

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

**SESSION 2015**

***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 (9 pages).

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

L'annexe située page 9/9 est obligatoirement à rendre avec la copie. Cette annexe sera agrafée à votre feuille composition.

Vous rendrez obligatoirement avec votre feuille de composition, la feuille de papier millimétré sur laquelle vous réaliserez la question 3c de l'exercice 3. cette feuille de papier millimétré sera agrafée à votre feuille de composition.

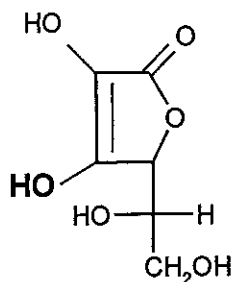
***Les calculatrices sont autorisées***

*Le sujet est noté sur 60 points et 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, annexe et papier millimétré.**

### Exercice N°1 (20 points)

Contrairement au nom qu'il porte, l'acide ascorbique (Vitamine C) ne comporte pas de groupement acide carboxylique mais une fonction énole (représentée en gras dans le schéma ci-dessous) de  $pK_a = 4,2$ . On notera pour simplifier ROH la forme acide et  $RO^-$  la forme basique.



Acide Ascorbique

- On dilue de l'acide ascorbique dans l'eau de façon à obtenir une solution à  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  en acide ascorbique :
  - Ecrire les différents équilibres chimiques qui s'établissent dans cette solution aqueuse.
  - Calculer le pH de cette solution (on justifiera les approximations utilisées).
- On mesure le pH d'une solution d'acide ascorbique, la valeur indiquée est  $\text{pH} = 3,1$ .
  - D'un point de vue pratique, quel type d'électrodes utiliseriez-vous pour mesurer le pH de la solution ?
  - Déterminer la quantité en % massique d'acide ascorbique contenue dans cette solution. On supposera que la densité de la solution est de 1.
- On dissout un comprimé de 500 mg de vitamine C dans 100 ml d'eau. Le pH obtenu est de 4,5. La forme commerciale étant tamponnée, le comprimé est donc constitué d'acide ascorbique (ROH) et d'ascorbate de sodium (RONa).
  - Donner en la démontrant l'expression littérale qui permet de déterminer le pH d'une solution contenant un mélange d'acide ascorbique à la concentration  $C_1$  et d'ascorbate de sodium à la concentration  $C_2$ . On fera l'hypothèse qu'à l'équilibre  $[\text{OH}^-]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  sont négligeables devant  $C_1$  et  $C_2$ .
  - Rappeler les propriétés d'une solution tampon ?
  - Calculer les masses respectives d'acide ascorbique et d'ascorbate de sodium dans un comprimé de 500 mg (En admettant que la masse totale d'acide ascorbique et d'ascorbate de sodium est de 500 mg).

4. Le jus de pamplemousse frais contient de la vitamine C et de l'acide citrique.

4a. On dose les acides présents dans le jus de pamplemousse par de la soude (NaOH).  
Ecrire les réactions de dosage.

Calculer la valeur des constantes d'équilibre des réactions de dosage, et vérifier que ces réactions peuvent être considérées comme totales.

4b. Les acidités seront-elles dosées séparément ?

5. On dose par HPLC la vitamine C et l'acide citrique contenus dans le jus de pamplemousse.

Les données sur le chromatogramme sont les suivantes :

Colonne : Polaris C18-A (4,6 x 250 mm, 5 $\mu$ m)

Echantillon : dilué 50 fois dans l'éluant.

Phase mobile : eau/acétonitrile tamponnée à pH = 2,10.

Débit : 0,5 mL/min

Détecteur UV à 220 nm

5a. Rappeler brièvement, en 3 lignes maximum, le principe de l'HPLC.

5b. La colonne greffée C18 est-elle polaire ou apolaire ?

5c. Que représentent les valeurs indiquées pour la colonne : 4,6 x 250 mm, 5 $\mu$ m ?

5d. Pourquoi travaille-t-on à un pH d'environ 2,10 ?

5e. Citer un autre type de détecteur.

Données à T= 298K :

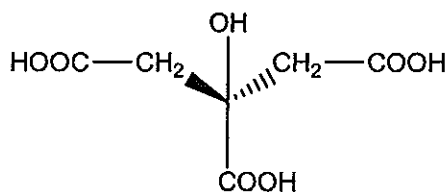
Acide ascorbique (ROH) : M = 176 g/mol

Ascorbate de sodium (RONa) : M = 198 g/mol

pKa (ROH / RO<sup>-</sup>) = 4,2

produit ionique de l'eau : K<sub>e</sub> = 10<sup>-14</sup>

L'acide citrique R(CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> est un triacide, trois pKa lui sont associés : pKa<sub>1</sub>= 3,10 ; pKa<sub>2</sub> = 4,80 ; pKa<sub>3</sub>= 6,40.



Acide citrique

## Exercice N°2 (25 points)

Quand une personne consomme de l'alcool, ce dernier commence à passer dans le sang pour être distribué dans tout l'organisme.

La limite légale autorisée pour conduire est de  $0,49 \text{ g.L}^{-1}$ . A partir de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , le conducteur est considéré en infraction. Le dépistage de l'alcool est obligatoirement pratiqué en cas d'accident avec dommage corporel et/ou infraction au code de la route.

La vérification de l'alcoolémie, en cas de dépistage positif, se fait par un dosage de l'éthanol dans l'air expiré à l'aide d'un éthylomètre ou dans le sang par une méthode de dosage volumétrique (Méthode de Cordebard) ou par chromatographie en phase gazeuse.

On se propose d'étudier ces 2 dernières méthodes.

### Par dosage volumétrique :

Principe : L'éthanol peut être oxydé directement en acide éthanoïque par l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , mis en excès. Ensuite l'excès d'ions dichromate est dosé par iodométrie.

#### 1. Etude du pouvoir oxydant de l'ion dichromate en fonction du pH :

Le diagramme potentiel-pH de l'élément chrome Cr est tracé en annexe 1.

- en se limitant aux espèces suivantes :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{solide})$ .
- pour pH variant de 0 à 7
- avec pour convention aux frontières : la concentration de chaque espèce dissoute (en élément chrome) est prise égale à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1a. Déterminer le nombre d'oxydation noté no de l'élément chrome dans chacune des espèces ci-dessus.

1b. En utilisant le diagramme potentiel-pH du chrome, déterminer

- le produit de solubilité  $K_S$  de  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ .
- le potentiel standard  $E^\circ$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ), justifier votre réponse

#### 2. L'éthanol peut être oxydé en acide éthanoïque :

On souhaite tracer le diagramme potentiel-pH relatif aux espèces suivantes :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ . La convention aux frontières est la suivante: la concentration de chaque espèce dissoute sera prise égale à  $0,1 \text{ M}$ .

2a. Pour tracer ce diagramme, quels sont les domaines de pH à considérer et le couple Ox/Red relatif à chacun de ces domaines ?

2b. Etablir pour chaque couple considéré, l'expression du potentiel en fonction du pH en utilisant la convention aux frontières mentionnées ci-dessus.

2c. Tracer sur le diagramme potentiel-pH de l'élément Chrome donné en annexe, les frontières établies en 2b. en précisant les domaines de prédominance de chacune des espèces.

2d. Prouver que l'éthanol peut être oxydé par l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide.

#### 3. Application : Dosage de l'éthanol dans le sang par volumétrie.

Pour doser l'éthanol présent dans un échantillon de sang humain, on procède à la **Méthode de Cordebard**.

- Prélèvement de  $10 \text{ mL}$  de sang auquel on ajoute une solution d'acide picrique (action défécante et antimousse).

-Séparation de l'éthanol par distillation et recueil du distillat qui contient la totalité de l'éthanol initialement présent dans l'échantillon de sang. Ajustage du distillat à 50mL avec de l'eau déminéralisée.

-Dosage de l'éthanol du distillat en utilisant ses propriétés réductrices vis-à-vis d'une solution de dichromate de potassium mise en excès.

-Excès de dichromate de potassium dosé par iodométrie.

Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer de 250 mL, on introduit

- 5 mL de distillat

- 10 mL de solution acidifiée de dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  à  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On agite, on bouche et on laisse reposer pendant 10 minutes.

Ensuite le dichromate en excès est neutralisé en milieu acide par ajout de 10 mL d'iodure de potassium KI à 10% massique.

On dose le diiode  $I_2$  formé par une solution de thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ) à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour obtenir l'équivalence, il a fallu verser 19,75 mL de solution de thiosulfate de sodium.

3a. Ecrire les 3 équations de réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans ce dosage.

On les considérera comme totales.

3b. Déterminer le nombre de moles de  $Cr_2O_7^{2-}$  utilisées pour l'oxydation de l'éthanol.

3c. Déterminer le titre en  $g.L^{-1}$  de l'éthanol dans l'échantillon de sang humain.

3d. Le conducteur est-il en infraction ?

**4. Dosage de l'éthanol par chromatographie gazeuse :**

La technique analytique utilisée dans les laboratoires de police scientifique est la GC/FID.

4a. Que signifient les acronymes anglais GC, FID ?

4b. On procède au dosage de l'éthanol par la méthode d'étalonnage interne.

L'étalon interne choisi est l'isobutanol.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

· Colonne : Carbowax (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ )

· Injecteur de type splitless.

· Gaz vecteur : hélium à  $33 \text{ cm.s}^{-1}$ .

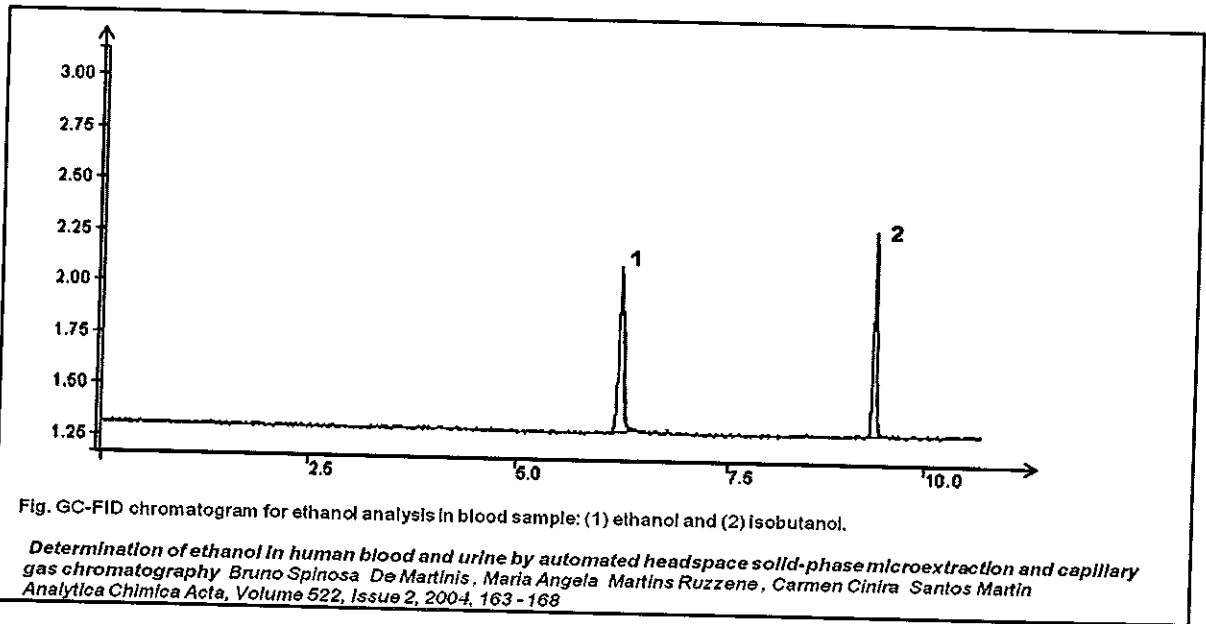
· Températures :

- Colonne :  $40^\circ\text{C}$  pendant 4 min  
 $40^\circ\text{C}$  à  $220^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  
 $220^\circ\text{C}$  pendant 2 min

- Injecteur :  $220^\circ\text{C}$ .

- Détecteur :  $300^\circ\text{C}$

On obtient le chromatogramme ci-dessous :



- 4b1. Au niveau du chromatogramme,  
 quelle est la grandeur représentée en ordonnée ? son unité ?  
 quelle est la grandeur représentée en abscisse ? son unité ?
- 4b2. Qu'est ce le mode d'injection « splitless » ? Quand l'utilise-t-on ?
- 4b3. Quels seraient les gaz vecteur que l'on pourrait utiliser pour remplacer l'hélium ?
- 4b4. La teneur en éthanol est déterminée par la méthode de l'étalon interne.  
 Expliquer en quoi consiste cette méthode.  
 Comment se fait le choix de l'étalon interne ?

**Données:**

On prendra  $(2,3 RT)/F=0,06$  à 298K où R est la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday

A 298K,  $pK_a$  du couple  $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$  : 4,8  
 produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

Masse molaire de l'éthanol :  $M= 46 \text{ g.mol}^{-1}$

**Potentiels redox standard à 298K et à pH = 0 :**

$E^\circ(Cr_2O_7^{2-} / Cr(OH)_3) = 1,096 \text{ V/ESH}$        $E^\circ(CH_3CO_2H / CH_3CH_2OH) = 0,037 \text{ V/ESH}$   
 $E^\circ(I_{2(aq)} / I^-) = 0,54 \text{ V/ESH}$                        $E^\circ(S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V/ESH}$

## Exercice N°3 (15 points)

### Spectrométrie d'absorption atomique (flamme) et méthode des ajouts dosés

Dans le vin, l'ajout de cuivre (à partir des sels de sulfate ou citrate) permet d'enlever le mauvais goût et l'odeur dus à l'hydrogène sulfuré ou à des composés à fonction sulfure (SH). Au-delà d'une certaine concentration, un goût métallique peut néanmoins apparaître et certains arômes dus aux thiols volatils peuvent être supprimés. Aussi, la concentration limite de Cu dans le vin après traitement a été fixée à 1 mg/L.

On souhaite déterminer la concentration en cuivre dans un échantillon de vin par spectrophométrie d'absorption atomique à l'aide d'une flamme air acétylène oxydante et d'une lampe à cathode creuse au cuivre ( $\lambda=324,7$  nm) selon la méthode dite des "ajouts dosés".

#### 1. Spectrométrie d'absorption atomique : généralités théoriques

1a. Décrire la loi (nom, formule, sens de chaque terme et unités) utilisée en spectrométrie d'absorption atomique qui relie la valeur du signal à celle de la concentration de l'espèce à quantifier.

1b. Soit  $I_0$  la valeur de l'intensité du faisceau incident, calculer en fonction de  $I_0$  la valeur de l'intensité du faisceau après passage dans la flamme lorsqu'on mesure une absorbance égale à 3. Selon vous quel risque prend-on lorsque l'on considère une telle mesure lors d'un étalonnage ? Quelle solution préconisez-vous alors ?

#### 2. Thermochimie

On s'intéresse à la zone de combustion primaire de la flamme, là où le mélange air-acétylène s'effectue dans les proportions stœchiométriques. On considère que l'air est constitué de 80% de diazote et 20% de dioxygène. Les gaz entrent à 298K dans la flamme et sous une pression de 1 bar (on admet que le système gazeux évolue de manière adiabatique).

2a. Donner la réaction de combustion de l'acétylène.

2b. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'acétylène à 298K,  $\Delta_{\text{comb}}H^\circ(298)$ .

2c. Donner un ordre de grandeur de la température de la flamme.

#### 3. Méthode des ajouts dosés

On procède à la préparation des solutions pour la détermination de la teneur en Cu dans l'échantillon de vin par la méthode des ajouts dosés.

3a. Une solution mère étalon en Cu (solution S) à 10 mg/L est d'abord réalisée en pesant une masse  $m$  de sulfate de cuivre pentahydraté à dissoudre dans 1L d'eau ultra-pure.

(i) Que vaut  $m$  ?

(ii) Donner la valeur de la concentration de la solution S en « ppm » après avoir donné la signification de cette unité et après avoir précisé l'hypothèse simplificatrice que l'on peut faire en sachant que le vin n'est qu'à 12% Vol.

(iii) Après avoir rappelé sa formule littérale, calculer la conductivité de l'eau ultra pure utilisée puis la résistivité en vous appuyant sur le tableau des conductivités équivalentes limites à 298K ci-dessous :

Ion		$\lambda_{\infty}$ S·cm <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Hydroxide	OH <sup>-</sup>	198.6
Fluoride	F <sup>-</sup>	55.4
Chloride	Cl <sup>-</sup>	76.3
Nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4
Sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160
Phosphate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	207
Chlorite	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	52
Chlorate	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.6
Hydrogen carbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5
Carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	144
Hydronium	H <sup>+</sup>	349.8
Lithium	Li <sup>+</sup>	38.7
Sodium	Na <sup>+</sup>	50.1
Potassium	K <sup>+</sup>	73.5
Ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5
Magnesium	Mg <sup>2+</sup>	106.1
Calcium	Ca <sup>2+</sup>	119.0
Zinc	Zn <sup>2+</sup>	105.6

3b. On prépare alors différentes fioles suivant le tableau ci-dessous. Chaque fiole contient alors une quantité constante de cuivre due à l'échantillon de vin (inconnue pour l'instant) et une quantité de cuivre ajoutée via la solution S selon des ajouts croissants. Calculer pour chaque fiole les valeurs  $\Delta C$  d'ajout de Cuivre.

Fiole n°	0	1	2	3	4
Volume d'échantillon de vin (mL)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Volume de solution S (mL)	0	1.00	2.00	3.00	4.00
Eau ultra-pure	Compléter la fiole jaugée de 50 mL au trait de jauge				

3c. On mesure à présent les valeurs d'absorbance pour les différentes fioles :

Fiole n°	0	1	2	3	4
Absorbance	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3

↘ Déterminer graphiquement la concentration de cuivre dans l'échantillon de vin (feuille de papier millimétré).

Qu'en concluez-vous quant à la valeur limite définie en introduction ?

3d. Quel est l'intérêt de cette méthode dite des ajouts dosés par rapport à un étalonnage externe ? Quelle critique peut-on faire du protocole proposé précédemment et quelle solution mettriez-vous en place pour améliorer la précision du dosage ?

**Données:**

A T = 298K :  $\Delta_f H^\circ(C_2H_2(g)) = 226 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -393 \text{ kJ/mol}$  ;

$\Delta_f H^\circ(H_2O) = -242 \text{ kJ/mol}$  ;

$C_{p,CO_2} = 36,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ;  $C_{p,H_2O} = 36,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ;  $C_{p,N_2} = 29,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Masse molaire du cuivre :  $63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire du sulfate de cuivre pentahydraté :  $249,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



**Annexe : Diagramme potentiel pH du Chrome, à pH=0 et à 298K**  
(Concentration de chaque espèce dissoute en élément Cr, vaut 1M)

A RENDRE AVEC LA COPIE

