

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

SESSION 2025

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, stylo à friction, stylo d'une autre couleur (rouge, vert, etc...), stylo plume, crayon à papier, surligneur.
2. Vous êtes autorisé à utiliser comme matériel une **calculatrice non alphanumérique, non programmable.**
3. Cette épreuve comporte 3 exercices auxquelles il vous appartient de répondre avec clarté sur la copie qui vous a été distribuée en même temps que ce sujet.
- **Exercice 1 : questions de 1 à 21**
- **Exercice 2 : questions de 22 à 31**
- **Exercice 3 : questions à choix multiples et réponses courtes de 32 à 38**

NB : pour l'exercice 3 composé de questions à choix multiples (QCM) :

Chaque question peut comporter une seule ou plusieurs bonnes réponses

Attention : vous devez reporter sur votre feuille de composition le numéro de la question (N°) puis indiquer votre réponse en reportant la lettre correspondante (a, b, c, d et e).

Il vous appartient de répondre avec clarté pour les deux parties uniquement 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 (6 pages).

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

Vous ne devez faire apparaître aucun signe distinctif dans votre copie, **ni votre nom ou un nom 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.**

EXERCICE 1 : Dosage des opiacés dans le sang (20 points)

La recherche des stupéfiants et notamment des opiacés est une analyse de routine effectuée en Toxicologie dans les laboratoires de Police Scientifique.

Les opiacés sont des substances dérivées de l'opium parmi lesquelles on trouve entre autres :

- des molécules naturelles comme la Morphine
- des molécules semi-synthétiques comme l'Héroïne.

Partie 1 (8 points)

Pour réaliser le dosage des opiacés contenus dans le sang des individus, une extraction liquide-liquide doit être préalablement réalisée sur les échantillons.

1) *Expliquer brièvement le principe d'une extraction liquide-liquide.*

Afin de réaliser ce procédé, le laboratoire doit préparer en amont plusieurs réactifs :

- une solution phosphate (S)
- une solution d'acide chlorhydrique

2) *Quelle est la particularité de l'acide phosphorique ?*

3) *Quels sont les couples acide/base associés à l'acide phosphorique ?*

Pour préparer la solution (S), le laboratoire dispose de deux poudres :

- P₁ : Dihydrogénophosphate de Potassium (KH₂PO₄)
- P₂ : Hydrogénophosphate de Sodium (Na₂HPO₄)

Deux solutions sont à préparer :

- S₁ : 200 mL de Dihydrogénophosphate de Potassium (KH₂PO₄) à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- S₂ : 500 mL d'Hydrogénophosphate de Sodium (Na₂HPO₄) à $1,60 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

4) *Quelle masse de poudre faut-il peser pour préparer les solutions S₁ et S₂ ?*

La solution (S) est préparée de la manière suivante : 9,0 mL de S₁ et 91,0 mL de S₂.

5) *Calculer le pH de cette solution.*

Cette solution n'est pas optimale pour réaliser l'extraction. Elle pourrait être substituée par une solution tampon.

6) *Qu'est-ce qu'une solution tampon ? De quoi est-elle composée ?*

Pour préparer la solution d'acide chlorhydrique, le laboratoire dispose d'une bouteille de 1 L de HCl à 37,0 % et de densité 1,19.

7) *Quel volume de cette bouteille doit-on prélever pour préparer une solution de 200 mL de cet acide à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$?*

Données :

M(K) = 39 g/mol

M(P) = 31 g/mol

M(Na) = 23 g/mol

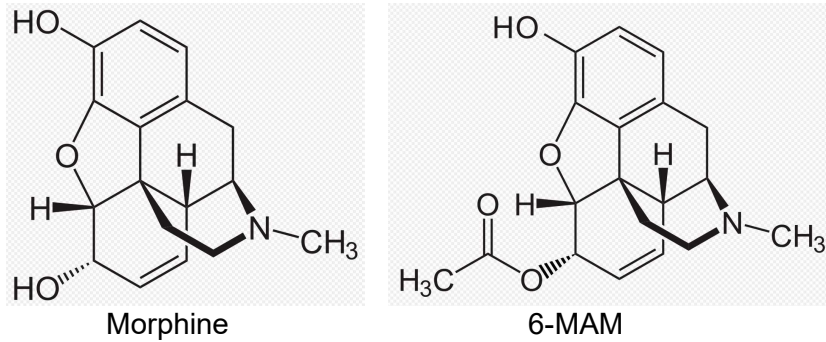
M(Cl) = 35,5 g/mol

pK_a (H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻) = 7,2

Partie 2 (12 points)

Lors d'une consommation d'Héroïne (Diacétylmorphine), cette dernière se métabolise très rapidement. Il n'est donc pas opportun de la rechercher dans le sang. Il faut donc vérifier la présence d'autres substances indicatrices de sa consommation et notamment ses métabolites.

La 6-monoacétylmorphine (6-MAM) est spécifique et caractérise une consommation d'Héroïne. La Morphine, qui est le principal alcaloïde de l'opium, est également un métabolite.



8) Calculer les masses molaires de la Morphine et de la 6-MAM. En déduire celle de l'Héroïne.

9) Qu'est ce qu'un carbone asymétrique ? Combien la Morphine en possède t-elle ?

Un laboratoire dispose d'un GC-MS avec une colonne 5 % phényl-méthylpolysiloxane (DB-5MS 30m x 0,25mm x 0,25µm) et souhaite mettre au point une méthode afin de rechercher ces molécules d'intérêt. La première étape consiste en l'injection d'un mélange témoin contenant les deux molécules, avec une méthode d'acquisition SCAN, en mode splitless.

Avant l'injection, le mélange doit passer par une étape de dérivation : une silylation à l'aide de BSTFA (bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide).

Le procédé implique le remplacement d'un hydrogène acide par un groupe triméthylsilyle (TMS).

10) Quels sont les avantages d'une silylation ? Dessiner la structure chimique du groupe triméthylsilyle.

11) Que signifie « GC-MS » ? Expliquer en quelques lignes le principe de fonctionnement de cette méthode analytique.

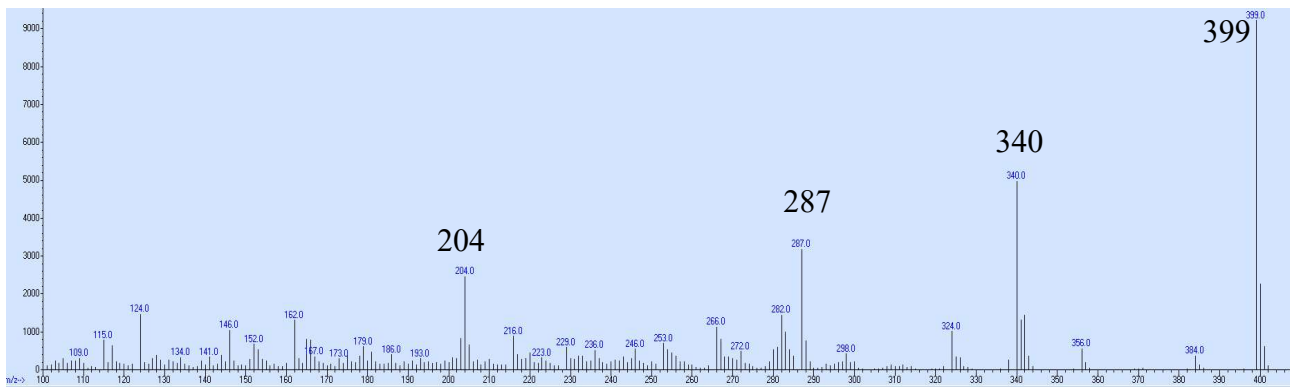
12) Indiquer à quoi correspondent les différentes dimensions de la colonne.

13) Qu'est qu'une injection en mode splitless et quel est son intérêt ? Citer une alternative.

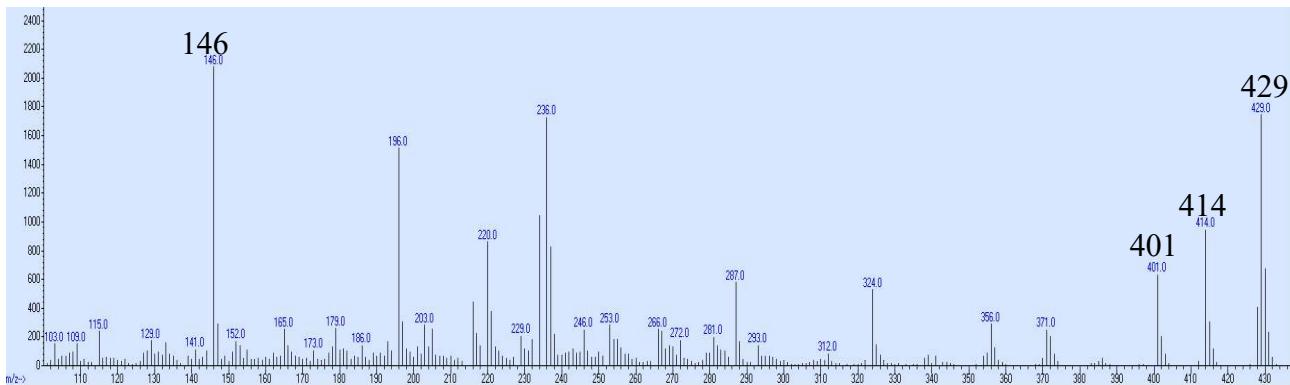
14) Quel est le but d'une analyse en méthode SCAN ?
Citer un autre type d'acquisition possible en GC-MS.

15) Sur quels paramètres peut-on jouer pour améliorer une séparation sans changer la colonne ou le mode d'injection ?

Les spectres de masse obtenus sont les suivants :



Spectre 6-MAM



Spectre Morphine

16) Que représentent les axes sur les spectres de masse ?

17) Recopier sur la copie et compléter le tableau suivant :

Molécule	Morphine silylée	6-MAM silylée
Pic moléculaire		
Pic de base		
Pic fragment		

18) Que peut-on conclure sur la silylation des deux composés ?

Après création de la méthode, le laboratoire pourra doser les substances à l'aide de la technique de l'étalonnage interne. Il dispose des produits suivants : la 6-MAM d3 et la Morphine d3.

19) Expliquer la technique de dosage par étalonnage interne.

20) Quelles doivent-être les propriétés de l'étalon interne ?

21) Que signifie d3 ?

EXERCICE 2 : Complexation (15 points)

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ donne avec l'ion Ag^+ le complexe $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ($\log \beta_1=13,5$).
Il donne aussi avec l'ion Hg^{2+} le complexe $Hg(S_2O_3)_2^{3-}$ ($\log \beta_2=29$).

On mélange 20 mL (V1) de solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ (C1) et 30 mL (V2) de solution de thiosulfate de potassium ($K_2S_2O_3$) à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (C2).

22) Donner le nom du complexe $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$.

23) Écrire les équations de dissolution du nitrate d'argent et du thiosulfate de potassium.

24) Écrire l'équation de formation du complexe $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$.

25) Donner l'expression de la constante globale de formation β_1 .

26) Dresser un tableau d'avancement, puis déterminer la composition du mélange obtenu.

A la solution ci-dessus, on ajoute 50 mL (V3) de solution de nitrate de mercure $Hg(NO_3)_2$ à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ (C3).

27) Écrire la réaction de complexation qui se produit en justifiant votre réponse.

28) Écrire l'équation de dissolution du nitrate de mercure.

29) Dresser un tableau d'avancement de la réaction de complexation associée lors de l'ajout de V3 dans la solution initiale.

30) Écrire la réaction globale du système à l'équilibre. Calculer la constante de réaction K et à l'aide des résultats précédents, déterminer alors la composition de la solution obtenue.

31) Quel est le nom usuel donné pour ce type de mélange ?

EXERCICE 3 : QCM et réponses courtes (4 points)

Attention : 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.

- 32) Quelle est la différence entre répétabilité et reproductibilité ?
- 33) Les alcanes sont des hydrocarbures saturés acycliques. Ils répondent à la formule générale :
- C_nH_{2n-2}
 - C_nH_{2n}
 - C_nH_{2n+2}
 - $C_{2n}H_{2n+2}$
- 34) Les alcanes :
- possèdent un atome de carbone asymétrique
 - sont des molécules planes
 - sont insolubles dans l'eau
 - ne sont composés que d'atomes d'hydrogène et de carbone
 - sont des molécules polaires
- 35) Le *n*-hexane, alcane possédant six atomes de carbone, est une substance CMR. Que signifie ce sigle ?
- cancérogène et/ou mutagène et/ou reprotoxique
 - cancérogène et/ou mutagène et/ou rare
 - chirale et/ou miscible et/ou rare
 - chimique et/ou mutagène et/ou rare
- 36) A propos des liaisons chimiques :
- dans un alcane, la liaison C-C est une liaison covalente
 - dans un alcane, la liaison C-C est une liaison polarisable
 - la liaison ionique est une liaison de forte énergie
 - la liaison métallique se caractérise par la mise en commun d'électrons sur un nombre illimité d'atomes
- 37) Les hydrocarbures acétyléniques ou alcynes sont des hydrocarbures acycliques comportant une triple liaison carbone-carbone. Le premier élément de la série est l'acétylène :



- les deux carbones triplement liés sont dans un état d'hybridation sp
 - les trois liaisons entre les deux atomes de carbone correspondent à deux liaisons σ et une liaison π
 - une liaison σ est formée par recouvrement latéral de deux orbitales hybrides sp
 - les deux atomes d'hydrogène sont labiles
- 38) Une longueur d'onde de 300 nanomètres (nm) se situe dans le domaine :
- des ultraviolets
 - du visible
 - des infrarouges
 - des micro-ondes