, on rappelle qu'une charge électrique q, lorsqu'elle est placée dans un champ électrique $\overrightarrow{E}$, est soumise à une force électrique $\overrightarrow{F}_e = q\overrightarrow{E}$.

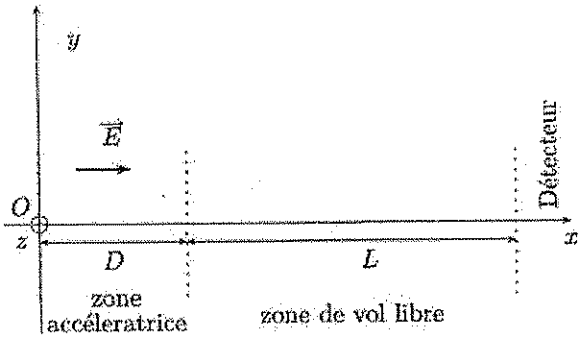


FIG. II.3: Schéma de principe de la spectrométrie de masse par temps de vol

¶ 26 On étudie l'accélération des ions. On considère un ion de masse m, de charge q, initialement immobile en $x = 0$, frontière gauche de la zone accélératrice. Le champ électrique $\overrightarrow{E} = E_0\,\overrightarrow{i}$ n'existe qu'entre les plans d'équations $x = 0$ et $x = D$ (cf. figure II.3 qui précise les notations). Dans toutes ces questions on exprimera les résultats en fonction des paramètres pris parmi q, m, D, E_0 et t.

26 - a) Écrire le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'ion dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen.

26 - b) En déduire les équations horaires $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$ décrivant le mouvement. Quelles sont la nature du mouvement et la trajectoire ?

26 - c) À quelle date t_1 l'ion arrive-t-il dans le plan d'équation $x = D$? Exprimer successivement la vitesse v_1 et l'énergie cinétique E_{c1} de l'ion à l'instant t_1.

26 - d) On considère un autre ion, de même charge que le précédent, mais de masse m' différente, avec les mêmes conditions initiales. Exprimer la vitesse v'_1 et l'énergie cinétique E'_{c1} de cet ion quand il arrive lui aussi dans le plan d'équation $x = D$.

26 - e) Comparer E_{c1} et E'_{c1}, et proposer une explication.

¶ 27 **27 - a)** Quelle est la nature du mouvement d'un ion dans la zone de vol libre ?

27 - b) En déduire le temps de vol t_v de l'ion, de la cible O au détecteur, ce dernier étant placé à la distance L de la sortie de la zone accélératrice.

Tournez la page S.V.P.

27 - c) Montrer que le rapport masse sur charge de l'ion s'exprime en fonction du temps de vol et des constantes E_0, D et L par

$$\frac{m}{q} = \frac{E_0 t_v^2}{\left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}}\right)^2}.$$

¶ 28 Une des caractéristiques fondamentales d'un spectromètre est sa résolution, c'est-à-dire sa capacité à distinguer deux ions dont les rapports masse sur charge sont différents mais proches.

28 - a) Dans un spectromètre de masse à temps de vol, la distance D de la zone accélératrice est en général fixée. Comment faut-il alors choisir la longueur L pour avoir la meilleure résolution possible, sachant que la précision sur la mesure des temps est nécessairement limitée ?

28 - b) Soit deux ions identiques, émis au même instant, sans vitesse initiale, l'un à l'abscisse $x = 0$, l'autre à l'abscisse $x = \Delta x \neq 0$. On note t_v le temps de vol du premier, et t'_v celui du second. Quelle est la distance sur laquelle le deuxième ion est accéléré ? En déduire t'_v.

28 - c) On suppose que $\Delta x \ll D$. Exprimer l'écart Δt_v entre les deux temps de vol en fonction de m, q, E_0 D et Δx. On utilisera avec profit l'annexe relative à l'approximation de la variation d'une grandeur, en constatant ici qu'il s'agit d'une variation de la fonction donnant le temps de vol en fonction de x, due à une petite variation Δx à partir de la valeur $x_0 = 0$ du paramètre x.

28 - d) Comment faut-il choisir L, à D fixé, pour que les deux ions étudiés arrivent en même temps sur le détecteur, et ne soient donc pas vus comme deux ions différents ? On dit qu'on a alors réalisé la focalisation spatiale des ions.

Vérifier que le temps de vol est alors donné par

$$t_v = 2\sqrt{\frac{mL}{qE_0}}$$

28 - e) Cette contrainte sur L est-elle compatible avec la réponse à la question 28 - a) ?

28 - f) Le fait que l'abscisse initiale de l'ion ne soit pas nécessairement nulle est due au fait que la cible n'est pas infiniment fine. Quels autres phénomènes, lors de la vaporisation et de l'ionisation, peuvent intervenir et diminuer la résolution du dispositif ?

¶ 29 Une amélioration du dispositif a été apportée sous le nom de réflectron. Il permet d'améliorer très sensiblement la résolution. C'est ce que l'on se propose d'étudier ici.

À $t = 0$, des ions de masse m, de charge q sont en un point S, et ont une énergie cinétique $\mathcal{E}_c$. Leur vecteur vitesse est colinéaire à Ox, et dirigé dans le sens des x croissants. Ils volent dans une zone dépourvue de champ sur une longueur L_1. Ils pénètrent alors dans une zone de réflexion dans laquelle règne un champ électrique constant $\vec{E}$. Sous l'effet répulsif de ce champ, ils rebroussent chemin après avoir pénétré jusqu'à une profondeur maximale d_r dans cette zone. Ils retournent dans la zone dépourvue de champ et atteignent le détecteur. Cette situation est décrite sur la figure II.4a.

Dans la pratique le champ $\vec{E}$, sans être rigoureusement colinéaire à $\vec{i}$, de manière à diriger le flux d'ions vers les détecteurs et non vers la source, en est cependant très proche. On écrira donc $\vec{E} = -E_1\,\vec{i}$, où E_1 est une constante positive. On négligera dans cette étude, en conséquence, tous les déplacements suivant les directions perpendiculaires à Ox. Le détecteur est donc placé lui aussi sur l'axe Ox. Cette situation idéalisée est schématisée sur la figure II.4b. On rappelle que l'on ignore l'influence de la pesanteur.

29 - a) Exprimer la vitesse v initiale des ions en fonction de $\mathcal{E}_c$. En déduire l'expression du temps t_1 que met l'ion pour parcourir la distance L_1. Avec quelle vitesse l'ion arrive-t-il dans la zone de réflexion ?

29 - b) On montre, en changeant l'origine des temps de manière à ce qu'à $t = 0$ les ions pénètrent dans la zone de réflexion, que, dans cette zone, l'équation horaire du mouvement des ions est donnée par

$$x(t) = t\sqrt{\frac{2\mathcal{E}_c}{m}} - \frac{qE_1 t^2}{2m}$$

En déduire le temps que passent les ions dans la zone de réflexion.

Exprimer également l'abscisse maximale $x_{max} = d_r$ atteinte par les ions, en fonction de $\mathcal{E}_c$, q et E_1.

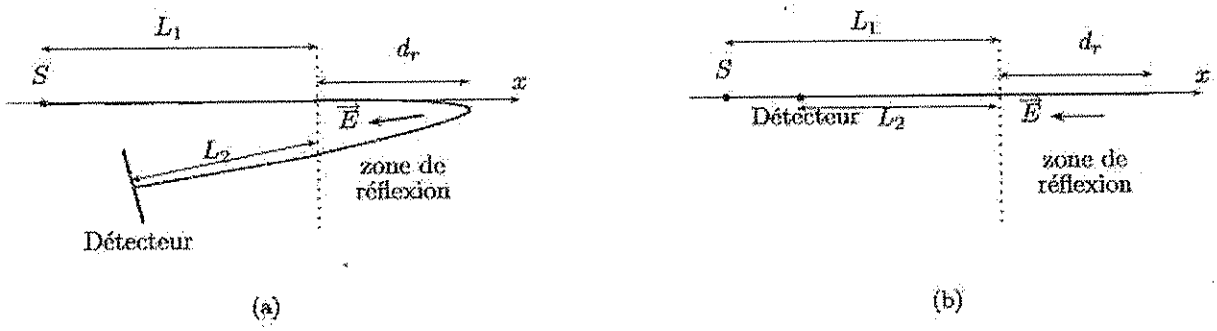


FIG. II.4:

29 - c) Avec quelle vitesse les ions ressortent-t-ils de la zone de réflexion ? En déduire l'expression du temps t_2 que met l'ion pour parcourir la distance L_2.

29 - d) Exprimer le temps total τ mis par les ions pour atteindre les détecteurs depuis S.

¶ 30 Nous allons montrer qu'il est possible de choisir la valeur de E_1 de manière à réaliser une focalisation en énergie cinétique, c'est-à-dire, que si des ions identiques partent de S au même instant, mais avec des énergies cinétiques légèrement différentes de $\mathcal{E}_c$, alors ils arrivent quand même, en première approximation, en même temps au niveau du détecteur.

Calculer la variation $\Delta\tau$ du temps de vol, lorsque l'énergie cinétique $\mathcal{E}_c$ varie de $\Delta\mathcal{E}_c$. En déduire la valeur du champ E_1 à choisir pour assurer la focalisation en énergie cinétique. Vérifier que cela se traduit, *in fine*, par la condition :

$$L_1 + L_2 = 4d_r$$

¶ 31 On revient quelques instants sur la zone accélératrice étudiée à la question 26. La force électrique $\vec{F}_e$ qui s'exerce sur un ion de charge q dérive d'une énergie potentielle $E_p(x) = qV(x)$ où $V(x) = -E_0x$ est le potentiel électrique : c'est-à-dire que le travail de cette force lorsque l'ion passe d'une position x_1 à une position x_2 est $W_{x_1\to x_2} = -\Delta E_p = E_p(x_1) - E_p(x_2)$.

En utilisant le théorème de l'énergie cinétique, déterminer l'écart d'énergie cinétique, en fin d'accélération, entre un ion partant sans vitesse initiale de l'origine, et un ion partant lui aussi sans vitesse initiale, mais de l'abscisse Δx.

¶ 32 Expliquer comment combiner les divers résultats des questions de cette sous-partie pour réaliser la focalisation spatiale des ions.

3 Les isotopes stables

¶ 33

33 - a) Rappeler la définition d'un isotope.

33 - b) Combien y-a-t-il de nucléons, de protons, de neutrons dans les deux isotopes suivants de l'oxygène ($Z = 8$) : ^{16}O et ^{18}O ?

¶ 34

34 - a) Calculer, en unité de masse atomique (cf. question 21), à partir de sa composition en neutrons, protons et électrons, la masse d'un atome d'oxygène ^{16}O.

34 - b) En fait, cette masse est de $m(^{16}O) = 15,9949\ u$. Quelle est l'origine de la différence ?

Tournez la page S.V.P.

34 - c) Si on regarde dans la classification périodique on lit, pour l'oxygène, une masse atomique de $15,9994\ u$. En considérant les 3 isotopes stables ^{16}O, ^{17}O et ^{18}O, déterminer l'abondance relative moyenne naturelle terrestre de ^{18}O.

¶ 35

35 - a) Pourquoi dit-on que les propriétés chimiques de deux isotopes sont identiques ?

35 - b) En fait deux molécules ne différant que par leur composition isotopique ne se comportent pas exactement de la même façon dans une réaction chimique. Cela se traduit par ce que l'on nomme le fractionnement isotopique.

Quelle(s) origine(s) pouvez-vous proposer pour expliquer ces différences (très faibles) de comportement ?

35 - c) Pour quelles espèces, les plus légères ou les plus lourdes, les effets sont-ils, *a priori*, les plus marqués ?

Dans la suite on s'intéresse essentiellement aux isotopes stables de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de l'azote. Ces derniers sont rappelés dans l'annexe.

¶ 36 Pourquoi s'intéresse-t-on tout particulièrement à ces 4 espèces chimiques ?

¶ 37 Dans un échantillon donné on définit le rapport isotopique R d'une espèce X par le quotient du nombre d'isotopes lourds sur le nombre d'isotopes légers d'un élément donné : $R(X) = N_{\text{Lourd}}/N_{\text{Léger}}$

37 - a) Calculer le rapport isotopique de l'oxygène. On ne s'intéressera qu'à l'isotope ^{18}O et on se basera sur la composition isotopique moyenne calculée à la question 34.

D'un échantillon à l'autre, on note de très légères variations des rapports isotopiques. On préfère alors exprimer cette même réalité physique à l'aide d'un autre paramètre, quant à lui relatif, appelé déviation isotopique δ de l'élément X, définie par

$$\delta X = 1000\frac{(R_{ech}(X) - R_{ref}(X))}{R_{ref}(X)}$$

où $R_{ech}(X)$ et $R_{ref}(X)$ sont respectivement les rapports isotopiques de l'espèce X, de l'échantillon à mesurer et d'un échantillon de référence. Numériquement, δX est alors exprimée en pour mille (‰). Le tableau suivant donne les références internationales utilisées pour l'analyse isotopique.

Élément	Molécule	Désignation	Origine	R (‰)
Carbone	$CaCO_3$	PDB	Calcaire de la Caroline du Sud (USA)	11,2372
Hydrogène	H_2O	V.SMOW	Mélange d'eaux océaniques	0,15576
Azote	N_2	Gaz azote	Azote atmosphérique	3,6765
Oxygène	H_2O	V.SMOW	Mélange d'eaux océaniques	2,0052

37 - b) Vérifier que la déviation isotopique en oxygène 18, de l'oxygène moyen terrestre, vis-à-vis de la référence V.SMOW est $\delta(^{18}O)_{V.SMOW} = +29,8$ ‰.

37 - c) Quel est l'intérêt de travailler avec δ plutôt qu'avec R ?

37 - d) Quelle est la signification physique d'une déviation isotopique négative ?

37 - e) Que peut-on reprocher au fait de comparer l'échantillon à un échantillon matériel de référence ? Quelle solution proposez-vous ?

¶ 38 On définit les isotopomères d'une molécule comme toutes les molécules ne différant entre elles que par les isotopes des différents atomes qui la composent. Ainsi $^{1}H-^{16}O-^{1}H$ et $^{2}H-^{18}O-^{1}H$ sont deux isotopomères de l'eau.

38 - a) En se limitant à un seul isotope lourd au maximum par isotopomère, combien d'isotopomères l'éthanol présente-t-il ?

38 - b) Pourquoi dans la recherche expérimentale des différents isotopomères par spectrométrie de masse, est-il légitime d'ignorer ceux présentant deux isotopes lourds ou plus ?

4 Exploitation : un cas concret

La spectrométrie de masse, lorsqu'elle présente une grande résolution, permet de mesurer facilement les déviations isotopiques pour différents éléments des échantillons étudiés. Par exemple, pour la détermination de $\delta(^{13}C)_{PDB}$, on commence par brûler l'échantillon de manière à récupérer tous ses atomes de carbone, combinés à de l'oxygène sous la forme de CO_2. Par spectrométrie de masse on mesure les abondances relatives des isotopomères de masses molaires égales (approximativement) à 44 et 45 $g.mol^{-1}$, ce qui permet d'accéder à la déviation $\delta(^{13}C)_{PDB}$ de l'échantillon.

Des études ont montré une stabilité des valeurs de $\delta(^{13}C)_{PDB}$ pour des échantillons identiques, et des variations suivant le milieu (qui sont le reflet de l'humidité, de l'ensoleillement, etc...). Par ailleurs, pour une même molécule, on note également des variations parfaitement mesurables suivant que la molécule a été synthétisée en laboratoire ou qu'elle est le fruit d'un processus naturel.

Ceci permet donc, et cette technique est désormais largement utilisée dans les laboratoires de la police scientifique, de lutter contre de nombreuses fraudes, ou de déterminer l'origine d'un grand nombre de substances illicites. Elle permet également de trancher certains questions, comme l'illustre le cas réel suivant :

L'essence fuyant des cuves d'une station-service est un contaminant fréquent de l'eau des sous-sols. Un professeur de l'université de Penn State est réveillé une nuit par des claquements dans sa cave. Il s'avère alors que de l'essence fuit dans la pompe de son puisard. L'essence explosait chaque fois que la pompe se mettait en marche. Il y a deux stations d'essence sur les collines dominant la maison du professeur. Laquelle est la source de l'essence qui fuit dans la pompe de puisard ?

Pour répondre à cette question, des analyses ont porté sur la déviation en deutérium (isotope à 1 neutron de l'hydrogène) $D = {}^2H$ et en carbone 13, ^{13}C, sur plusieurs échantillons : un de l'essence de la station-service A, un autre de la station-service B, et enfin quatre prélèvements différents de la pompe contaminée, référencés de $C-1$ à $C-4$. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Echantillon	$\delta(D)_{V.SMOW}$ en ‰	$\delta(^{13}C)_{PDB}$ en ‰
Essence A	-135	$-28,8$
Essence B	-132	$-24,8$
C-1	-121	$-27,2$
C-2	-140	$-27,6$
C-3	-126	$-27,9$
C-4	-127	$-27,1$

¶ **39** En temps qu'expert, établissez votre rapport sur l'origine de la contamination.

Tournez la page S.V.P.

ANNEXES

A Première approximation de la variation d'une grandeur

En première approximation la variation Δf d'une grandeur f dépendant d'un paramètre x, lorsque ce paramètre varie de Δx à partir de la valeur x_0 peut s'évaluer par

$$\Delta f \simeq f'(x_0)\Delta x$$

$f'(x_0)$ désignant la valeur de la dérivée de f prise en x_0.

Soit par exemple $f(x) = x^2 + 2x + 4$. On a donc $f'(x) = 2x + 2$.

Dès lors $f(0) = 4$, $f'(0) = 2$ et $\Delta f \simeq 2\Delta x$, c'est-à-dire f passe de 4 à $4 + 2\Delta x$ quand x passe de 0 à Δx

De même $f(1) = 7$, $f'(1) = 4$ et $\Delta f \simeq 4\Delta x$, c'est-à-dire f passe de 7 à $7 + 4\Delta x$ quand x passe de 1 à $1 + \Delta x$

B Valeurs numériques

- Constante des gaz parfaits

$$R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

- Nombre d'Avogadro

$$\mathcal{N}_A = 6,02214.10^{23}\ mol^{-1}$$

- Constante de Boltzmann

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A} = 1,381.10^{-23}\ J.K^{-1}$$

- Charge élémentaire

$$e = 1,602.10^{-19}\ C$$

- Masses de certaines particules

proton	neutron	électron
$m_p = 1,67262.10^{-27}\ kg$	$m_n = 1,67493.10^{-27}\ kg$	$m_e = 9,10938.10^{-31}\ kg$

- Abondance relative et masse atomique des isotopes de l'oxygène (en $u.m.a$). Certaines cases sont vides ; elles seront remplies à partir de valeurs déterminées dans l'épreuve.

^{16}O	^{17}O	^{18}O
99,757%		
$m(^{16}O) = 15,9949\ u$	$m(^{17}O) = 16,999\ u$	$m(^{18}O) = 17,999\ u$

- On prend en compte les isotopes stables suivants :
  - D $= {}^2H$ de l'hydrogène (deutérium)
  - ^{13}C du carbone
  - ^{15}N de l'azote