

CONCOURS EXTERNE
DE TECHNICIEN PRINCIPAL
DE POLICE TECHNIQUE ET SCIENTIFIQUE
DE LA POLICE NATIONALE

SESSION 2017

CHIMIE ANALYTIQUE

**Épreuve écrite de connaissance
se rapportant à la spécialité choisie**

Durée de l'épreuve : 3 heures – Coefficient : 2

Il vous appartient de vous assurer que le sujet en votre possession comporte la totalité des pages (8 pages).

Il vous est demandé de répondre avec clarté à chaque question, sur votre feuille de composition (coin gommé).

NB : pour l'exercice III (QCM), vous répondrez directement sur la feuille de l'énoncé.

Vous rendrez le sujet dans son intégralité avec votre feuille de composition

Les calculatrices sont autorisées

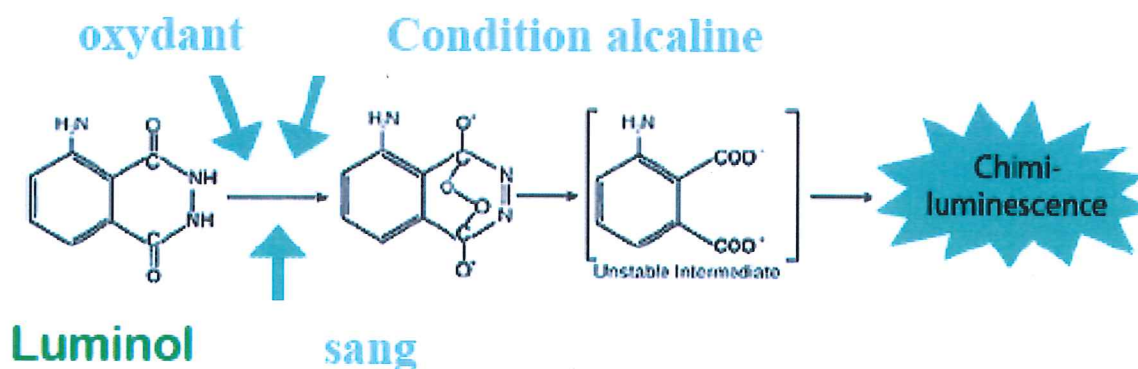
Le sujet est noté sur 40 points. La notation sera exprimée sur 20 points.

Sous peine d'annulation de leur épreuve, les candidats ne devront faire apparaître **aucun signe ou mention** pouvant permettre l'identification des copies, intercalaires et sujet.

Exercice I : L'utilisation du luminol sur les scènes de crime (15 points)

Le luminol est un réactif très utilisé dans le cadre d'investigations de scènes de crime. En effet, l'oxydation du luminol en milieu alcalin conduit à l'émission de photons dont la longueur d'onde est de 450 nm : on parle de chimiluminescence qui en l'occurrence est une réaction très lente (quelques mois) qui peut être accélérée en présence d'un métal de transition, en particulier le Fe(II) de l'hémoglobine sanguine. Cette réaction avec le sang fut observée pour la première fois par Albrecht en 1928 et ses propriétés sont toujours utilisées par la police technique et scientifique.

Équation 1: réaction de chimiluminescence



Le luminol (3-Aminophthalhydrazide - $C_8H_7N_3O_2$) a été synthétisé pour la première fois en 1902. On peut notamment l'obtenir en faisant réagir l'hydrazine N_2H_4 avec l'acide 3-nitrobenzène-1,2-dicarboxylique lors d'une réaction de condensation/déshydratation. Ceci conduisant au 3-nitrophthalhydrazide, il suffit alors de réduire le groupement nitro en ajoutant dans le milieu réactionnel de l'hydrosulfite de sodium (dithionite de sodium) $Na_2S_2O_4$ pour ainsi obtenir l'amine correspondante appelé luminol.

En l'an 2000, Jean-Marc Lefebvre-Despeaux, président de BLUESTAR, charge Loïc Blum, professeur de biochimie à l'Université Claude Bernard-Lyon et directeur du Laboratoire de Génie Enzymatique et Biomoléculaire (EMB2-UMR 5013 CNRS-UCBL) de chercher une nouvelle formule à base de luminol permettant de pallier les nombreux inconvénients des anciennes formules relevées lors des investigations policières. C'est ainsi que Blum découvrit une nouvelle formule (luminol + NaOH + H_2O_2 diluée), plus performante et plus pratique qui fut nommée BLUESTAR® FORENSIC.

Bluestar®

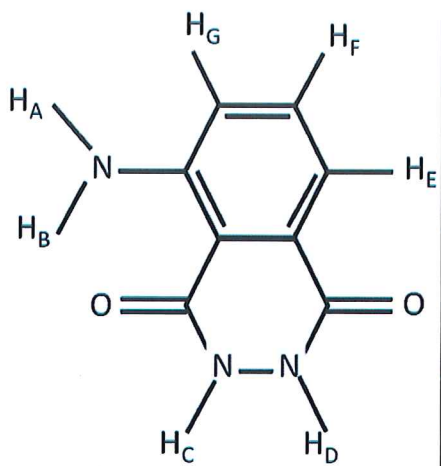


Luminol 16

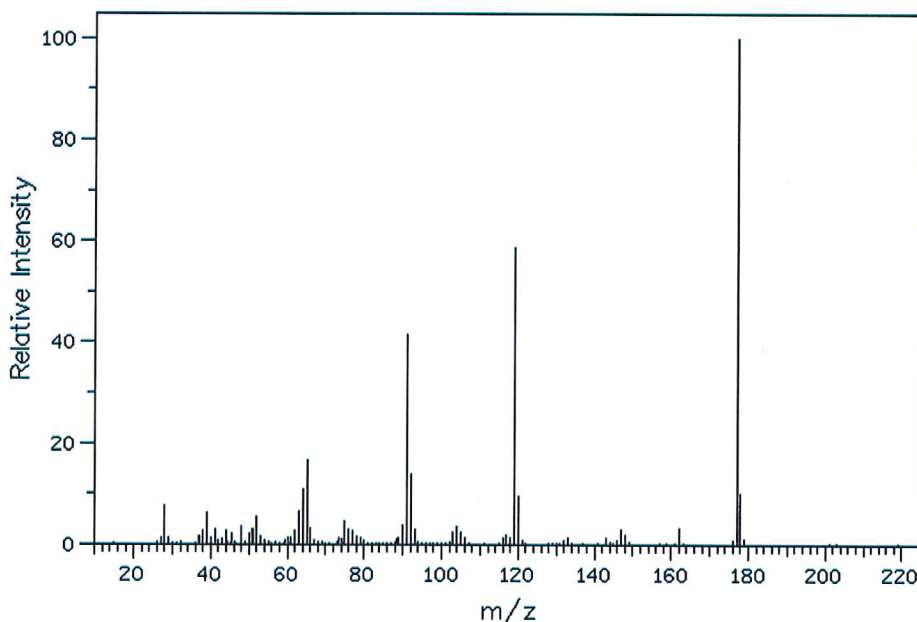
Partie 1 : synthèse et caractérisation du luminol

1. Écrire la formule topologique de l'acide 3-nitrobenzène-1,2-dicarboxylique.
2. Écrire le mécanisme réactionnel proposé dans le document pour la synthèse du 3-nitrophthalhydrazide. Vous ferez apparaître le mouvement des électrons.

- Des chercheurs ont synthétisé du luminol à partir de 1,0024g d'acide 3-nitrobenzène-1,2-dicarboxylique et de 2mL d'une solution aqueuse d'hydrazine à 8% (densité = 1). Ils ont ensuite ajouté 2,510 g d'hydrosulfite de sodium et ont obtenu un rendement de 35%. Après avoir identifié le réactif limitant, déterminer la masse de luminol synthétisé.
- Après avoir récupéré la poudre de luminol, ces mêmes chercheurs réalisent une analyse RMN du proton à 400MHz qui révèle la présence de 5 signaux. Reproduire alors le tableau suivant en le complétant.

	Signal ppm	Nombre de protons	Multiplicité	Protons associés
	11,2			
	7,490	1		F
	7,36			
	6,999	1		
	6,939	1		G

- Une seconde analyse type GC/MS est alors réalisée. Celle-ci révèle en isotherme la présence de deux pics mal résolus ; l'identification du premier pic *via* son spectre de masse confirme qu'il s'agit bien du luminol :



- Que signifie « GC » dans « GC/MS » ? Rappeler le principe de cette méthode séparative.
- Sur quel(s) paramètre(s) expérimental(aux) peut-on jouer pour améliorer la séparation des deux pics co-élus sans modifier la colonne ni le ratio de split ?

5c. Qu'est-ce qu'une injection en mode split ?

5d. Quels sont les éléments qui constituent un spectromètre de masse ?

5e. Reproduire le tableau suivant et le compléter :

Interprétation	m/z
Pic moléculaire	
	178
	91

5f. Quel autre type de détecteur aurions-nous pu utiliser ?

Partie 2 : la réaction de chimiluminescence

1. Quelle est l'énergie en eV transportée par un photon émis lors de la réaction de chimiluminescence du luminol ?
2. Quel est le rôle du Fe (II) dans cette précédente réaction ? Comment peut-on alors qualifier cette espèce chimique dans ce cas bien précis ?
3. Quel gaz se dégage durant la réaction de chimiluminescence ?
4. « Lorsque l'enquêteur utilise le bluestar®, des faux positifs peuvent l'induire en erreur notamment lorsque du cuivre est présent ». Commentez cette phrase puis expliquer simplement pourquoi le cuivre peut donner des « faux positifs ».

Données :

* M luminol = 177, 16 g/mol

* M hydrazine = 32, 0452 g/mol

* M acide 3 nitrobenzène 1,2-dicarboxylique = 211,13 g/mol

* M hydrosulfite de sodium = 174, 107 g/mol

* Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,0.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

* Energie cinétique acquise par un électron initialement au repos et accéléré par une différence de potentiel de 1 volt : $1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

* Constante de Planck : $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$

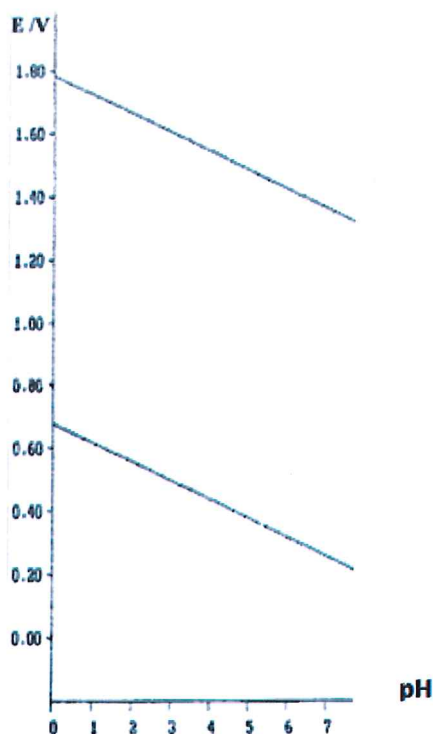
Exercice II : L'eau oxygénée (15 points)

Partie 1 : dosage volumétrique

1. Étude de la stabilité de l'eau oxygénée :

1a. Écrire les demi-équations électroniques relatives à chacun des 2 couples de l'eau oxygénée. Que peut-on dire de H_2O_2 ?

1b. Reproduire le diagramme E-pH de H_2O_2 suivant puis le compléter en indiquant les espèces présentes dans chaque domaine.



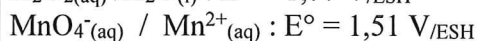
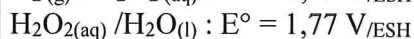
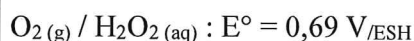
1c. Que peut-on conclure quant à la stabilité des solutions d'eau oxygénée ? Justifier votre réponse à l'aide d'une équation de réaction si nécessaire.

2. Par définition 1L d'une solution de H_2O_2 à 10 volume libère 10L de dioxygène à 0°C et 1 atm. La concentration molaire en H_2O_2 dans cette solution est alors de 0,893 M. Justifier par le calcul cette valeur.
3. On décide de procéder à l'étalonnage de la solution à 10 volumes précédente diluée 10 fois en la titrant par une solution de permanganate de potassium à 0,025M en milieu acide.
 - 3a. Écrire l'équation de la réaction entre l'eau oxygénée et le permanganate.
 - 3b. Comment repère-t-on pratiquement l'équivalence du dosage ?

- Calculer la concentration en mol/L de la solution d'eau oxygénée à 10 volumes sachant que le volume de solution dosée vaut $V = 10,0$ mL et que le volume de permanganate versé pour atteindre l'équivalence vaut $V_{eq} = 13,00$ mL. Conclusions.
- Ce dosage peut être suivi par potentiométrie. Quelles sont les électrodes à utiliser ?

Données :

Potentiels redox à 298K et pH = 0 :



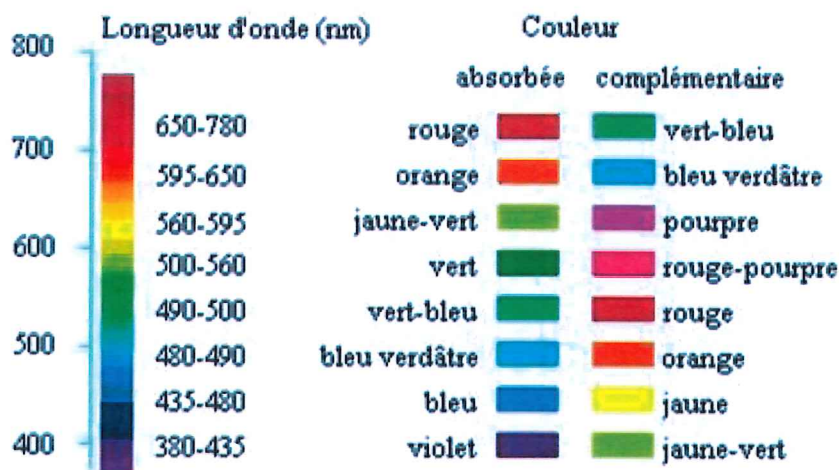
Dans la loi des gaz parfaits, la constante R vaut $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

1 atm = 101325 Pa

Partie 2 : dosage spectrophotométrique

La réaction de dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium est suivie par spectrophotométrie UV/visible, en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde 520 nm, en fonction du volume de permanganate de potassium versé.

- Définir mathématiquement l'absorbance en précisant le sens de chaque terme.
- Énoncer la loi de Beer Lambert. On précisera le nom de chacune des grandeurs et leur unité respective.
- Comment a été choisi la longueur d'onde de travail ?
- Établir le lien entre cette longueur d'onde et la couleur de la solution.



- Parmi ces deux lampes, laquelle choisiriez-vous pour réaliser ce dosage : une lampe deutérium ou une lampe à filament de tungstène ? Quel dispositif faudra-t-il ajouter ?

Exercice III : Questionnaire à choix multiples (10 points)
Cocher la ou les solutions possibles

1. On souhaite quantifier un analyte dans un échantillon de matrice parfaitement connue qui génère des interférences chimiques lors de l'analyse. Parmi les propositions suivantes, comment procéderiez-vous ?

- ☐ Étalonnage externe en matrice aqueuse
☐ Étalonnage interne
☐ Méthode des ajouts dosés
☐ Étalonnage externe avec reproduction de la matrice

2. Lors d'un étalonnage interne en chromatographie en phase gazeuse, l'étalon choisi doit :

- ☐ Avoir des propriétés physico-chimiques proches de celle de l'analyte
☐ Être présent dans l'échantillon de départ
☐ Être thermolabile

3. Pour prouver qualitativement la présence d'un halogénure en solution on ajoute :

- ☐ De la soude
☐ De l'oxalate de sodium
☐ Du nitrate d'argent
☐ Du picrate de sodium

4. La tyrosine comporte une fonction :

- ☐ Aldéhyde
☐ Acide
☐ Amide
☐ Amine
☐ Cétone



5. Si on dose par de la soude un diacide dont les pK_{a1} et pK_{a2} valent 7,2 et 12 respectivement, combien de saut de pH va-t-on observer ?

- ☐ 0
☐ 1
☐ 2
☐ 3

6. On suit à 25°C un dosage en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode de référence de type ECS. On lit initialement une valeur de 0,4 V. Que vaut cette valeur par rapport à l'électrode normale à hydrogène sachant que $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,27\text{V}/\text{ENH}$ et que la concentration en ions chlorure est de 3M ?
- ☐ 0,64 V ☐ 0,67 V
☐ 0,16 V ☐ 0,13 V
7. En chromatographie liquide de partage avec une colonne de type C18 :
- ☐ La phase stationnaire est apolaire
☐ La phase stationnaire est polaire
☐ La phase stationnaire est ionique
☐ La phase stationnaire est chirale
8. En chromatographie en phase gazeuse, l'utilisation du mode headspace fait appel à la loi :
- ☐ De Beer Lambert ☐ De Henry
☐ De Nernst ☐ De Kepler
9. La limite de détection est :
- ☐ Fonction de l'analyte considéré et de la méthode analytique utilisée
☐ Vaut classiquement 3 fois le rapport S/N
☐ Vaut classiquement 10 fois le rapport S/N
☐ Donne la plus petite valeur de concentration mesurable
☐ Une valeur en dessous de laquelle on ne peut pas affirmer que l'analyte est présent dans l'échantillon
☐ Une valeur en dessous de laquelle on ne peut pas affirmer que l'analyte est absent de l'échantillon
10. Parmi les composés suivants, lequel (lesquels) fait (font) apparaître au moins un élément stéréogène
- ☐ 2-bromopropane
☐ 3-méthylbut-1-ène
☐ 3-méthylbutane
☐ 3-méthylpent-2-ène
☐ 2,3-dibromobutane