Concours d'admission de l'École polytechnique et des ENS (X-ENS), France

Session 2026, filière PC

Physique A

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- I : ionisation par électronébuliseur
- II : spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique, mouvement et excitation
- II (suite) : piégeage et détection

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/x-ens/pc/2026/physique-a

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

ECOLE POLYTECHNIQUE

ESPCI

CONCOURS D'ADMISSION 2026

MARDI 14 AVRIL 2026
08h00 - 12h00

FILIERE PC - Epreuve n° 3

PHYSIQUE A

Durée : 4 heures

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve

Techniques modernes de spectrométrie de masse de molécules complexes

Les deux parties sont indépendantes.
La majorité des questions peuvent être traitées de façon concise.

L'identification de molécules complexes est un enjeu important de la chimie et de la biologie. Cette identification passe souvent par la mesure précise de la masse de la molécule, qui permet de remonter à sa formule chimique brute. Cette mesure s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, on arrache un ou plusieurs électrons à la molécule. Dans un deuxième temps, on étudie la trajectoire de l'ion ainsi formé dans un champ électromagnétique, au moyen d'un spectromètre de masse.

Pour chacune de ces deux étapes, diverses techniques sont utilisées. Dans la première partie, nous étudions l'ionisation par électronébuliseur, connue sous l'acronyme anglais ESI, qui a valu à son inventeur, l'américain John Fenn, le prix Nobel de chimie en 2002. Cette technique ionise de très grosses molécules sans les casser, et produit naturellement des ions de charge élevée qui garantissent une mesure plus précise. Dans la deuxième partie, nous étudions la spectrométrie de masse dite "à résonance cyclotronique ionique", connue sous l'acronyme anglais FT-ICR-MS, qui est très précise et permet d'analyser simultanément un grand nombre de composés présents dans un échantillon.

I – Ionisation par électronébuliseur

La nébulisation est une méthode électrostatique consistant à appliquer une différence de potentiel élevée (quelques kV) entre l'extrémité d'un petit tube en acier, dit tube capillaire, dans lequel s'écoule très lentement un liquide conducteur contenant la substance à étudier, et une électrode située près de la sortie du tube. Le champ électrique tire sur la surface du liquide sortant du tube qui forme alors un cône presque parfait (figure 1) et stationnaire. Du sommet de ce cône liquide part un fin jet, qui se fragmente ensuite en gouttelettes chargées microscopiques. L'évaporation de ces gouttelettes aboutit à des ions isolés, qui sont envoyés dans le spectromètre.

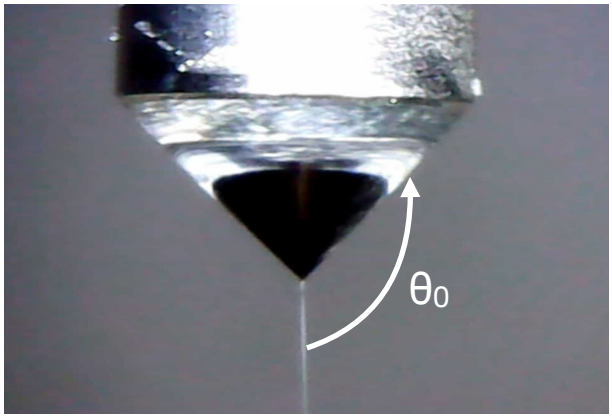


FIGURE 1 – Illustration d'un électronébuliseur montrant, de haut en bas, le tube capillaire à l'intérieur duquel coule le liquide à étudier (diamètre 0,2 mm), le cône que forme le liquide sortant du tube sous l'effet de la force électrostatique, et le fin jet issu du sommet du cône, dont la fragmentation produit les ions qui seront envoyés dans le spectromètre de masse.
[Illustration adaptée de `https://sprucescience.com/products/taylor-cone/`]

Condensateur plan

Nous allons tout d'abord établir l'expression de la force électrostatique exercée sur l'armature d'un condensateur plan.

1. Rappeler la relation entre la densité de charges par unité de surface sur une des armatures, notée σ, et le champ électrique E entre les armatures.

2. Rappeler l'expression de la densité volumique d'énergie électrostatique en fonction de E.

3. En déduire la force par unité de surface, qu'on notera P, exercée sur une des armatures du condensateur, et préciser son sens. On exprimera P en fonction de E, puis en fonction de σ.

Nous admettrons que les expressions de P ainsi obtenues restent valables en tout point de la surface d'un conducteur de forme quelconque dans le cadre de l'électrostatique : P est la force par unité de surface subie par la surface du conducteur.

Goutte chargée sphérique ; critère de stabilité de Rayleigh

Nous étudions maintenant l'effet des forces électrostatiques sur une goutte conductrice sphérique de rayon R, portant une charge Q, sans force extérieure.

4. Déterminer le champ électrique à l'extérieur de la goutte, et en déduire l'expression de P.

5. On admet qu'en tout point de la surface s'exerce en outre une force de cohésion provenant des interactions entre les molécules de la goutte, dite force de tension superficielle. Elle est dirigée vers l'intérieur et vaut par unité de surface γ/R, où γ est un coefficient constant. Montrer que si Q dépasse une valeur limite qu'on exprimera en fonction de R et de γ, la force électrostatique l'emporte sur cette force de cohésion. [1] La goutte se fragmente alors, soit par émission d'un ion, soit en gouttes plus petites : on appelle ce phénomène l'instabilité de Rayleigh.

Cône de Taylor

Nous étudions enfin la formation du cône représenté sur la figure 1. [2]

6. On suppose le débit suffisamment faible pour qu'on puisse négliger les courants, et on se place dans l'approximation de l'électrostatique. Quelle équation le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ doit-il vérifier dans la région extérieure au cône, supposée vide de charges ? Quelle condition doit-il vérifier sur la surface du cône, constituée d'un liquide conducteur ?

On choisit un système de coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) centré sur le sommet du cône, tel que la direction du jet corresponde à $\theta = 0$. Dans ce système de coordonnées, l'équation de la surface du cône est $\theta = \theta_0$, avec $\theta_0 > \frac{\pi}{2}$ (figure 1).

7. On admet qu'en tout point de la surface du cône s'exerce une force de tension superficielle dirigée vers l'intérieur et proportionnelle à γ/r. Pour que le cône soit à l'équilibre, il faut que la force électrostatique compense exactement la force de tension superficielle en tout point. Comment le module du champ électrique doit-il varier avec r pour cela ?

8. On cherche une solution de l'équation déterminant le potentiel électrostatique de la forme $V(r,\theta,\phi) = V_0 + r^\delta f(\theta)$, où V_0 et δ sont des constantes. Quelle est la valeur de δ compatible avec le résultat de la question **7** ?

9. Expliquer pourquoi l'équation obtenue à la question **6** se ramène à une équation différentielle du second ordre pour $f(\theta)$, qu'on ne cherchera pas à expliciter.

10. Quelle est la valeur de $f(\theta_0)$ compatible avec la condition obtenue à la question **6** ? La résolution numérique de l'équation avec cette condition donne un angle au sommet du cône d'environ 49,3°.

11. Comment la densité de charge sur la surface du cône varie-t-elle avec r ? Pourquoi est-il plausible que le jet partant de la pointe du cône donne naissance à des gouttelettes de charge élevée ? Ce sont ces gouttelettes qui, en vertu de l'instabilité de Rayleigh, donnent lieu aux ions multichargés qui sont ensuite analysés dans le spectromètre de masse.

1. Une modélisation plus soigneuse, effectuée en 1879 par le physicien britannique Rayleigh (1842-1919), donne une valeur limite plus grande d'un facteur $\sqrt{2}$.

2. Ce phénomène a été modélisé en 1964 par le physicien britannique Taylor (1886-1975).

II – Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique

12. Pour mesurer la masse d'un ion, plusieurs techniques consistent à mesurer son mouvement dans un champ électromagnétique connu. Expliquer pourquoi ce mouvement ne donne pas directement accès à m, mais au rapport m/q, où q est la charge électrique de l'ion.

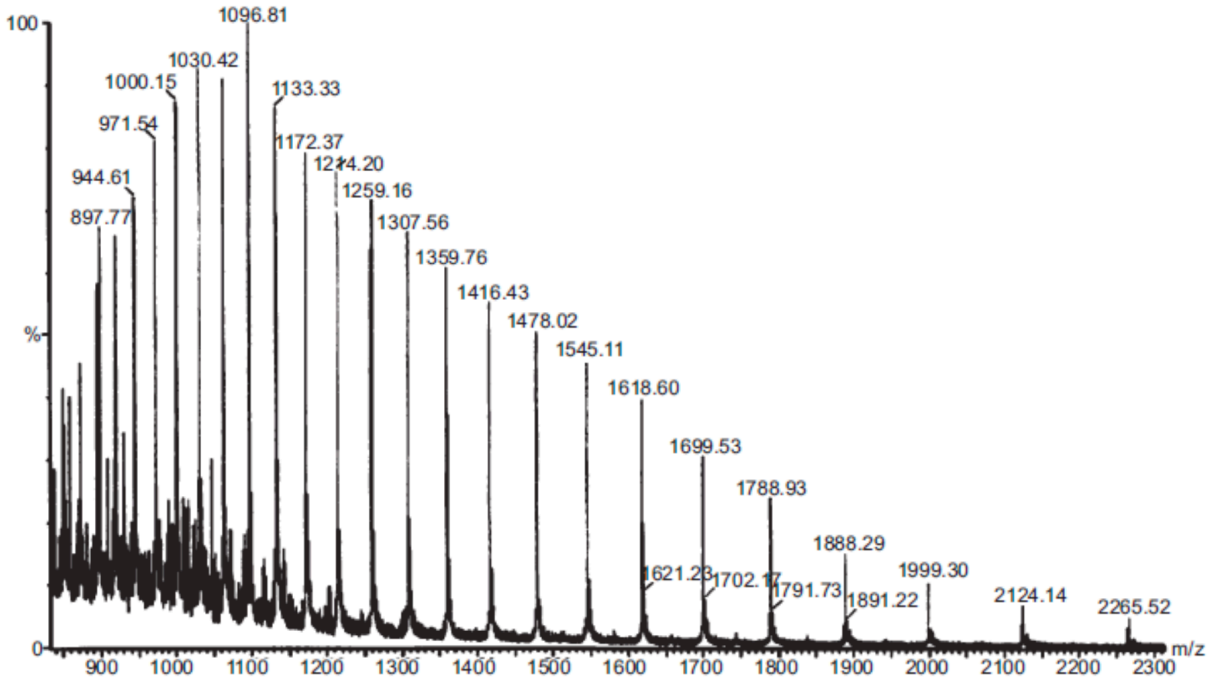


FIGURE 2 – Spectre de masse d'une protéine mesuré dans un spectromètre : variation de l'intensité détectée, proportionnelle au nombre d'ions, avec le rapport m/z des ions. La masse m est en unités de masse atomique, ce qui signifie qu'elle est environ égale à la somme des nombres de neutrons et de protons contenus dans la protéine. [*Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry*, par (eds.) Nader Rifai, Andrea Rita Horvath et Carl Wittwer, Elsevier, 2018.]

13. Rappeler pourquoi la charge de l'ion est de la forme $q = ze$, où e est la charge élémentaire et z un entier positif. La figure 2 représente la distribution de m/z dans un échantillon analysé par un spectromètre de masse. Les pics principaux correspondent à différents degrés d'ionisation z d'une même protéine. Déduire de ces données la masse m de la protéine. Vous pourrez commencer par déterminer les valeurs de z correspondant aux pics situés en $m/z = 1000{,}15$ et $m/z = 1999{,}30$. Évaluez l'ordre de grandeur du nombre d'atomes contenus dans la protéine.

Nous allons maintenant étudier en détail la technique de spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique. Elle consiste à ne mettre en mouvement que les ions pour lesquels m/z a une valeur précise, grâce à un champ magnétique constant et un champ électrique oscillant à une pulsation ω.

14. Les ions produits sont envoyés dans une cellule d'analyse où règne un champ magnétique uniforme et constant $\vec{B} = B\vec{e}_z$, où $\vec{e}_z$ est le vecteur unitaire dirigé suivant l'axe z et $B > 0$. Décrire un dispositif expérimental simple permettant de créer un tel champ magnétique.

15. Écrire l'équation du mouvement de l'ion sous l'action de ce champ magnétique, en coordonnées cartésiennes $(x(t), y(t), z(t))$.

16. On introduit la coordonnée complexe $Z(t) = x(t) + iy(t)$. Écrire l'équation du mouvement de $Z(t)$, et chercher une solution particulière de la forme $Z(t) = Z_0 \exp(-i\omega_0 t)$ avec Z_0 et ω_0 non nuls. Exprimer ω_0 en fonction de q, B et m. Vous vérifierez soigneusement votre résultat, qui sera utilisé dans la suite du problème.

Excitation

17. Au moyen d'un champ électrique, on applique sur l'ion une force d'excitation dépendant du temps et perpendiculaire au champ magnétique, dont les composantes sont $F_x(t) = F\cos\omega t$ et $F_y(t) = -F\sin\omega t$. Récrire l'équation du mouvement de $Z(t)$ en prenant en compte ce forçage.

18. On suppose que l'ion de vitesse $\vec{v}$ subit, outre la force magnétique et la force d'excitation, une force de frottement $-(m/\tau)\vec{v}$, qui modélise son interaction avec le gaz contenu dans la cellule. Quelle est la dimension de τ ? Dans quel contexte avez-vous rencontré une force de frottement analogue ?

19. Écrire l'équation du mouvement de $Z(t)$ sous l'action combinée des trois forces. Chercher une solution en régime forcé, de la forme $Z(t) = Z_0\exp(-i\omega t)$, et exprimer l'amplitude Z_0 en fonction de F, m, ω, ω_0 et τ.

20. Montrer que si la force de frottement est suffisamment faible, l'amplitude $Z_0(\omega)$ présente une résonance à la pulsation ω_0. Déterminer l'ordre de grandeur de la largeur $\Delta\omega$ de la résonance en fonction de τ.

21. La mesure du rapport m/z est déduite de celle de la pulsation de résonance ω_0. Pourquoi est-il important, pour pouvoir distinguer des molécules de masses très proches, d'avoir des valeurs de z et du champ magnétique B les plus grandes possibles ?

22. En pratique, on utilise un champ électrique uniforme dirigé suivant l'axe x, d'amplitude $E_x(t) = E\cos\omega t$. Montrer que la force d'excitation qu'il exerce sur l'ion peut s'écrire comme la somme de deux composantes de pulsations ω et $-\omega$, chacune des composantes ayant la forme de la question **17**. En déduire, en utilisant les résultats précédents, le mouvement de l'ion en régime forcé. Laquelle des deux composantes occasionne-t-elle le phénomène de résonance ?

23. Décrire un dispositif expérimental simple permettant de créer un tel champ électrique.

24. On se place exactement à la résonance, $\omega = \omega_0$. On néglige la force de frottement, et on ne prend en compte, des deux composantes du champ électrique identifiées à la question **22**, que celle qui crée la résonance. Écrire l'équation du mouvement de $Z(t)$.

25. Chercher une solution de la forme $Z(t) = iA\,t\exp(-i\omega_0 t)$, où A est une constante qu'on exprimera en fonction de E et B.

26. Dessiner la trajectoire parcourue par l'ion dans le plan (x,y). On pourra auparavant écrire son équation en coordonnées polaires sous la forme $r = f(\theta)$. Décrire les rôles respectifs des champs électrique et magnétique sur le mouvement.

27. On verra plus bas que la détection des ions à la résonance est d'autant plus facile que l'amplitude du mouvement est grande. Mais d'un autre côté, on veut éviter qu'ils ne sortent de la cellule d'analyse, dont la taille caractéristique d est de quelques centimètres. Estimer un ordre de grandeur littéral de la valeur optimale du temps t_E pendant lequel il faut appliquer le champ électrique, en fonction de d, E et B.

28. Nous avons décrit un dispositif dans lequel le champ électrique et le champ magnétique sont tous deux uniformes. De ces deux conditions d'uniformité, laquelle vous semble la plus importante ?

29. Les ions entrant dans la cellule d'analyse ont un mouvement d'origine thermique, avant d'être accélérés par le champ électrique. Évaluer l'ordre de grandeur littéral de la quantité de mouvement correspondante en fonction de m et de la température T.

30. En déduire l'ordre de grandeur du rayon r de la trajectoire dans le plan perpendiculaire au champ magnétique $\vec{B}$. L'excitation par le champ électrique n'est efficace que si ce rayon initial r est beaucoup plus petit que la taille caractéristique d de la cellule. Montrer que cette condition n'est réalisée que si la masse m est beaucoup plus petite qu'une masse critique $m_{\max}$ qu'on exprimera en fonction de q, B, d et T.

Piégeage

31. Expliquer brièvement pourquoi, avec le dispositif décrit ci-dessus, les ions peuvent s'échapper dans la direction z.

32. Grâce à des électrodes, on crée, en plus des champs déjà mentionnés, un potentiel électrostatique de la forme $V(x,y,z) = \frac{\alpha}{2}(-x^2 - y^2 + \beta z^2)$ à l'intérieur de la cellule d'analyse, avec $\alpha > 0$. Écrire les composantes du champ électrique $\vec{E}$ correspondant à ce potentiel, dit de "piégeage". On suppose la cellule vide de charges. Déterminer la valeur de β.

Nous étudions maintenant l'effet du potentiel de piégeage sur le mouvement des ions. Nous ne prenons pas en compte, dans les questions **33** à **36**, la force d'excitation ni la force de frottement.

33. Montrer que l'ion oscille dans la direction z autour de l'origine à une pulsation ω_p qu'on exprimera en fonction de q, m et α.

34. Établir comment l'équation du mouvement de $Z(t) = x(t) + iy(t)$ obtenue à la question **16** est modifiée en présence du potentiel $V(x,y,z)$.

35. Chercher des solutions particulières de la forme $Z(t) = Z_0 \exp(-i\omega t)$ avec Z_0 non nul. On suppose le champ de piégeage suffisamment faible pour que la condition $\omega_p \ll \omega_0$ soit vérifiée. Montrer qu'il existe alors deux solutions réelles pour ω, qu'on note ω_+ et ω_-, avec $\omega_+ > \omega_-$, et simplifier leurs expressions dans la limite $\omega_p \ll \omega_0$.

36. Montrer que le champ de piégeage conduit à une petite modification de la pulsation de résonance et qu'il apparaît, dans le plan perpendiculaire au champ magnétique, un nouveau mouvement d'oscillation beaucoup plus lent, dont la fréquence est indépendante du rapport m/q.

Détection

Après avoir appliqué une force électrique d'excitation pendant un temps t_E, on cherche à mesurer le mouvement des ions. Pour cela, on place deux électrodes de détection en $y = -d/2$ et $y = d/2$. Ce sont des plaques métalliques identiques de surface S, de potentiel électrostatique nul, reliées entre elles. Nous allons montrer que le mouvement d'un ion dans la cellule induit entre ces électrodes un courant oscillant à la pulsation du mouvement de l'ion, que l'on sait mesurer.

Pour cela, il nous faudra d'abord démontrer un lemme préliminaire, sans rapport apparent avec le problème étudié.

37. Soit un système de N charges ponctuelles q_i situées en des positions $\vec{r}_i$, avec $i = 0, \cdots, N-1$. Ecrire l'expression du potentiel électrostatique V_i créé au point $\vec{r}_i$ par les $N-1$ autres charges q_j, avec $j \neq i$.

38. On considère maintenant N charges de valeurs différentes q'_i, mais situées aux mêmes positions $\vec{r}_i$. On note V'_i le potentiel électrostatique créé en $\vec{r}_i$ par les $N-1$ autres charges q'_j. Prouver la relation $\sum_{i=0}^{N-1} q_i V'_i = \sum_{i=0}^{N-1} q'_i V_i$, dite théorème de réciprocité.

On admet que ce résultat reste valable si on remplace une partie des charges ponctuelles par des électrodes de forme quelconque, dont la position reste fixe. q_i désigne alors la charge totale portée par l'électrode, et V_i son potentiel. Dans le cas qui nous intéresse, il y a deux électrodes en $y = -d/2$ et $y = d/2$, que nous repérons par les indices $i = 1$ et $i = 2$, et on repère la charge ponctuelle par l'indice $i = 0$. Elle est en $y = y_0$, avec $-d/2 < y_0 < d/2$.

Dans la configuration de l'expérience, les électrodes ont un potentiel nul, donc $V_1 = V_2 = 0$, et le point y_0 porte une charge q, donc $q_0 = q$. Nous cherchons à déterminer la différence de charge entre les deux électrodes, $q_2 - q_1$.

39. Pour cela, nous considérons une répartition de charges différentes, dans laquelle il n'y a pas de charge en y_0, donc $q'_0 = 0$, et les conducteurs sont placés à des potentiels $V'_1 = -V/2$ et $V'_2 = V/2$. Déterminer alors le potentiel V'_0 au point y_0.

40. Par application du théorème de réciprocité, en déduire la différence de charge $\Delta q = q_2 - q_1$ en fonction de q, y_0 et d. Expliquer succinctement en quoi ce dispositif permet la détermination de la fréquence de résonance.

41. Pour quelle raison pratique les électrodes de détection sont-elles disposées perpendiculairement à l'axe y plutôt que, par exemple, l'axe x ?

42. En pratique, le champ électrique d'excitation n'oscille pas à une pulsation unique, mais couvre tout un intervalle de fréquences, ce qui permet d'analyser simultanément une plage de valeurs de m/z, comme sur la figure 2. Chaque fréquence met en mouvement les ions qui sont en résonance. Après la fin de l'excitation, la variation de $\Delta q(t)$ mesurée en fonction du temps t, qui résulte du mouvement de ces ions, est aussi la superposition d'une gamme de fréquences. On peut reconstruire les fréquences présentes par une analyse spectrale, en effectuant une acquisition numérique de $\Delta q(t)$ à des intervalles de temps réguliers. Calculer la fréquence minimale d'échantillonnage permettant d'obtenir le spectre de la figure 2 avec un champ magnétique $B = 7$ T. On donne $e/m_u = 10^8$ C·kg^{-1}, où m_u désigne l'unité de masse atomique.

43. Quel est, du point de vue de la détection, un avantage supplémentaire, par rapport à celui déjà souligné à la question **21**, de travailler avec des ions de charge élevée, tels que ceux produits par électronébulisation ?

* * *

*

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Calcul infinitésimal du physicien : dérivées et différentielles
- Régime sinusoïdal forcé
- Équations différentielles linéaires du second ordre
- Description et paramétrage du mouvement d'un point
- Grandeurs, unités, analyse dimensionnelle et ordres de grandeur

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/x-ens/pc