CONCOURS INTERNE

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 (6 pages).

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

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 <u>aucun signe</u> <u>ou mention</u> pouvant permettre l'identification des copies et intercalaires.

I – Étude d'un dossier technique (28 points)

Les faits:

Un départ d'incendie est signalé dans un appartement du quartier des Minguettes, à Vénissieux, dans la banlieue lyonnaise.

Les pompiers, arrivés très tôt sur les lieux, maîtrisent rapidement le feu.

L'occupant de l'appartement où s'est déclenché l'incendie, connu des services de police pour trafic de stupéfiants, est retrouvé mort sur le sol de sa chambre.

L'examen du corps partiellement calciné, effectué par les premiers intervenants, ne révèle aucune lésion suspecte apparente.

Le personnel de la section incendies-explosions de l'Institut National de Police Scientifique (INPS) de Lyon intervient, sur réquisition de l'OPJ en charge de l'enquête, afin de tenter de déterminer l'origine et la cause de l'incendie.

Leurs constatations permettent de déterminer plusieurs zones de départ de feu dans la chambre.

Trois prélèvements de débris divers sont alors effectués aux endroits les plus dégradés (literie, morceaux de revêtement de sol à l'entrée de la chambre, restes de vêtements et débris sur et sous le corps de la victime) et sont mis sous scellé pour analyse ultérieure au laboratoire.

La victime est ensuite emmenée à l'Institut Médico Légal (IML) pour y être autopsiée et subir un prélèvement sanguin en vue de faire des analyses toxicologiques.

Les résultats de l'autopsie :

L'autopsie révèle l'absence de suies dans les bronches de la victime.

Des traces pouvant s'apparenter à des traces de strangulation sont relevées sur son cou.

Mission confiée au laboratoire de Lyon de l'INPS:

- analyse des prélèvements de débris calcinés ;
- recherche d'alcool et de stupéfiants dans le sang de la victime.

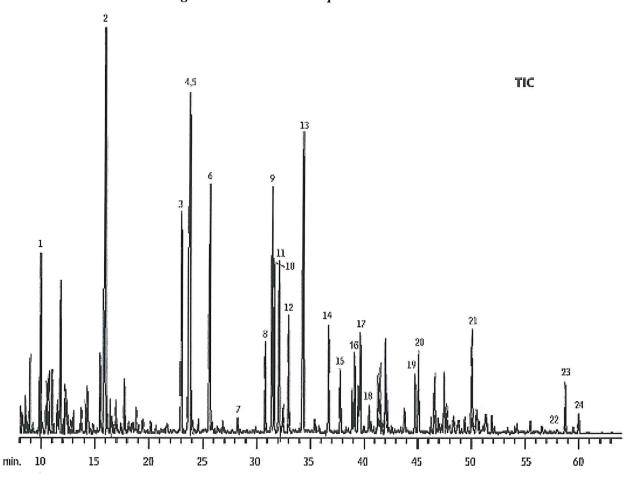
PARTIE A: INCENDIES - EXPLOSIONS

L'analyse rapide des débris calcinés en GC-FID révèle la présence d'essence pour automobile dans les trois prélèvements.

- 1/ De quoi est composée une essence pour automobile ? Par quel procédé chimique de séparation est-elle obtenue à partir du pétrole ?
- 2/ Quelles sont les autres techniques de séparation utilisées en chimie analytique ? (en citer au moins 2)
- 3/ Que signifie « CPG-SM » ? Donner le principe de cette technique et le schéma de l'appareillage. En quoi est-elle adaptée à l'analyse des débris calcinés ?

4/ Le mode de préparation des échantillons est l'espace de tête statique. Décrire cette technique et donner ses limites.

Chromatogramme d'une essence pour automobile en GC-FID



Colonne

Volume de l'injection

Température de l'injecteur

Températures du four

Détecteur

Mode

Température de la source

Plage de masse balayée

Trage at masse caraje

Gamme de masse

Rtx[®]-1, 60 m, 0,25 mm ID, 1,00 μm

1,0 µL split (split ratio 200:1)

250 °C

50 °C (1 min) jusque 190 °C avec 2 °C/min

MS

Scan

280 °C

1 scan/sec

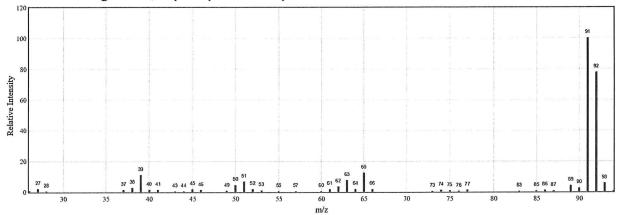
45-300 m/z

5/ Que signifient les termes : Rtx $^{\text{\tiny{\$}}}$ -1, 60 m, 0,25 mm ID, 1,00 μ m ?

6/ Comment s'établit l'ordre d'élution des composés sur le chromatogramme ci-dessus ?

7/ Sur quels paramètres peut-on jouer pour améliorer la séparation des pics en CPG?

Sur le chromatogramme, le pic 2 possède le spectre de masse suivant :



La recherche en bibliothèque indique qu'il s'agit de toluène.

8/ Quel est le temps de rétention du toluène sur le chromatogramme de l'essence pour automobile ? Donner la formule développée de la molécule de toluène.

9/ Comment peut-on préparer du toluène à partir de benzène ? Donner l'équation chimique de la réaction.

10/ Identifier le pic de base, le pic moléculaire sur le spectre de masse du toluène. A quelle espèce peut correspondre le pic de base ? Justifier la présence du pic à m/z=93.

Un des pictogrammes figurant sur les fiches de données de sécurité de l'essence pour automobile est :

Point éclair de l'essence pour automobile = -43°C Limites d'inflammabilité (%) = 1,4-7,6

11/ Que signifie ce pictogramme ? Quels sont les risques liés aux caractéristiques physicochimiques mentionnées ci-dessus ?

12/ A ce stade des recherches, quelle hypothèse peut formuler l'enquêteur quand aux circonstances du décès ?

PARTIE B: TOXICOLOGIE

Les analyses toxicologiques montrent l'absence de monoxyde de carbone et d'acide cyanhydrique dans le sang de la victime.

13/ Donner la formule semi-developpée et le schéma de Lewis des molécules de monoxyde de carbone et d'acide cyanhydrique.

14/ Expliquer d'où provient le monoxyde de carbone dans un incendie?

15/ Qu'est-ce que l'intoxication oxycarbonée ? Écrire les réactions du mécanisme d'action du monoxyde de carbone dans le sang (on prendra Hb pour l'hémoglobine).

Les analyses toxicologiques révèlent par ailleurs la présence de méthamphétamine, ou N,α -diméthylphénétylamine, dans le sang de la victime.

16/ La molécule possède deux énantiomères R et S. Expliquer pourquoi. Comment s'appelle un mélange contenant les deux énantiomères en proportions égales ?

La méthode d'analyse utilisée pour identifier la méthamphétamine est la CPG-MS.

L'échantillon est préparé de la façon suivante : extraction liquide - liquide à l'acétate d'éthyle en milieu alcalin, puis dérivatisation par le TFAA (anhydride trifluoroacétique).

17/ Expliquer le principe et les différentes étapes d'une extraction liquide-liquide. Quelle autre technique d'extraction pourrait-on envisager ?

18/ A quoi sert l'étape de dérivatisation ? Donner la formule développée du TFAA.

L'enquête de voisinage révèle que la veille de sa mort, la victime a eu une violente dispute avec un homme connu également des services de police dans le cadre de trafic de stupéfiants.

Une perquisition au domicile du suspect est réalisée 6 heures après les faits. Des vêtements trouvés dans le bac à linge sale sont prélevés. Une poudre inconnue découverte sur le suspect est également prélevée.

Les deux prélèvements sont mis sous scellé et acheminés au laboratoire.

L'analyse des vêtements en CPG-SM révèle la présence en traces infimes d'essence pour automobile. Une méthode de concentration par HS-SPME est utilisée.

19/ Expliquer ce qu'est la méthode HS-SPME?

La poudre inconnue est identifiée en IRTF et en CPG-SM comme étant de l'éphédrine, ou (1R,2S)-2-méthylamino-1-phénylpropane-1-ol.

L'éphédrine est utilisée comme précurseur de la S-méthamphétamine, selon la synthèse suivante :

20/ En chimie organique, quel est le nom donné au mécanisme réactionnel qui transforme A en B ? Lors de cette étape un autre produit réactionnel est formé, lequel ?

Le mode d'analyse utilisé en IRTF est l'ATR.

- 21/ Que signifie le sigle ATR ? Décrire le principe de l'ATR.
- 22/ Quelle autre mode d'analyse peut-on utiliser pour analyser une poudre en IR ?

II – Chimie au laboratoire (12 points)

Au laboratoire de chimie, une bouteille porte comme seules indications les inscriptions suivantes :

Solution d'acide sulfurique H_2SO_4 ; 900 mL Pourcentage massique en acide : 96 %; ρ_{sol} = 1,83 g.mL⁻¹; M_{H2SO4} = 98,08

- 1/ Que veulent dire les inscriptions : « $\rho_{sol} = 1,83 \text{ g.mL}^{-1}$; $M_{H2SO4} = 98,08 \text{ unité SI}$ »?
- 2/ Quel est l'unité de M_{H2SO4}. Calculer ρ_{sol} en g.L⁻¹.
- 3/ Vérifier que la masse d'acide sulfurique pur contenu dans la bouteille d'acide sulfurique vaut $m_{H2SO4}=1,6.10^3\,\mathrm{g}$.
- 4/ Quelle est la concentration massique C_m de la solution ?
- 5/ Quelle est la concentration molaire Co de la solution ?
- 6/ Pour préparer $V_1=1,0$ L d'une solution, on utilise un volume $V_0=20$ mL de l'acide sulfurique contenu dans la bouteille. Comment appelle-t-on cette technique et en quoi consiste-t-elle ?
- 7/ Quelle est la grandeur qui se converse au cours de cette opération ?
- 8/ Quelle est la concentration molaire C1 de la solution d'acide sulfurique ainsi réalisée ?

On désire maintenant préparer un volume $V_2=500~\text{mL}$ d'une solution aqueuse S_2 de sulfate de sodium Na_2SO_4 (s) de concentration molaire $C_2=0,200~\text{mol.L}^{-1}$.

- 9/ Calculer la masse molaire M de l'espèce chimique constituée par Na₂SO₄ (s).
- 10/ Déterminer la masse m de soluté à peser pour réaliser cette solution.
- 11/ Comme appelle-t-on cette technique?

Données:

Masses molaires atomiques : $M(Na) = 23 \text{ g.mol}^{-1} M(S) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$