Chapitre II : Spectroscopie de masse

BALAHOUANE ABDELGHANI MOUNIR

Table des matières

Chapitre II : Spectroscopie de masse

I

La spectrométrie* de masse permet d'analyser les masse des molécules pour dans le but d'identification et quantification, pour cela les molécules sont soumises préalablement à l'ionisation par la source ou par addition d'ion ou électron ou par une soustraction d'un hydrogène ; la molécule ionisé est appelé fragment [1*]

1. Objectifs

A l'issu de ce cours l'apprenant sera capable de :

- Comprendre la spectrométrie de Bain bridge
- Maîtriser les lois de chaque partie de la spectrométrie de Bain bridge
- Distinguer des isotopes à travers la résolution de problème

2. La spectrométrie Bain bridge

Définition : Le spectromètre de masse Bain bridge

Le spectromètre de Bain bridge est un appareil qui a pour **but de séparer les ions dont les isotopes**, elle permet de mesurer le rapport m/z d'une molécule chargée qui a été préalablement ionisé soumise à un champ magnétique uniforme placé sous tension.

Les particules sont introduites dans une chambre où un champ magnétique constant et une vitesses sont constante, ce qui permet de séparer les isotopes ; les noyaux les plus lourds aurons parcourus une distance moins vite que les légers [2*].

Le spectromètre de Bain Bridge est constitué de :

- La source : l'ionisation des molécules de l'échantillon
- L'accélérateur ou filtre de vitesse :il est constitué de fente étroite pour laissez passer les ions et où il sont soumis à un champ magnétique et électrique
- L'analyseur : c'est la partie ou s'effectue la séparation des ions en fonction de leur masse par l'application d'un champ magnétique et une vitesse constantes, cela permet d'obtenir le rapport q/m
- Le détecteur : détection par plaque photographique ou électrode qui collecte les ions [3*]

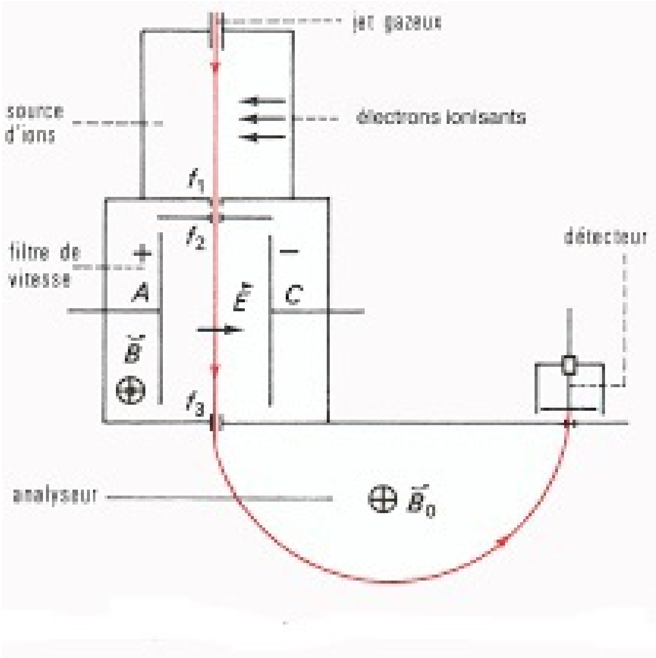
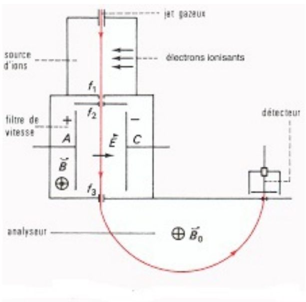
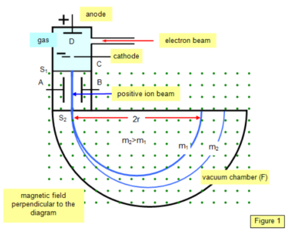
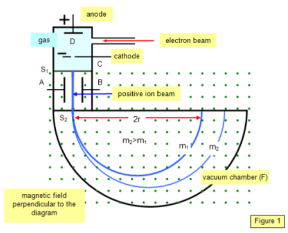


Schéma d'un spectromètre de BainBridge

spectro de masse

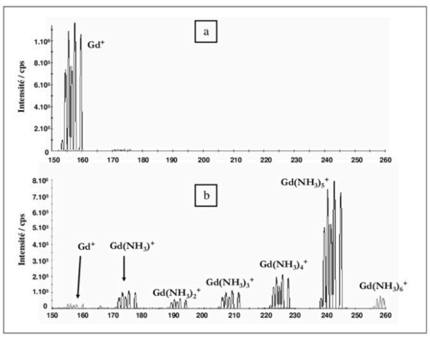






Exemple

Séparation des isotopes par la SM* par spectrométrie de Bain bridge



Amas de pic qui indique la masse de chaque fragment séparé

Résultat d'affichage de la séparation d'isotopes

Complément

Pour approfondir en spectrométrie de masse voir :

https://www.youtube.com/watch?v=ExB-5cBXvBo

https://www.youtube.com/watch?v=ktMstBJVtD0

[cf. menet2011]

3. Lois opérant dans l'analyseur

3.1. Résumer 1

Fondamental

La force électrique [2-3] :

$$\vec{F}_e = q\vec{E} \rightarrow F_e = qE$$

La force magnétique [2-3] :

$$\vec{F}_m = q\vec{v}\vec{B} \rightarrow F_m = qvB$$

Complément

Dans le filtre de vitesses on a égalité des forces $F_e = F_m$ d'où on obtient la relation suivante :

$$\vec{F}_e = \vec{F}_m \rightarrow F_e = F_m$$
$$q*E = q*v*B$$
$$E = v*B$$
$$on\,aura : v = \frac{E}{B}\, et\, B = \frac{E}{v}$$

3.2. Résumer 2

Fondamental

La force qui provoque le mouvement circulaire [2*-3*] :

$$\vec{F}_c = \frac{m*V^2}{R}$$

La force magnétique [2*-3*] :

$$\vec{F}_m = qv\,B_0$$

Complément

Dans l'analyseur on aura une égalité des forces : $F_m = F_c$ on aura les relations suivantes :

$$\vec{F}_c = \vec{F}_m \rightarrow F_c = F_m$$
$$\frac{m*V^2}{R} = q*v*B_0$$
$$\frac{m*v}{R} = q*B_0$$
$$\rightarrow v = \frac{q*B_0*R}{m}$$
$$\rightarrow R = \frac{m*v}{q*B_0}$$

3.3. Résumer 3

Fondamental : La distance

Lorsque l'ion arrivera au détecteur il aura une trajectoire en demi-cercle [2*]l va parcourir une distance $d = \frac{R}{2}$

Complément

Si deux ions ont la même distance on pourra écrire d = 2(R_2-R_1)

on peut également écrire

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{m_1}{m_2}$$
$$avec\, m = \frac{M_i}{Na}$$

Si il ne parcours pas le même distance on devra écrire chaque équation séparément

$$R_1 = \frac{m_1*v}{q*B_0}$$
$$R_2 = \frac{m_2*v}{q*B_0}$$

4. Travaux dirigé IV

Objectifs

A l'issu de ces activités l'apprenant sera capable d'identifier des isotopes à travers la résolution de problème

4.1. Exercice 1

Nous avons deux isotopes de fer ^{54}Fe et ^{57}Fe pour les reconnaître nous avons fait la séparation par spectroscopie de masse Bain bridge

Sachant que l'intensité du champ magnétique B_0 est de 0,12 T et que la distance de séparation est de 6,53 cm et que' il y'a eu perte d'électrons Fe^{3+} pour les deux isotopes

Calculez la vitesse des particules de fer

Données : masse atomique = 1,66. 10^{-24}g et sa charge =1,6. 10^{-19} C

Méthode : Solution

On écrit les relations vectorielles puis numériques :

l'inconnue est la vitesse mais ce qu'on sait est la distance d'où on peut écrire R en fonction de v comme suite

$$\vec{F}_c=\vec{F}_m \rightarrow F_c=F_m$$
$$\frac{m*V^2}{R}=q*v*B_0$$
$$\frac{m*v}{R}=q*B_0$$
$$\rightarrow v=\frac{q*B_0*R}{m}$$
$$\rightarrow R=\frac{m*v}{q*B_0}$$

Puis la relation de la distance (d)pour remplacer les rayons par d puis les masses on obtient la relation

$$d=2*(R_2-R_1)=2*\frac{m_2*v}{q*B_0}-\frac{m_1*v}{q*B_0}$$
$$d=\frac{2*(m_2*v-m_1*v)}{q*B_0}=\frac{2v(m_2-m_1)}{q*B_0}$$
$$d=\frac{2v(M_2-M_1)}{q*Na*B_0}$$

On déduit v :

$$v=\frac{d*q*Na*B_0}{2*(M_2-M_1)}$$

on passe à l'application numérique sachant que le numéro 2 est plus lourd ; c'est le ^{57}Fe

Dans un premier temps on calcul les masses molaires :

Masse molaire de ^{54}Fe = 54* 1,66.10^{-24} g *6,023.10^{23}= 53,9902 g/mol

Masse molaire de ^{57}Fe = 57* 1,66.10^{-24} g *6,023.10^{23}= 56,9896 g/mol

puis on calcul v :

$$v=\frac{3*1{,}6\,10^{-19}A.s*6{,}023\,10^{23}mol^{-1}*6{,}53\,10^{-2}m*0{,}12\,Kg.A^{-1}.s^{-1}}{2*(56{,}9896-53{,}9902).10^{-3}Kg.mol^{-1}}$$
$$v=\frac{2265{,}4189}{5{,}9988\,10^{-3}}$$
$$v=377645{,}35\,m.s^{-1}\rightarrow v=4.10^5 m/s$$

Attention

Nous avons Fe^{3+} qui a perdu 3 électrons d'où q = 3q

Nous avons : 1 Tesla = $Kg.A^{-1}.s^{-2}$ et 1 C = A.s

et 1 T = 1 V. $s.m^{-2}$

et 1 V = $Kg.m^{2}$. $s^{-3}.A^{-1}$.

d'où il faut respecter l'homogénéisation des unités dans le système MKSA pour la langueur et masse molaire en Kg

4.2. Exercice 2

Nous avons séparer deux isotopes du carbone : ^{12}C, ^{13}Cpar spectroscopie Bain bridge avec les paramètres suivants :

Potentiel appliqué V = 40 KV , intensité du champ magnétique au niveau de l'analyseur B_0=0,2 T

Sachant que la distance parcouru des isotopes du carbone est identiques d = 6, 83 cm trouvez l'intensité du champ magnétique au niveau du filtre de vitesse B

Comparez la valeur de B et B_0

Données : Na = 6,023.1023 ,et q =1,6.10-19 C et masse atomique d'une particule = $1,66.10^{-24}$ g

Méthode : Solution

On commence par convertir les masses atomiques en masse molaire des isotopes :

Masse molaire de ^{12}C = 12* $1,66.10^{-24}$ g *$6,023.10^{23}$= 11,9978 g/mol

Masse molaire de ^{13}C=13* $1,66.10^{-24}$ g *$6,023.10^{23}$= 12,9776 g/mol

Puis on essaye de trouver la relation entre B et B_0 en faisant les égalités au niveau de l'analyseur et filtre vitesse qui donne :

$$\vec{F}_c=\vec{F}_m \rightarrow F_c=F_m$$

$$\frac{m*V^2}{R}=q*v*B_0 \rightarrow R_1=\frac{m_1*v}{q*B_0} \rightarrow R_1=\frac{M_1*v}{Na*q*B_0}\ et\ R_2=\frac{M_2*v}{Na*q*B_0}$$

$$d=2(R_2-R_1) \rightarrow d=\frac{2*v}{Na*q*B_0}*(M_2-M_1)$$

$$Nous\,avons: \vec{F}_e=\vec{F}_m \ \rightarrow\ F_e=qE\ \ et\ \ F_m=qvB$$
$$\rightarrow E=vB$$
$$\rightarrow v=\frac{E}{B}$$

On Remplaçant v de l'équation filtre vitesse dans l'analyseur on obtient :

$$d=\frac{2*E}{Na*q*B_0*B}*(M_2-M_1)$$

$$\rightarrow B=\frac{2*E}{Na*q*B_0*d}*(M_2-M_1)$$

On passe à l'application numérique :

$$B = \frac{2*40.10^{3}V}{6{,}023.10^{23}*1{,}6.10^{-19}A.s*0{,}2Kg.A^{-1}.s^{-2}*6{,}83.10^{-2}m}*(12{,}9776-11{,}9978).10^{-3}$$

$$B = \frac{80.10^{3}}{1316{,}3869}*(0{,}9998).10^{-3}Kg.mol^{-1}$$

$$B = 0{,}061\,V.m^{-1.}s^{-1}$$

On obtient B = 0,061 $V.m^{-1}.s^{-1}$

Complément

Cependant il faut homogénéiser les unités :

1 T = 1 V. $s.m^{-2}$

d'où B = 0,061 T $.s^{-2}.m^{-3}$

B <B_0 d'où il sont pas en égalité

Attention

Dans cette exercice 3 qu'on a résolu les données sont imaginaire on peut avoir B> B_0 ou inversement comme on vient de faire d'où réaliser vos calculs avec précision

Dans un exercice comme celui-ci on peut combiner l'équation du filtre de vitesse et l'analyseur B et B_0, parfois on donne B=B_0 dans certains cas, tout dépend du but de l'exercice et de la donné a chercher donc :

Lisez attentivement l'énoncé si on ne précise pas l'égalité ou continué du champ magnétique du filtre de vitesse vers l'analyseur on reconsidéra B et B_0 chacun aura une valeur propre a lui

4.3. Exercice 3

Nous avons deux composés l'uranium ayant un z=92 ^{234}U et X, pour les reconnaître nous avons fait la séparation par spectroscopie de masse Bain bridge

-Sachant que la vitesse des particules était de v=875 $Km.s^{-1}$ et le potentiel est 4,20 10^5 $V.m^{-1}$

-Sachant que X plus lourd que ^{234}U et que la vitesse dans l'analyseur est de 120 $Km.s^{-1}$ et l'intensité de B_0 est de 0,15 T et que la distance parcouru est de 3,02 cm

1. Calculez l'intensité du champ magnétique imposé B en tesla dans l'accélérateur.
2. Trouvez l'élément X
3. Sachant que la masse moyenne isotopique de U = 235,88 $g.mol^{-1}$ Trouvez les abondances de l'uranium .

Donné :

masse atomique d'une particule = $1{,}66.10^{-24}$ g et sa charge = $1{,}6.10^{-19}$ C

X = $^{231}_{91}Pa$, $^{238}_{92}U$, $^{235}_{92}U$

Solution 1 :

On commence par écrit les vecteurs de force électrique et magnétique puis on déduit la vitesse selon :

$$\vec{F}_e=\vec{F}_m \rightarrow F_e=qE \text{ et } F_m=qvB$$
$$\rightarrow E=vB$$
$$\rightarrow B=\frac{E}{v}$$
$$\rightarrow B=\frac{4{,}50\,10^5 V.m^{-1}}{875\,10^3 m.s^{-1}}$$
$$B=0{,}514\,V.m^{-2}.s$$

Remarque

B = 0,514 $V.m^{-2}.s$ = 0,514 T

Car : 1 Tesla = 1 $V.m^{-2}.s$

Méthode : Solution 2

Pour trouver X il est évident que e X plus que ^{234}U d'où la distance R_2 ne peut appartenir qu'a X on remplace d par les valeurs et on tire M_2

$$\vec{F}_c=\vec{F}_m \rightarrow F_c=F_m$$
$$\frac{m*V^2}{R}=q*v*B_0 \rightarrow R_1=\frac{m_1*v}{q*B_0} \rightarrow R_2=\frac{m_2*v}{q*B_0}$$
$$\rightarrow R_1=\frac{M_1*v}{Na*q*B_0}$$
$$\rightarrow R_2=\frac{M_2*v}{Na*q*B_0}$$

On remplace R_1 et R_2 dans la distance d = $2(R_2-R_1)$

$$d=\frac{2v(m_2-m_1)}{q*B_0} \rightarrow d=\frac{2v(M_2-M_1)}{q*Na*B_0}$$

$$\rightarrow d*q*Na*B_0=2v(M_2-M_1) \rightarrow \frac{d*q*Na*B_0}{2v}=M_2-M_1$$

$$M_2=M_1+\frac{d*q*Na*B_0}{2v}$$

On passe à l'application numérique avec calcul de la masse molaire de ^{234}U

$M^{234}U$ = 234* $1{,}66.10^{-24}$* $6{,}023.10^{23}$ = 0,23395 Kg/mol = 233,96 g/mol

On calcul la masse de X on trouve :

$$M_2=\frac{3{,}02\,10^{-2}m * 1{,}6\,10^{-19}A.s * 6{,}023\,10^{23} * 0{,}12\,Kg.A^{-1}.s^{-2}}{2*120\,10^3 m.s^{-1}}+0{,}23396\,Kg.mol^{-1}$$
$$M_2=\frac{349{,}238}{240000}+0{,}2354=1{,}45515\,8\,10^{-3}+0{,}23396=0{,}23542\,Kg.mol^{-1}$$
$$M_2=235{,}42\,g.mol^{-1}$$

On convertie en uma on trouve

M_X = 235,42/ 1,66 .10^{-24}/ 6,023 .10^{23} = 235,46 uma

D'où l'élément X c'est le $^{235}_{92}U$

Méthode : Solution 3

trouver les proportions de l'uranium et de ses isotopes :

la masse moyenne isotopique de U = 235,88 g.mol^{-1}

Sachant que y proportion relative de ^{235}Uet ^{234}U proportion relative x on aura :

x + y = 1 ⇒ y = 1 – x

Et : $M=\Sigma\frac{a_i * M_i}{100}$

on appliquant comme avec les exercices de abondance on aura :

$$\bar{U} = {}^{234}U * x + {}^{235}U * (1-x)$$
$$\bar{U} = {}^{234}U * x - {}^{235}U * x + {}^{235}U$$
$$\bar{U} - {}^{235}U = x({}^{234}U - {}^{235}U)$$
$$x = \frac{\bar{U} - {}^{235}U}{{}^{234}U - {}^{235}U}$$

On passe à l'application numérique on obtient :

$$x = \frac{235{,}88 - 235{,}42}{233{,}96 - 235{,}42} = \frac{0{,}46}{-1{,}46}$$
$$|x| = 0{,}315$$

d'ou : x= 31,15 % et y = 100- 31,15 = 68,85 %

^{234}U =31,15%

^{235}U=68,85%

Attention

Il faut bien identifier selon l'énoncer de l'exercice **qui est l'élément le plus lourd avant de se lancer dans les calculs pour éviter les mauvaises surprise à la fin** ce qui va causer une perte de temps et d'énergie en particulier lors d'un examen

Glossaire

Spectrométrie

L'analyse par la spectrométrie

Abréviations

SM : spectroscopie de masse

Références

3
R.Ouahes et B.Devallez, « chimie générale », 6eme édition, Office des Publications Universitaires, (2016).

Webographie

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1773035X11712114

https://staff.univ-batna2.dz/sites/default/files/skanderi-zineb/files/solution_td-2_sm_2021.pdf