Concours Général

Nous publions ci-après le texte du problème du Concours Général (Terminales C.D.E.).

La solution sera publiée dans le numéro Spécial Concours qui sortira en janvier 1989.

---

34 J. 1617-A

SESSION DE 1988

COMPOSITION DE SCIENCES PHYSIQUES

(Classes terminales C, D et E)

DURÉE : 5 heures

LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est une méthode spectroscopique couramment utilisée par les mistes. Elle est une des plus fécondes pour l'étude des structures moléculaires en chimie organique.

Comme les spectroscopies infrarouge et ultraviolette, la RMN est une méthode non destructive qui met de récupérer l'échantillon en vue d'un nouvel examen. D'où son intérêt pour l'étude des substances urelles et les réactions photochimiques pour lesquelles on ne dispose, en général, que de faibles quanti-

Des données utiles pour la résolution du problème sont rassemblées dans le tableau suivant :

- charge élémentaire : $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C ;
- masse de l'électron : $m_e = 9{,}11 \cdot 10^{-31}$ kg ;
- masse du proton : $m_p = 1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg ;
- perméabilité magnétique du vide ; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ SI ;
- masses atomiques molaires des éléments : C = 12 g mol^{-1} ; H = 1 g mol^{-1} ; O = 16 g mol^{-1}.

Dans tout le problème, on aura intérêt à raisonner directement sur les grandeurs vectorielles.

I. MOMENT MAGNÉTIQUE

Soit un cadre rectangulaire ABCD de côtés AB = CD = b et BC = AD = a, constitué par une spire de unique parcourue par un courant d'intensité i. Le cadre est mobile sans frottement autour de l'axe Oz et est immergé dans un champ magnétique uniforme $\vec{B}_0$ perpendiculaire à Oz (fig. 1).

Calculer la résultante $\vec{F}$ des forces électromagnétiques qui s'exercent sur le côté BC.

Montrer que le cadre est soumis à un couple de forces dont on calculera le moment en fonction de i, $S = ab$ aire du cadre et l'angle $\theta = (\vec{B}_0, \vec{n})$ où $\vec{n}$ est le vecteur unitaire normal au cadre orienté suivant la convention usuelle (fig. 1).

3. On introduit le « vecteur couple » : $\vec{\Gamma} = \overrightarrow{AB} \wedge \vec{F}$. Justifier l'intérêt d'une telle définition.

On définit également le *moment magnétique* $\vec{\mathcal{M}}$ du cadre par :

$$\vec{\mathcal{M}} = i\,S\,\vec{n}$$

Exprimer vectoriellement $\vec{\Gamma}$ en fonction de $\vec{\mathcal{M}}$ et $\vec{B}_0$.

4. Trouver les positions d'équilibre du cadre. Discuter leur stabilité. Énoncer la règle dite du « flux maximal ».

5. Calculer le travail du couple électromagnétique $\vec{\Gamma}$ lorsque la position du cadre passe de θ_1 à θ_2. Que représente le produit scalaire $\vec{\Gamma}.\vec{\omega}$ où ω est la vitesse angulaire de rotation du cadre et $\vec{\omega}$ le vecteur rotation ?

II. Mouvements de précession

1. Rappeler l'équation vectorielle du mouvement à laquelle obéit le vecteur vitesse $\vec{v}$ d'une particule de charge q, de masse m, se déplaçant dans un champ magnétique $\vec{B}$ indépendant du temps. Que peut-on dire de la norme v du vecteur vitesse $\vec{v}$?

2. Le champ est maintenant supposé en outre uniforme.

   a. La vitesse initiale $\vec{v}_0$ de la particule est perpendiculaire à $\vec{B}$. Décrire le mouvement de la particule. Montrer que le vecteur $\vec{v}$ tourne autour de la direction de $\vec{B}$, on dit qu'il *précesse,* avec une vitesse angulaire ω_0 qu'on exprimera en fonction de B et du rapport $\gamma = q/m$. Indiquer le sens de la précession selon le signe de γ.

   b. Le vecteur $\vec{v}_0$ fait maintenant l'angle α avec $\vec{B}$. Montrer que la composante $\vec{v}_\parallel$ de $\vec{v}$ sur la direction de $\vec{B}$ reste constante tandis que la composante $\vec{v}_\perp$ perpendiculaire à $\vec{B}$ se comporte comme en II.2.*a.* Décrire le mouvement de précession du vecteur vitesse $\vec{v} = \vec{v}_\parallel + \vec{v}_\perp$ représenté à partir d'une origine fixe O.

   c. On suppose qu'outre l'action du champ magnétique $\vec{B}$, la particule est soumise à une force de frottement de type fluide $\vec{f} = -\dfrac{m}{\tau}\vec{v}$ où τ est une constante caractéristique. Le vecteur $\vec{v}_0$ fait l'angle α avec $\vec{B}$.

   Trouver la loi de variation de la norme v du vecteur vitesse en fonction du temps (on pourra considérer le produit scalaire $\vec{v}.\vec{v} = v^2$). Que représente τ ?

   Montrer que l'angle $(\vec{B}, \vec{v})$ reste constant (considérer $\vec{B}.\vec{v}$).

   Montrer, aussi simplement que possible, que le vecteur unitaire $\vec{u}$ tel que $\vec{v}_\perp = v_\perp \vec{u}$ tourne autour de la direction de $\vec{B}$ à la vitesse angulaire ω_0. Décrire le mouvement de l'extrémité du vecteur $\vec{v}_\perp$ représenté à partir de l'origine fixe O. Discuter selon la valeur du produit $\omega_0\tau$.

   Décrire le mouvement de précession du vecteur vitesse $\vec{v}$.

3. *a.* Les particules élémentaires (électron, proton, neutron...) et également un grand nombre de noyaux atomiques possèdent un moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ caractéristique de chaque particule. Dans un champ magnétique $\vec{B}_0$, le moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ est soumis au couple $\vec{\Gamma} = \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}_0$ et évolue selon l'équation (1) :

$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} = \gamma'\,\vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}_0 \qquad (1)$$

   où γ' est une constante caractéristique de la particule, appelée *rapport gyromagnétique.* Donner l'unité de γ' en unités *fondamentales* SI. Justifier votre réponse.

   b. On suppose $\vec{B}_0$ uniforme et indépendant du temps. Montrer que $\vec{\mathcal{M}}$ précesse autour de la direction de $\vec{B}_0$ avec une vitesse angulaire ω_0' que l'on calculera.

   A.N. : Pour un proton $\gamma' = 2{,}79\ e/m_p$ et pour un électron $\gamma' = -e/m_e$. Calculer dans chaque cas ω_0' pour $B_0 = 1$ Tesla. Dans quels domaines électromagnétiques se situent les fréquences correspondantes ?

On considère une population de noyaux d'hydrogène (protons) dans la matière. $\vec{\mathcal{M}}$ désigne maintenant le moment magnétique par unité de volume de l'échantillon étudié. Ce moment magnétique est la somme des moments magnétiques individuels des protons.

On étudie le comportement de l'échantillon dans le champ magnétique $\vec{B}_0$ uniforme et indépendant du temps.

a. À l'équilibre, $\vec{\mathcal{M}}$ prend la valeur $\vec{\mathcal{M}}_0$ parallèle à $\vec{B}_0$. Quelle serait la valeur de $\vec{\mathcal{M}}_0$ en l'absence de champ magnétique ? On admettra par la suite que $\vec{\mathcal{M}}_0 \cdot \vec{B}_0 > 0$.

b. Le moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ évolue vers sa valeur $\vec{\mathcal{M}}_0$ d'équilibre selon une équation de type (1) modifiée dans laquelle il faut ajouter des termes dits de *relaxation* pour tenir compte des interactions des protons entre eux et avec leur environnement dans la matière considérée. Si on pose $\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathcal{M}}_{\parallel} + \vec{\mathcal{M}}_{\perp}$, les composantes $\vec{\mathcal{M}}_{\parallel}$ et $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}$ obéissent de la sorte aux équations :

$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}_{\parallel}}{dt} = (\vec{\mathcal{M}}_0 - \vec{\mathcal{M}}_{\parallel})/\mathrm{T}_1 \tag{2}$$

$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}_{\perp}}{dt} = \gamma' \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}_0 - \vec{\mathcal{M}}_{\perp}/\mathrm{T}_2 \tag{3}$$

où T_1 et T_2 sont des constantes caractéristiques (temps de relaxation). Utilisant les résultats antérieurs, décrire l'évolution des vecteurs $\vec{\mathcal{M}}_{\parallel}$ et $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}$ ainsi que celle du vecteur $\vec{\mathcal{M}}$. Justifier l'expression « temps de relaxation ». La relaxation transversale absorbe-t-elle de l'énergie ?

III. Résonance magnétique nucléaire

On reprend les conditions d'étude de la question II.4, mais on superpose au champ statique uniforme $\vec{B}_0$ un champ magnétique $\vec{B}_1$ perpendiculaire à $\vec{B}_0$, de norme constante, tournant autour de la direction de $\vec{B}_0$ à la vitesse angulaire constante ω dans le même sens que le mouvement de précession libre étudié en II.4.

. Comment pourrait-on produire un tel champ magnétique tournant ?

. On admettra que (3) demeure valable, $\vec{B}_0$ étant maintenant remplacé par $\vec{B}_0 + \vec{B}_1$.

On considère le *régime forcé* tel que $\vec{\mathcal{M}}_{\parallel}$ garde la valeur d'équilibre $\vec{\mathcal{M}}_0$ et que $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}$ tourne autour de $\vec{B}_0$ à la vitesse angulaire ω, son module restant constant, de même que l'angle $\varphi = (\vec{B}_1, \vec{\mathcal{M}}_{\perp})$.

a. En utilisant une représentation vectorielle simple, calculer la norme $\mathcal{M}_{\perp}$ de $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}$ en fonction de γ', $\mathcal{M}_0$, B_1, T_2, ω et ω'_0. On remarquera que $\dfrac{d\vec{\mathcal{M}}_{\perp}}{dt}$ joue le rôle d'une « vitesse » pour $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}$. Voyez-vous une analogie concernant la représentation utilisée ?

b. Calculer $\mathrm{tg}\,\varphi$ et $\sin\varphi$.

c. Pour quelle valeur de ω, y a-t-il résonance pour $\vec{\mathcal{M}}_{\perp}$? Ce résultat est-il prévisible *a priori* ? Quelle est alors la valeur de φ ? Quel est l'angle θ de $\vec{\mathcal{M}}$ avec $\vec{B}_0$?

d. En utilisant le résultat I.5, calculer la puissance volumique $\mathcal{P}(\omega)$ absorbée par l'échantillon en fonction de $\mathcal{M}_0$, γ', T_2, B_1, ω et ω'_0.

e. On suppose $\omega'_0\mathrm{T}_2 \gg 1$. Interpréter cette condition. Montrer que $\mathcal{P}(\omega)$ manifeste une résonance pour $\omega \approx \omega'_0$. Trouver la relation entre T_2 et la largeur $\Delta\omega$ telle que pour les valeurs de ω comprises entre $\omega'_0 - \Delta\omega$ et $\omega'_0 + \Delta\omega$, on ait $\mathcal{P}(\omega) \geqslant \mathcal{P}(\omega'_0)/2$.

Pouvez-vous expliquer la raison de cette absorption d'énergie ?

. En réalité, au lieu du champ tournant $\vec{B}_1$ précédent, on utilise le champ magnétique $\vec{B}_2$ produit par un solénoïde infiniment long d'axe Ox perpendiculaire à $\vec{B}_0$, comportant n_1 spires par mètre et parcouru par un courant sinusoïdal $i = \mathrm{I}_m \cos\omega t$.

a. Montrer que $\vec{B}_2$ peut être décomposé en deux champs $\vec{B}_1$ et $\vec{B}'_1$ tournant en sens inverses et dont on déterminera l'intensité en fonction de n_1, μ_0 et I_m.

b. Que peut-on dire des effets respectifs des deux champs $\vec{B}_1$ et $\vec{B}'_1$ lorsque ω est voisin de ω'_0 ?

c. L'échantillon est placé dans une bobine réceptrice (distincte de la bobine émettrice) d'axe Oy perpendiculaire à $\vec{B}_0$ et à Ox (fig. 2). Le champ magnétique détecté $\vec{B}'$ est proportionnel à $\mathcal{M}_\perp$, soit $\vec{B}' = K\mu_0\mathcal{M}_\perp$. Calculer la *f.é.m. e* induite dans la bobine réceptrice pour $\omega \approx \omega'_0$.

Cette bobine appartient à un circuit oscillant (fig. 3) accordé sur la pulsation ω'_0. Soit Q le facteur de qualité de ce circuit. Calculer l'amplitude de la tension u_c qui apparaît aux bornes du condensateur.

IV. Applications à la chimie organique

On a vu que l'action du champ de radiofréquence $\vec{B}_1$ sur un échantillon de matière placé dans le champ statique $\vec{B}_0$ se traduit par une puissance absorbée par l'échantillon, maximale pour $\omega \approx \omega'_0$ caractéristique du proton pour B_0 donné.

Dans le spectromètre RMN représenté (fig. 4), le champ magnétique $\vec{B}_0$ est créé par un électroaimant alimenté par un courant délivré par un générateur de balayage. Le champ de radiofréquence est obtenu en envoyant un courant de pulsation ω délivré par un oscillateur dans une bobine entourant l'échantillon (qui est en général liquide).

Le circuit de l'oscillateur délivre un signal de sortie proportionnel à la puissance fournie par l'oscillateur. Ce signal est transmis à un enregistreur. Dans les méthodes les plus couramment utilisées, la condition de résonance est recherchée en maintenant constante la pulsation ω délivrée par l'oscillateur (qui possède une grande stabilité) et en faisant varier B_0.

L'expérience montre que des protons équivalents dans la molécule étudiée donnent le même signal et que l'aire de celui-ci est proportionnelle au nombre total de noyaux qui ont subi cette résonance.

L'aire du signal est mesurée grâce à un intégrateur associé à l'enregistreur. Cette mesure se traduit par un palier dont la hauteur est proportionnelle à l'aire du pic (fig. 5 A et B).

1. En fait, le nuage électronique entourant le noyau produit un champ magnétique secondaire proportionnel à $\vec{B}_0$, soit $\alpha\vec{B}_0$. La constante α, appelée *constante d'écran*, généralement négative, dépend de l'environnement. Le noyau est soumis au champ magnétique effectif :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{induit} = \vec{B}_0(1 + \alpha).$$

Au cours du balayage du champ $\vec{B}_0$, les protons liés à des carbones différents de la chaîne carbonée n'entrent donc pas en résonance tous pour la même valeur du champ magnétique B_0.

a. Expliquer pourquoi l'effet d'écran pour les hydrogènes du groupe méthyle est plus important pour le monoiodométhane que pour le méthanol.

b. Les valeurs de B_0 nécessaires pour obtenir la résonance des protons sont déplacées en fonction de la position des protons dans la chaîne carbonée. Pour apprécier ce déplacement chimique, on ajoute au corps étudié un corps de référence qui est le tétraméthylsilane $(CH_3)_4$ Si (TMS), qui présente de nombreux avantages :

- ses 12 atomes d'hydrogène sont équivalents et donnent un signal suffisamment puissant pour justifier son emploi dans la proportion de 1/100 ;
- il est volatil et peut être facilement éliminé du mélange ;
- il est soluble dans tous les solvants organiques.

Application : Un composé organique ternaire contient, en masse, 18,2 % d'oxygène et 13,6 % d'hydrogène. Sa masse molaire est $M = 88$ g mol^{-1}. Quelle est sa formule brute ?

Les spectres RMN des deux isomères considérés sont représentés sur la figure 5 A et B. L'un d'eux réduit l'ion dichromate en milieu acide. Le composé obtenu rougit le réactif de Schiff et donne avec la DNPH un précipité jaune : donner les formules développées des deux isomères considérés en les justifiant par l'analyse des spectres RMN A et B (fig. 5).

À plus haute résolution, chaque raie du spectre RMN se décompose éventuellement en un groupement de raies plus fines appelé *multiplet*. Il y a ainsi $n + 1$ composantes dans un multiplet si le groupement en résonance est adjacent à un ou plusieurs atomes de carbone liés au total à n atomes d'hydrogène. Les intensités relatives de ces composantes varient comme les coefficients des termes du binôme de degré n.

En vous appuyant sur l'analyse du spectre RMN de l'éthanol (fig. 6), décrire et interpréter les spectres RMN des deux composés isomères obtenus par monochloration du propane (fig. 7 A et B).

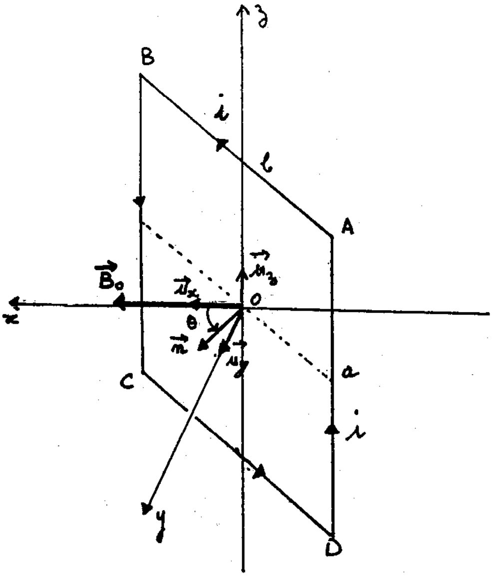


Figure 1

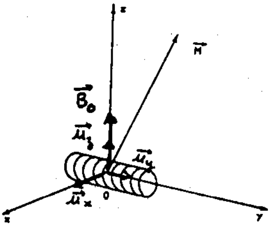


Figure 2. — Bobine réceptrice

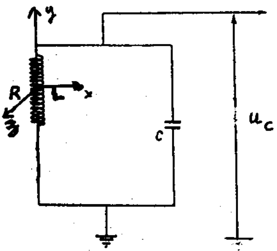
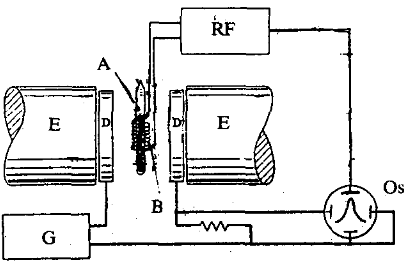
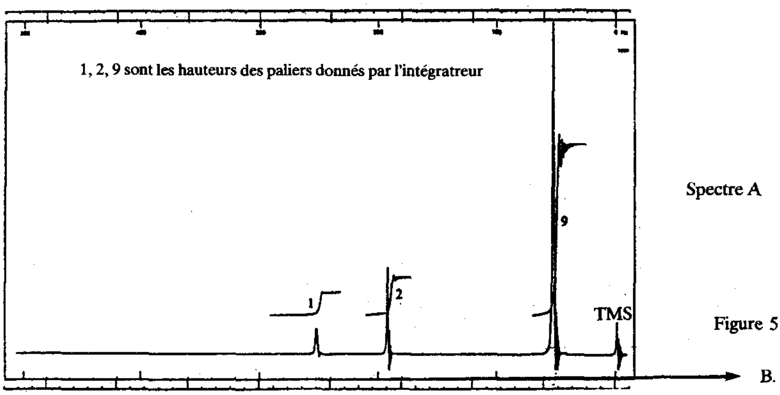


Figure 3



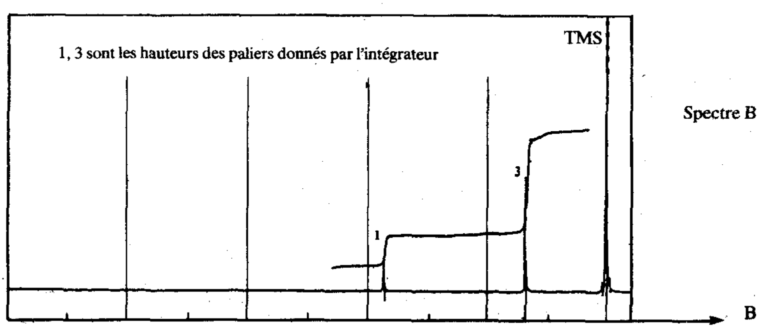
E : Électro-aimant.
D : Bobines de balayage.
G : Générateur de balayage.
RF : Oscillateur radiofréquence.
B : Bobine émettrice.
A : Échantillon.
Os : Oscilloscope ou enregistreur.

Figure 4. – Spectromètre RMN



Spectre A

Figure 5



Spectre B

C 34 J. 1617-D

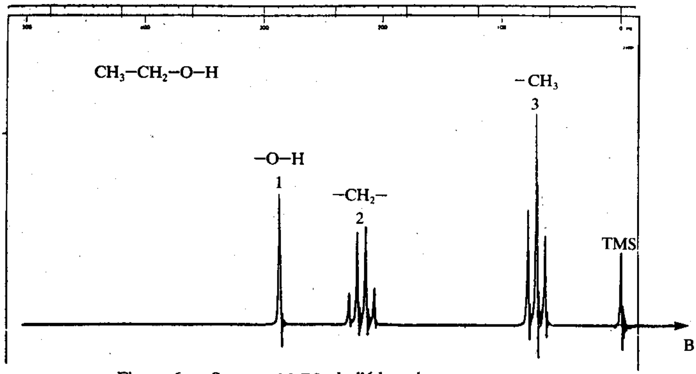
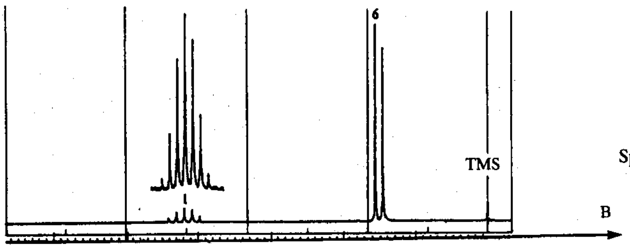


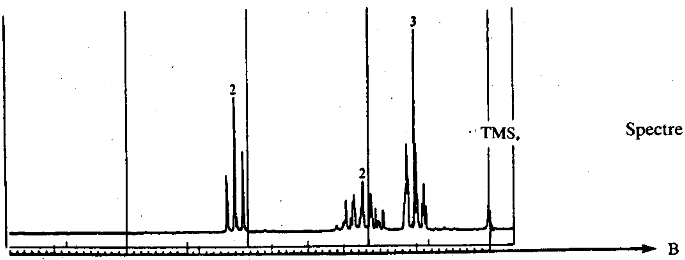
Figure 6. – Spectre RMN de l'éthanol



Spectre A

Figure 7

1 et 6 sont respectivement les aires des pics. Le signal 1 a été agrandi



Spectre B

2, 2 et 3 sont les aires des pics.