



**RAPPEL IMPORTANT :**

L'UTILISATION D'UN TÉLÉPHONE PORTABLE

ET/OU

DE TOUT OBJET CONNECTÉ

EST STRICTEMENT INTERDITE DURANT L'ENSEMBLE DES ÉPREUVES  
DU CONCOURS EXTERNE DE TECHNICIEN PRINCIPAL  
DE POLICE TECHNIQUE ET SCIENTIFIQUE  
DE LA POLICE NATIONALE  
SESSION 2024

VEUILLEZ LES ÉTEINDRE IMMÉDIATEMENT ! MERCI



LE NON-RESPECT DE CETTE CONSIGNE

EST SUSCEPTIBLE D'ENTRAÎNER

VOTRE EXCLUSION DE CE CONCOURS SUR DÉCISION

DU JURY NATIONAL

**CONCOURS EXTERNE**  
**DE TECHNICIEN PRINCIPAL**  
**DE POLICE TECHNIQUE ET SCIENTIFIQUE**  
**DE LA POLICE NATIONALE**  
**SESSION 2024**  
**CHIMIE ANALYTIQUE**

Épreuve écrite de connaissances  
se rapportant à la spécialité choisie

**Durée de l'épreuve : 3 heures - Coefficient : 2 – Note inférieure à 5/20 éliminatoire**

**AVERTISSEMENT :**

Vous devez vous conformer aux consignes qui vous ont été données par le responsable de salle pour cette épreuve.

1. Vous devez obligatoirement et uniquement utiliser **un stylo bille à encre foncée (NOIRE ou BLEUE)**, et conserver la même couleur durant toute l'épreuve.

**Il est strictement interdit d'utiliser dans votre copie :**

- tout liquide correcteur ou effaceur ;
- un stylo à friction ;
- un stylo d'une autre couleur (rouge, vert, etc...) ;
- un stylo plume ;
- un crayon à papier ;
- un surligneur.

2. Vous êtes autorisé à utiliser comme matériel une **calculatrice non alphanumérique, non programmable**, ainsi qu'une **règle graduée**.
3. Cette épreuve comporte 35 questions auxquelles il vous appartient de répondre avec clarté sur la copie qui vous a été distribuée en même temps que ce sujet.
4. Il vous appartient de vous assurer que le sujet en votre possession comporte la totalité des pages (10 pages).

**Le sujet est noté sur 40 points. La notation sera exprimée sur 20 points.  
1 point évaluera la qualité rédactionnelle, la présentation et l'orthographe.**

Vous ne devez faire apparaître aucun signe distinctif dans votre copie, **ni votre nom et prénom ou un nom et prénom fictif, ni une signature ou un paraphe, ni le nom d'un commissariat ou ville, ni de sigles, ni de modèles de véhicule, ainsi que des immatriculations, à l'exception de ceux contenus dans le sujet.**

**LE NON-RESPECT DE CES RÈGLES EST SUSCEPTIBLE D'ENTRAÎNER  
L'ANNULATION DE LA COPIE PAR LE JURY NATIONAL.**

## I. Analyse d'explosifs (16 points)

**Les laboratoires de Police Scientifique peuvent être amenés à rechercher et identifier des substances explosives dans des scellés réalisés post-explosion.**

### A. Le TATP :

Découvert à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle par un chimiste allemand, le TATP (figure 1), est un explosif artisanal obtenu en mélangeant, dans des proportions précises, de l'acétone, de l'eau oxygénée et un acide (sulfurique, chlorhydrique ou nitrique).

Il se présente sous forme de cristaux blancs se sublimant facilement.

Cet explosif, sous forme trimère, est puissant et très instable.

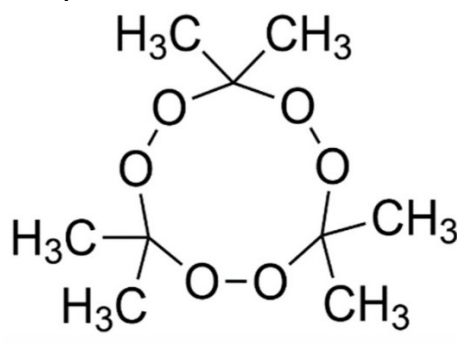
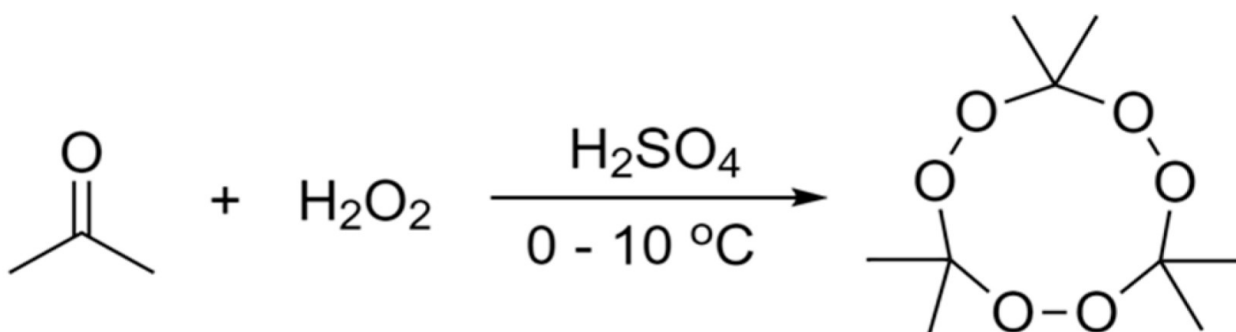


Figure 1

1. Quelle est la fonction chimique présente dans cette molécule ?
2. Lors de la synthèse, l'acide joue le rôle de catalyseur. Donnez la définition de ce terme.
3. La réaction de synthèse - dont le bilan est fourni ci-dessous - est une réaction exothermique.



- a. Rappelez la signification de ce terme, la grandeur thermodynamique qui y est associée ainsi que son signe.
- b. Justifiez pourquoi cette synthèse doit être menée à basse température.
- c. Proposez un mécanisme réactionnel pour la synthèse du TATP à partir de la propanone, de l'eau oxygénée, en catalyse acide.

4. Le système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (abrégé « système général harmonisé », **SGH**) est un système international d'étiquetage des matières dangereuses.

Quel pictogramme (parmi les quatre proposés) caractérise le danger présenté par le TATP ?



A : SGH 2



B : SGH 1



C : SGH 8



D : SGH 4

5. 1 L d'eau oxygénée à x volumes est susceptible de dégager x litres de O<sub>2</sub> gaz, mesurée dans les conditions normales de température et de pression (1 bar, 0°C), par dismutation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en eau et dioxygène.

a. Définissez la réaction de dismutation.

- b. Pour cette synthèse, il faut utiliser de l'eau oxygénée à 33%. Lors d'une perquisition, on retrouve des bidons plastiques d'acétone et sur un flacon en verre on peut lire : 130 volumes. Est-ce que cette eau oxygénée a pu servir à la préparation du TATP ?

*Données* : densité de la solution : 1,13 ; volume molaire :  $V_m = 22,4$  L/mol

6. Le TATP peut être recherché par SPME / GC-MS.

SPME : Solid Phase Micro Extraction / Micro Extraction sur Phase Solide

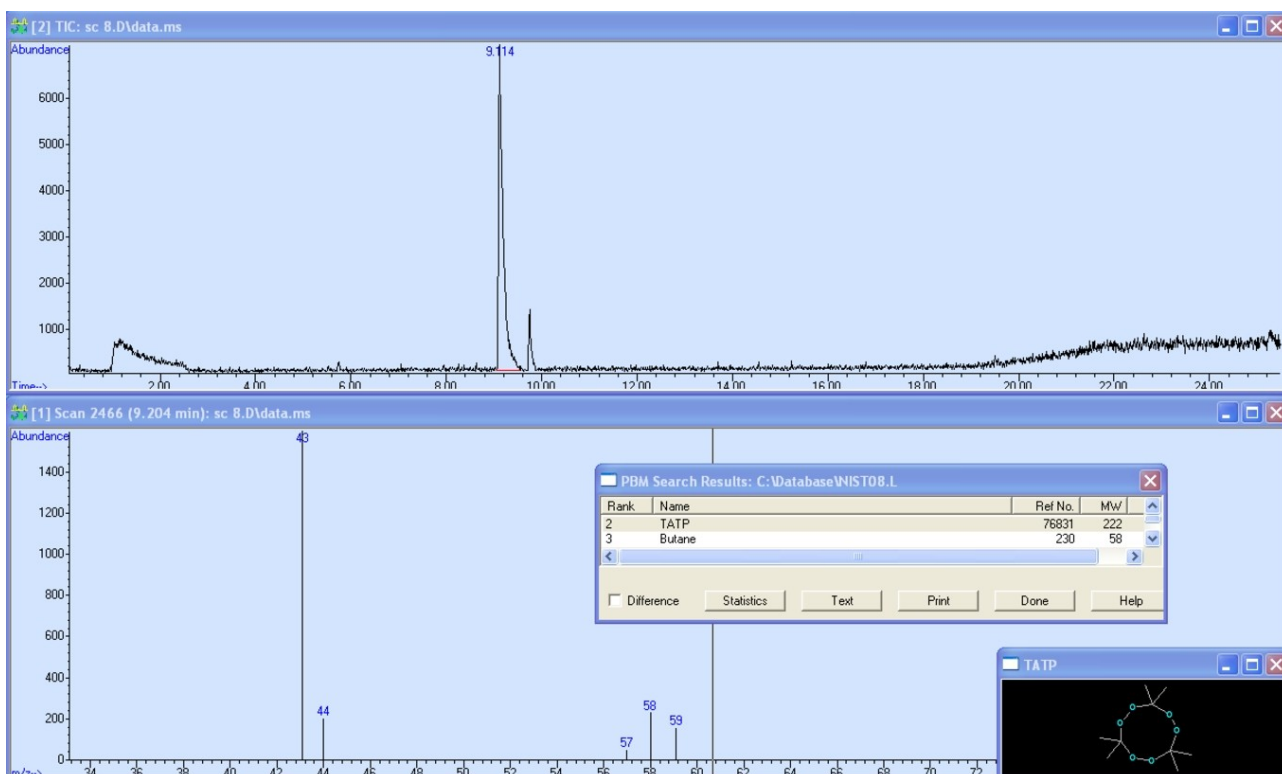
a. Expliquez brièvement le principe d'une extraction par fibre SPME.

b. Rappelez en quelques lignes le principe de la méthode GC-MS.

7. En chromatographie, qu'appelle-t-on le volume mort ? Comment le calcule-t-on ?

8. L'analyse du scellé 8 par GC-MS permet d'identifier le TATP (temps de rétention = 9,114 min) et le butane.

La méthode d'analyse utilise le mode TIC. Que signifie ce terme ?



9. Quelle est la masse molaire du TATP ?

Données (g/mol) : M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16

10. Sur un spectre de masse sont reportés en indice, les rapports m/z des ions détectés.

a. Quelle unité de masse est utilisée en spectrométrie de masse ?

b. Les deux pics principaux du spectre de masse du TATP correspondent aux rapports m/z = 43 et m/z = 58.

Le pic m/z = 43 est défini comme étant le pic de base.

Qu'appelle-t-on pic de base ? Quelle propriété possède-t-il ?

## **B. Les compositions à base de sels oxydants :**

Des produits chimiques sont détournés de leur utilisation habituelle et employés à des fins terroristes dans des compositions dites artisanales. Elles peuvent être obtenues en mélangeant un oxydant avec un réducteur.

On utilise, par exemple, des sels de nitrate, de perchlorate ou de chlorate, des oxydes métalliques pour les oxydants et l'aluminium, le fioul, le soufre, le charbon de bois ou des sucres pour les réducteurs.

L'analyse des résidus d'explosifs anioniques et cationiques peut être réalisée par électrophorèse capillaire.

11. Décrivez le principe de la méthode. Qu'appelle-t-on flux électroosmotique et mobilité électrophorétique ?

12. Citez une méthode de détection des ions en fin d'analyse.

13. Les anions recherchés sont : bromure, chlorure, sulfate, nitrite, nitrate, perchlorate, thiocyanate, chlorate.

Quelles sont les formules des ions nitrite et nitrate ?

14. Les cations recherchés sont : Ammonium, Potassium, Sodium, Calcium, Magnésium, Lithium, Aluminium.

Le lithium (Li ; Z = 3), le sodium (Na ; Z = 11) et le potassium (K ; Z = 19) sont situés dans la même colonne (même groupe) de la classification périodique des éléments (tableau de Mendeleïev).

De quel groupe s'agit-il ? De quelle famille font-ils partie ?

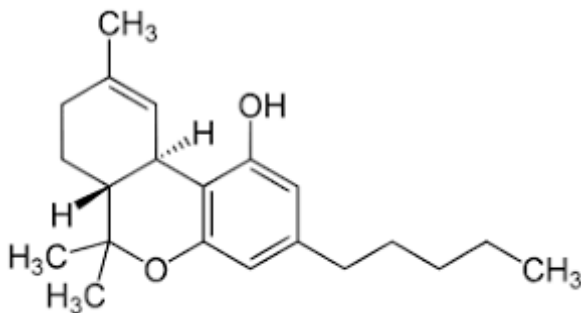
15. Quelle autre technique permettrait l'étude de ces explosifs ?

## II. Analyse de traces de stupéfiants sur les billets de banque : (6,5 points)

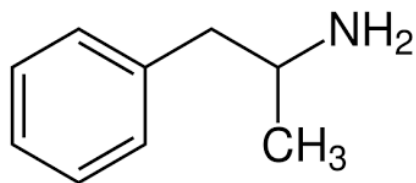
**Les laboratoires de Police Scientifique peuvent procéder à la recherche de traces de produits stupéfiants sur les billets de banque. Ces analyses permettent de caractériser un contact direct ou indirect de produits stupéfiants avec le billet étudié.**

**Parmi les molécules recherchées, on peut citer :**

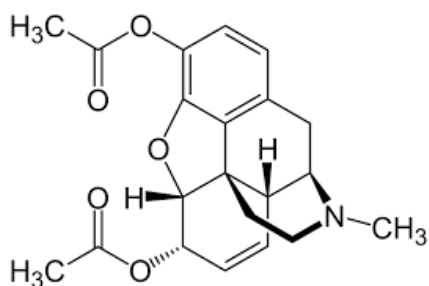
-  $\Delta$ -9-tétrahydrocannabinol (THC), constituant psychoactif majeur du cannabis :



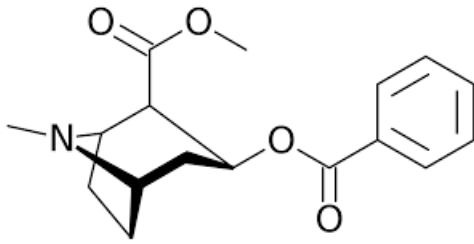
- Amphétamine :



- Héroïne ou diacétylmorphine :



- Cocaïne :



Un prélèvement par frottis du billet est extrait, évaporé à sec, puis analysé par GC-MS après avoir été repris par une solution contenant un étalon interne (diphénhydramine).

La concentration de l'étalon interne est de 1 µg/mL (environ 445 ng/mL) en diphénhydramine (sous forme chlorhydrate).

16. Deux autres méthodes de quantification peuvent être utilisées : méthode de l'étalonnage externe et méthode par normalisation interne. Expliquez en quatre-cinq lignes les différences avec la méthode de l'étalonnage interne.
17. Qu'est-ce qu'un carbone asymétrique ? Combien l'amphétamine possède-t-elle de carbone(s) asymétrique(s) ?
18. L'héroïne (diacéthymorphine) est un composé semi-synthétique obtenu par acétylation de la morphine. Cette réaction consiste à introduire des groupements fonctionnels acétyles dans un composé organique.  
Quel réactif (agent d'acétylation) peut-être utilisé pour réaliser une telle réaction ?

L'acquisition est faite en mode SCAN. Une recherche spécifique des ions caractéristiques des stupéfiants recherchés et de l'étalon interne (diphénhydramine), au temps de rétention des composés est effectuée.

Un dosage est effectué uniquement pour la cocaïne en utilisant une méthode d'étalonnage interne.

L'injection des échantillons à analyser par GC-MS s'accompagne de l'injection d'une solution en limite de détection (LD).

19. Qu'appelle-t-on limite de détection ? Comment la définit-on ?

Exemple de dosage de cocaïne sur des billets de banque :

La limite de détection pour la cocaïne est de 20 ng/mL.

Un seuil critique de 50 ng par billet a été retenu :

- lorsque la valeur obtenue est supérieure ou égale à 50 ng/billet : on conclut à une présence de cocaïne, le résultat est positif.
- lorsque la valeur obtenue est inférieure à 50 ng/billet : on considère la possibilité d'une contamination liée à la circulation des billets de banque, le résultat est négatif.

Une courbe d'étalonnage est préparée avec cinq niveaux de concentration en cocaïne, des témoins d'étalonnage préparés permettent la validation de l'étalonnage.

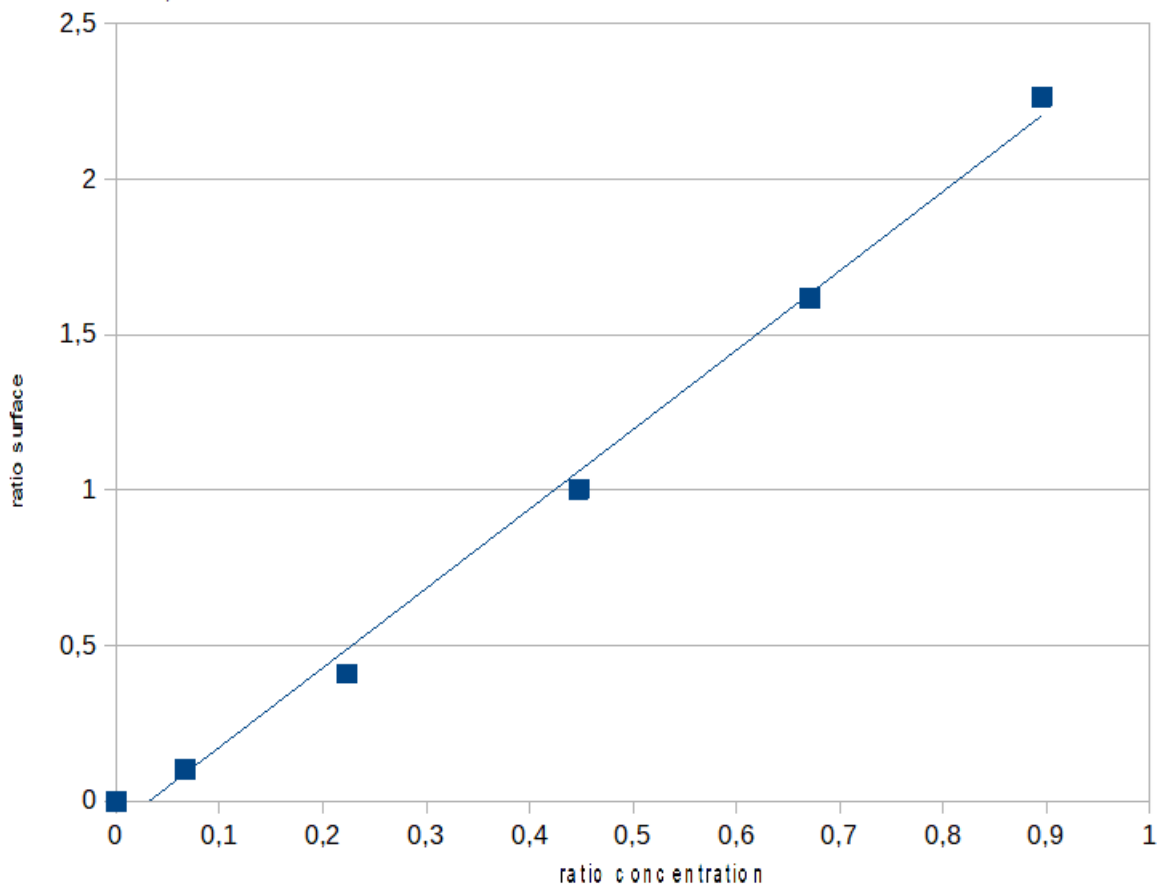
L'étalonnage est réalisé en utilisant l'ion 165 pour la diphénhydramine et 182 pour la cocaïne.

Niveau de concentration	1	2	3	4	5
Concentration en ng/mL	30	100	200	300	400
Volume cocaïne à 1 µg/mL en µl	30	100	200	300	400
Vol Solvant en µl	520	450	350	250	150
Volume EI à 1 µg/mL en µl	450	450	450	450	450

On obtient la courbe d'étalonnage suivante :

$$f(x) = 2,554 x - 0,081$$

$$R^2 = 0,995$$



20. Les premières colonnes du tableau suivant indiquent les surfaces obtenues pour la paire d'ions 165/182 lors de l'analyse de quatre billets de banque. Sachant que la concentration de l'étalon interne est de 446,9 ng/mL, reproduisez sur votre copie et complétez le tableau suivant :

N° billet	Surface (EI) 165	Surface coc 182	Ratio 182/165	(y-ordonnée)/pente	Ratio concentration	C coc (ng)
A	297 914	7 325				
B	/	/				
C	315 985	319 215				
D	321 356	12 085				

21. Concluez quant à la présence de cocaïne sur chacun des quatre billets.

### III. La salinité de l'eau de mer : (10,5 points)

#### Données

Constantes de solubilité à 298 K



La définition de la salinité établie en 1902 est la suivante :

La **salinité** est la masse en grammes de substances solides contenues dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonates ayant été transformés en oxyde, les bromures et iodure ayant été remplacés par leur équivalent en chlorure, les matières organiques ayant été oxydées.

La salinité 1902, symbole  $S$ , était exprimée en g/kg d'eau de mer ou ‰. La détermination directe de la salinité est une opération trop délicate et trop lente pour pouvoir être utilisée dans des mesures de routine. Dans la pratique océanographique, la salinité a été déduite, jusqu'en 1961, de la **chlorinité** puis progressivement à partir de cette date, elle a été déduite des mesures de conductivité électrique.

La **chlorinité** est la masse en grammes des halogènes contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les ions bromure et iodure étant remplacés par leur équivalent en ions chlorures.

Actuellement, on utilise la relation suivante entre salinité (symbole  $S$ ) et chlorinité (symbole  $Cl$ ) :

$$S \text{ ‰} = 0,030 + 1,8050 \cdot Cl \text{ ‰}$$

On détermine la chlorinité de l'eau de mer par la méthode de Mohr.

Le titrage des ions chlorure se fait par précipitation avec les ions argent (I) en présence d'ions chromate. L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent.

Tous les ions halogénure présents dans l'eau de mer réagissent de la même façon. On mesure bien par cette méthode la chlorinité. L'étude sera faite en ne considérant que l'ion chlorure.

### Manipulation :

On dispose de 100 mL d'eau de mer (solution  $S_0$ ) de concentration  $C_o$  en ions chlorure. Compte tenu de la forte teneur en ions chlorure dans l'eau de mer, cette solution est diluée dix fois, on obtient la solution  $S_1$ . On appellera  $C_1$  la concentration en ions chlorure dans cette solution.

On prélève  $V_{1-} = 5,0$  mL de la solution  $S_1$ , on les place dans un bécher et on y ajoute 0,50 mL de solution de chromate de potassium de concentration  $C = 0,050$  mol.L<sup>-1</sup>. On appelle  $S_2$ , la solution ainsi obtenue d'un volume de 5,5 mL.

On ajoute alors, à la burette, une solution de nitrate d'argent de concentration  $C_{Ag} = 0,025$  mol.L<sup>-1</sup>. Le précipité rouge brique de chromate d'argent apparaît pour un volume versé  $V_{AgE} = 11,0$  mL de nitrate d'argent.

22. Écrivez l'équation de la réaction de titrage ; écrivez l'équation de la réaction se produisant à l'équivalence et permettant de repérer l'équivalence.
23. Quelle est la concentration des ions chlorure dans la solution  $S_1$  ? dans la solution  $S_0$  ? En déduire la chlorinité puis la salinité de l'échantillon d'eau de mer (on considérera pour simplifier que l'eau de mer a une densité de 1,00).
24. Montrez que le précipité de chlorure d'argent apparaît dès l'ajout de la première goutte de la solution de nitrate d'argent dans le bécher. On peut considérer que le volume d'une goutte est égal à  $V_{gutte} = 5,0 \cdot 10^{-2}$  mL.
25. Déterminez la concentration en ions argent (I) dans le bécher lorsque le précipité rouge brique apparaît ; en déduire celle des ions chlorure à cet instant. Le dosage est-il quantitatif ? (une réponse justifiée est attendue).
26. Pourquoi ce dosage ne peut-il être effectué en milieu acide ou en milieu basique ?
27. Le titrage précédent est maintenant réalisé par conductimétrie. Quelle est la grandeur physique mesurée ? Rappelez les différentes façons d'obtenir des courbes formées de segments de droites.
28. On donne les conductivités molaires limites ioniques suivantes (en mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) :  $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,6$   $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6,2$   $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,1$   $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,0$ .  
Exprimez la conductivité d'une solution ionique en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques des ions. Expliquez de façon simple comment varie la conductivité de la solution contenue dans le bécher au cours du titrage et tracez l'allure de la courbe du titrage conductimétrique précédent.

### IV. QCM et réponses courtes : (6 points)

29. Qu'appelle-t-on Santé et Sécurité au Travail (SST) ?
30. Qu'est-ce qu'un poids étalon ? Quelle est son utilisation dans un laboratoire ?

Indiquez sur votre copie le numéro des questions ainsi que la ou les réponse(s) choisie(s).  
Pas de pénalité en cas de mauvaise réponse.

31. Dans la loi de Beer-Lambert,

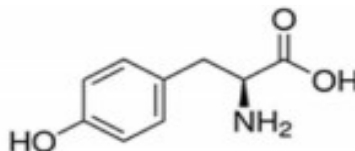
- a) le coefficient d'absorption molaire dépend de la longueur d'onde.
- b) le coefficient d'absorption molaire dépend de la longueur de la cuve.
- c) le coefficient d'absorption molaire dépend de la concentration molaire.
- d) le coefficient d'absorption molaire dépend de la température.
- e) le coefficient d'absorption molaire dépend de la concentration massique.

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

- a) de la soude
- b) de l'oxalate de sodium
- c) du nitrate d'argent
- d) du picrate de sodium

33. La tyrosine comporte une ou des fonctions :

- a) aldéhyde
- b) acide
- c) amide
- d) amine
- e) cétone
- f) alcool



34. Si on dose par de la soude un diacide dont les pKa1 et pKa2 valent 7,2 et 12 respectivement, combien de saut(s) de pH va-t-on observer ?

- a) 0
- b) 1
- c) 2
- d) 3

35. Un photon est associé à l'onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$ . Exprimez l'énergie E de ce photon en fonction de  $\lambda$ , de la constante de Planck h et de la célérité de la lumière c.

- a)  $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
- b)  $E = \frac{\lambda \cdot c}{h}$
- c)  $E = \frac{h \cdot \lambda}{c}$
- d)  $E = \frac{h}{\lambda \cdot c}$