Devoir Surveillé 5

Les calculatrices sont autorisées

Samedi 7 Décembre 2019 : 8h30 - 12h30

Imagerie par Résonance Magnétique nucléaire ou IRM

L'IRM, qui s'utilise dans des conditions quasi-naturelles et même in vivo, est une technique non destructive de visualisation en coupes des tissus organiques mous, en les laissant intacts. Elle utilise un champ magnétique intense permanent $\vec{B_0}$ combiné avec un faible champ perturbateur oscillant. L'interaction de ces champs avec le moment magnétique d'une particule élémentaire (électron ou proton) engendre un comportement dynamique qui fournit des renseignements sur l'environnement atomique de ces particules.

Données :

- Constante de Boltzmann : $k = 1, 4.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- Facteur de Boltzmann associé à un système d'énergie E, en équilibre à la température T : $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6, 0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Vitesse de la lumière dans le vide : $c=3,0.10^8~\mathrm{m.s^{-1}}$
- Perméabilité du vide : $\mu_0 = 4\pi . 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
- Constante de Planck « réduite » : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05.10^{-34} \text{ J.s}$
- Masse de l'électron : $m_e = 9, 1.10^{-31} \text{ kg}$
- Charge de l'électron : $-e = -1, 6.10^{-19} \text{ C}$
- Rayon de l'orbite 1s du modèle de Bohr : $r_B = 5, 3.10^{-11} \text{ m}$
- Moment magnétique du proton : $\mu_p = 1, 4.10^{-26} \text{ J.T}^{-1}$
- Conductivité du cuivre : $\sigma = 6, 0.10^7 \text{ S.m}^{-1}$
- Développement limité de la fonction exponentielle autour de x=0: $\exp(x) \simeq 1 + x + \frac{x^2}{2}$

Précession : la précession est le nom donné au changement graduel d'orientation d'un vecteur qui décrit un cône dont l'axe est la direction de précession. Ce cône est parcouru à vitesse constante dans un sens donné.

Comportement d'une population de dipôles dans un champ magnétique Dipôles magnétiques

- 1. Donner la définition d'un moment magnétique.
- 2. Exprimer le vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$ associé à une boucle circulaire de courant de rayon R et d'axe de révolution Oz, parcourue par une intensité I, dans le cadre de l'approximation dipolaire (figure ci-dessous). On note \vec{e}_z le vecteur unitaire de l'axe Oz. Le sens de rotation directe autour de l'axe Oz est le sens d'orientation de l'intensité algébrique.

3. Expliquer pourquoi une sphère chargée, en rotation autour d'un axe passant par son centre, est elle-aussi caractérisée par un moment magnétique dont on précisera la direction et le sens (on ne demande pas le calcul du moment mais seulement la justification de son existence).

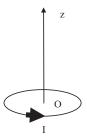


Figure - Boucle de courant

Dans le cas du proton (noyau d'hydrogène) qui tourne sur lui-même (rotation propre de vecteur de rotation $\vec{\Omega}$ autour d'un axe Oz), on peut lui associer un moment magnétique $\vec{\mu}_p$ colinéaire à $\vec{\Omega}$ et de norme μ_p .

4. Justifier par analyse dimensionnelle l'unité écrite dans le tableau de données.

Soit un dipôle magnétique de moment $\vec{\mu}$ placé en O dans un champ magnétique extérieur uniforme permanent $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. On rappelle les expressions de l'énergie potentielle $E_{\rm pot} = -\vec{\mu}.\vec{B}_0$ et du couple (moment de force) d'interaction $\vec{\Gamma}(O) = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$.

- 5. En notant θ l'angle $\vec{\mu}$ et \vec{B}_0 , donner l'expression de E_{pot} en fonction de θ et tracer E_{pot} en fonction de θ .
- 6. En déduire quelles sont les 2 positions d'équilibre d'un moment dipolaire magnétique, dans un champ magnétique extérieur uniforme \vec{B}_0 , en précisant les valeurs associées de l'énergie potentielle.
- 7. Évaluer la différence d'énergie en unité SI puis en eV entre les deux configurations d'équilibre d'un noyau d'hydrogène soumis à un champ magnétique permanent de 1 tesla (ordre de grandeur typique en RMN).
- 8. Comparer cette valeur à celle de l'énergie thermique $E_{th}=k_BT$ à 298 K.

Rapports gyromagnétiques

Une boucle de courant est créée par un électron dans son mouvement orbital autour du noyau. On considère l'orbite circulaire, de rayon r_B et de centre O, contenue dans le plan xOy. Le vecteur vitesse de l'électron s'écrit $\vec{v} = v\vec{t}$ avec \vec{t} le vecteur unitaire tangent au cercle orienté dans le sens direct autour de O.

- 9. Exprimer le moment magnétique $\vec{\mu}_e = \mu_e \vec{e}_z$ associé à cette boucle de courant en fonction du rayon r_B , de la vitesse v, du vecteur \vec{e}_z et de constantes fondamentales.
- 10. Exprimer le moment cinétique de l'électron, par rapport au point O, $\vec{\sigma}(O) = \sigma_e \vec{e}_z$ en fonction des mêmes paramètres.
- 11. Exprimer le rapport gyromagnétique correspondant $\gamma_e = \frac{\mu_e}{\sigma_e}$ en fonction des constantes fondamentales et calculer la valeur numérique du rapport gyromagnétique de l'électron.

Le corps humain est essentiellement constitué d'eau : l'hydrogène représente 10 % de la masse corporelle, c'est-à-dire 86 % de la composition chimique de notre organisme. On étudiera donc, par la suite, le comportement de ces protons soumis à un champ magnétique extérieur $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. On peut, comme dans l'exemple de l'électron, associer au proton un rapport gyromagnétique égal au rapport de son moment magnétique et de son moment cinétique. Pour l'hydrogène H isolé, le rapport gyromagnétique, qui vaut $\gamma_p = 2,67.10^8 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$, est associé à un moment cinétique quantifié qui ne peut prendre que les valeurs $\pm \frac{\hbar}{2}$.

12. Les valeurs ci-dessus sont-elles conformes à la valeur du moment magnétique μ_p ?

Précession d'un dipôle

On écarte un dipôle d'un angle α par rapport à la position d'équilibre stable dans un champ magnétique $\vec{B_0} = B_0 \vec{e_z}$.

- 13. Écrire l'équation différentielle caractéristique de l'évolution du vecteur moment dipolaire sous la forme $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \vec{\mu}$ en précisant ce que vaut $\vec{\omega}_0$.
- 14. Montrer que sa norme se conserve et que la projection du moment sur l'axe du champ magnétique se conserve aussi.
- 15. Décrire le mouvement de la projection du vecteur dans un plan orthogonal au champ magnétique, en précisant ce que représente $||\vec{\omega}_0|| = \omega_0$.
- 16. Décrire le mouvement complet du dipôle en vous appuyant sur un dessin. Préciser le sens du mouvement de précession.

Lorsque les protons étudiés se trouvent dans une molécule (ou un cristal), les liaisons chimiques entre atomes modifient la fréquence de résonance précédente par modification du rapport gyromagnétique. Mais ces effets sont très petits (ils sont généralement mesurés en parties par million ou ppm). Il faut donc des instruments très sensibles pour distinguer entre protons libres et protons engagés dans une liaison chimique.

Précession de l'aimantation

À l'état naturel, les vecteurs moments dipolaires des noyaux d'hydrogène sont répartis dans toutes les directions et il n'y a pas d'effet magnétique global pour un échantillon. Par contre, en présence d'un champ magnétique extérieur, l'hydrogène aura des propriétés magnétiques caractérisées par un vecteur moment magnétique global volumique appelé aimantation $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$, la somme étant réalisée sur tous les noyaux d'hydrogène composant l'unité de volume. En IRM, c'est ce vecteur aimantation \vec{M} , obtenu en présence d'un champ magnétique extérieur, qui permet d'obtenir des images des tissus du corps humain. On considère l'état d'équilibre thermique d'un échantillon contenant des hydrogènes en présence d'un seul champ fort permanent $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. On suppose, pour simplifier, que le système des dipôles magnétiques associés aux protons peut être décrit comme un système à 2 états ne pouvant occuper que les positions parallèles (vecteur moment dipolaire et champ magnétique de même sens) ou antiparallèles (vecteur moment dipolaire et champ magnétique de sens contraire), décrites à la question 6.

- 17. Comment est orienté le vecteur aimantation de norme M_0 ?
- 18. Exprimer la valeur de M_0 en fonction du nombre N de noyaux d'hydrogène par unité de volume, et de μ_p en supposant que tous les dipôles occupent la même position.
- 19. Évaluer la concentration volumique des noyaux d'hydrogène (exprimée en m⁻³) en assimilant le corps humain à de l'eau (masse molaire de l'eau H20 : m = 18 g.mol⁻¹ et masse volumique de l'eau $\rho = 1.0$ g.cm⁻³).

20. Évaluer l'ordre de grandeur des variations du champ magnétique à mesurer à 1 m d'un corps humain pour détecter si tous les dipôles ce sont alignés. On rappelle $\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{M(2\cos(\theta)\vec{e}_r + \sin(\theta)\vec{e}_\theta)}{r^3}$

Pour la RMN, on dévie l'aimantation de sa direction d'équilibre afin de lui donner une composante transversale. Le champ B_0 , très intense par rapport au champ créé par l'aimantation, ne permet pas l'étude sur Oz. Il est particulièrement compliqué de décrire la RMN à une échelle microscopique individuelle. Une description macroscopique et semi-classique suffit pour en comprendre les concepts. On va donc étudier l'évolution dans le temps du vecteur aimantation \vec{M} qui caractérise l'ensemble des moments dipolaires des protons présents dans l'échantillon. Si on provoque un changement de l'orientation des moments magnétiques, l'aimantation va tendre à retourner à sa valeur à l'équilibre thermique avec un temps de relaxation ou temps caractéristique.

Les champ magnétiques

Création d'un champ \vec{B}_1 « tournant »

On fait l'hypothèse d'être dans le cadre de l'ARQS : on calcule le champ magnétique créé par des courants variables i(t), comme en magnétostatique. En particulier, on peut utiliser le théorème d'Ampère.

- 21. Donner l'expression du flux du champ magnétique à travers une surface quelconque. Que vaut ce flux si on choisit une surface fermée?
- 22. Énoncer le théorème d'Ampère.
- 23. On admet que le champ extérieur est nul : établir l'expression du champ intérieur créé par le solénoïde unique en fonction de μ_0 , n le nombre de spires par unité de longueur parcourue par un courant I et le vecteur unitaire \vec{u}_{Δ} de Δ l'axe du solénoide, l'orientation du courant étant celle qui correspond au sens direct autour de \vec{u}_{Δ} .

On considère un ensemble de deux solénoïdes infinis identiques d'axes Ox et Oy perpendiculaires concourants en O comme l'indique la figure ci-dessous. Les spires sont considérées comme circulaires car réalisées sur un cylindre de rayon R comportant n spires jointives par unité de longueur. Les spires du solénoïde d'axe Oy sont parcourues par une intensité $I_y = I_0 \cos(\Omega t + \alpha)$ et celles du solénoïde d'axe Ox par une intensité $I_x = I_0 \cos(\Omega t)$. L'orientation des courants correspond au sens direct autour des axes respectifs.

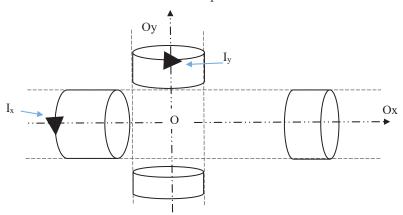


Figure – Configuration des solénoïdes Les solénoïdes sont infiniment longs, seules quelques spires ont été représentées.

24. Établir que le champ magnétique dans la zone commune aux deux circuits, pour un déphasage $\alpha = \frac{\pi}{2}$, est un champ « tournant » $\vec{B}_1 = B_1 \vec{u}$, c'est-à-dire un champ de norme constante B_1 porté par une direction de vecteur unitaire \vec{u} qui tourne à vitesse uniforme dans le plan xOy. On précisera sa norme B_1 et sa vitesse de rotation ω .

Création d'un champ permanent intense \vec{B}_0

On utilise un solénoïde « épais » (épaisseur $e=R_2-R_1$) considéré comme la superposition de solénoïdes infinis (en réalité de longueur $L\gg R_2$) de même axe Oz. Il est réalisé par un empilement jointif de spires de section carrée, de côté a=1,0 mm, enroulées sur un cylindre de longueur L=4,0 m, depuis un rayon $R_1=20$ cm jusqu'à un rayon $R_2=25$ cm. Les spires sont des fils de cuivre parcourus par un courant continu I_0 uniformément réparti, orienté dans le sens direct autour de Oz. La situation est schématisée sur la figure ci-dessous. Les sections carrées sont dans les plans $(\vec{e_r}, \vec{e_z})$ c'est-à-dire en positionnement radial.

 $2 R_2$ $2 R_1$

I₀ uniformément réparti sur un carré de côté a.

Figure – Solénoïde épais

25. Quelle est l'intensité nécessaire pour engendrer un champ de 1 Tesla?

La RMN pulsée

- 26. En vous plaçant dans un référentiel tournant convenablement choisi montrer que l'aimantation vérifie une équation différentielle $\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_p \vec{M} \wedge \vec{B}_{\rm eff}$.
- 27. Expliquer comment on peut retourner complètement l'aimantation \vec{M} même avec $B_1 \ll B_0$.
- 28. Établir les durées des pulse 90° et 180° qui consistent à basculer l'aimantation respectivement de 90° et 180°.

Propulsion d'une sonde spatiale

Dans le domaine de l'astronautique, la combustion destinée à fournir l'énergie nécessaire à la propulsion ne peut pas utiliser le dioxygène de l'air comme comburant.

Les ergols sont les différentes substances embarquées. On parle de monergols lorsqu'un composé est employé seul et de propergol lorsque l'association d'ergols permet la réaction chimique.

Pour la propulsion de Rosetta, la monométhylhydrazine CH_6N_2 est utilisée en association avec le peroxyde d'azote N_2O_4 .

Données :

- enthalpie standard de formation (à 298 K) : $\Delta_f H_{NH_{3(q)}}^0 = -46, 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- enthalpie standard de formation (à 298 K) : $\Delta_f H^0_{N_2 H_{4(l)}} = 50,6~\mathrm{kJ.mol^{-1}}$
- masse volumique $\rho_{N_2H_4} = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$
- masse molaire $M_{N_2H_4} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$
- masse molaire $M_{CH_6N_2} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$
- masse molaire $M_{C_2H_8N_2=60}$ g.mol⁻¹
- masse molaire $M_{N_2O_4} = 92 \text{ g.mol}^{-1}$

Décomposition de l'hydrazine

Aujourd'hui, l'hydrazine N_2H_4 est généralement utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux :

$$3N_2H_{4(l)} \to 4NH_{3(g)} + N_{2(g)}$$

- 29. Justifier que l'enthalpie standard de formation du diazote gazeux est nulle.
- 30. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux.
- 31. La réaction est-elle endothermique ou exothermique?

On considère que la variation d'enthalpie ΔH due à la décomposition de l'hydrazine est intégralement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

- 32. Déterminer l'enthalpie ΔH_0 libérée par la décomposition d'un volume V_0 d'hydrazine en fonction de $M_{N_2H_4}$, $\rho_{N_2H_4}$, V_0 et $\Delta_r H^0$. Effectuer l'application numérique pour $V_0 = 1$ L.
- 33. En déduire le volume d'hydrazine à embarquer pour assurer le positionnement (nécessitant une énergie $E=24~{
 m MJ}$) d'un satellite sur son orbite.

Intérêt des propergols

La monométhylhydrazine CH_6N_2 et la diméthylhydrazine asymétrique $C_2H_8N_2$, molécules dérivées de l'hydrazine, sont des propergols pour fusées utilisés notamment par le programme spatial européen Ariane en association avec le peroxyde d'azote N_2O_4 qui est le comburant.

Le pouvoir de propulsion d'un propergol est directement lié à la quantité de produits gazeux émis par sa combustion pour un gramme de mélange stœchiométrique propergol/comburant.

34. Sachant que la réaction de N_2O_4 avec chacune des hydrazines CH_6N_2 et $C_2H_8N_2$ conduit à la formation de diazote, de dioxyde de carbone et d'eau (sous forme gazeuse), écrire les équations bilan des réactions correspondantes (avec un coefficient stœchiométrique unité pour la molécule dérivée de l'hydrazine).

- 35. Déterminer littéralement la quantité de matière n_i de monométhylhydrazine contenue dans $m_0=1$ g de mélange stœchiométrique monométhylhydrazine / peroxyde d'azote. Effectuer l'application numérique.
- 36. En déduire la quantité de matière $n_{1,\mathrm{gaz}}$ de produits gazeux émise par le combustion d'un gramme de ce mélange.
- 37. Déterminer de même la quantité de matière $n_{2,\mathrm{gaz}}$ de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme du mélange diméthylhydrazine asymétrique / peroxyde d'azote.
- 38. Déduire du rapport $\frac{n_{1,\mathrm{gaz}}}{n_{2,\mathrm{gaz}}}$ le meilleur propergol.