

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

SESSION 2016

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 (7 pages).

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

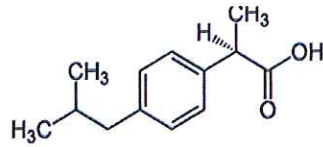
Les calculatrices non programmables et non alphanumériques sont autorisées

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 et intercalaires.**

Exercice I : pH (9 points)

La molécule d'ibuprofène, ou acide 2-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque, a pour formule :



L'ibuprofène est un acide faible de $pK_a = 4,5$. Pour simplifier l'écriture on notera cette molécule $RCOOH$ et la forme basique $RCOO^-$.

1. Combien de carbone asymétrique la molécule possède-t-elle ? Identifiez-les. Conclusions.
2. Le pH du sang est d'environ 7. Quel est le rapport entre la concentration de la base et celle de l'acide conjugué de l'ibuprofène dans le sang à pH 7 ?
3. pH d'une solution aqueuse d'ibuprofène à 0,1 M
 - 3a. Ecrire les différents équilibres chimiques qui s'établissent dans cette solution aqueuse.
 - 3b. Calculer le pH de cette solution (on justifiera les approximations utilisées).
4. On dose la solution d'ibuprofène par de la soude.
 - 4a. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit entre la soude et l'ibuprofène ($RCOOH$) ?
 - 4b. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction, et vérifier que cette réaction peut être considérée comme totale ?
 - 4c. On souhaite suivre le dosage par pH-métrie, d'un point de vue pratique, quel type d'électrodes utiliseriez-vous pour mesurer le pH de la solution ?
 - 4d. Une solution contient un mélange d'ibuprofène et de kétoprofène. On dose ce mélange par une solution de soude. Les deux composés seront-ils dosés séparément par la soude ?

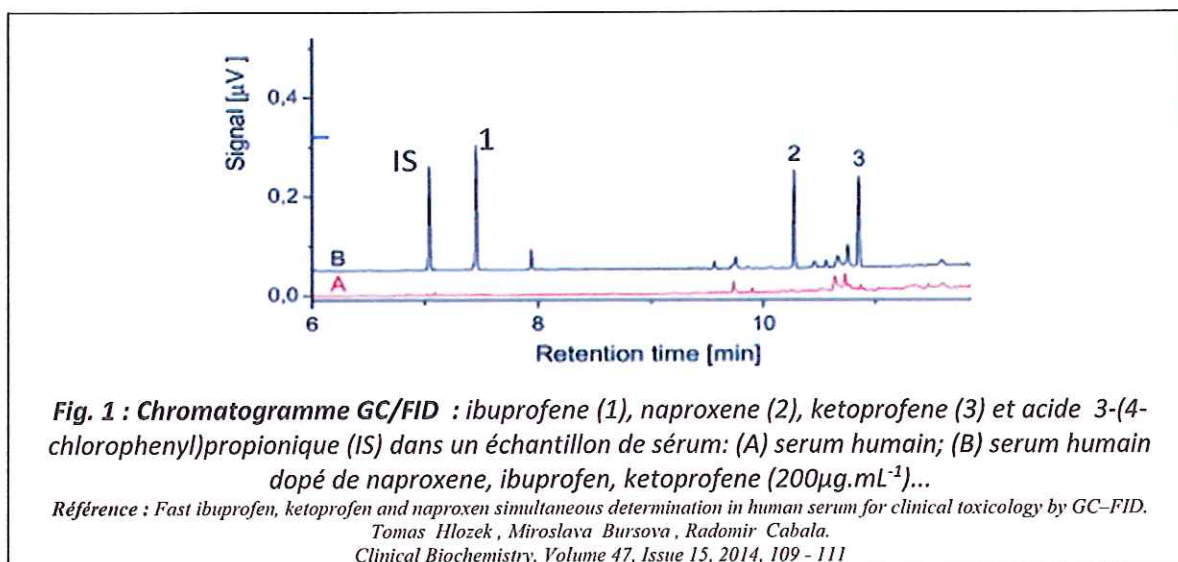
Données : Ibuprofène : $pK_a (RCOOH / RCOO^-) = 4,5$ (à 298 K)
Kétoprofène : $pK_a (R'COOH / R'COO^-) = 4,6$ (à 298 K)
Masse molaire de l'Ibuprofène $RCOOH = 206,3 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse molaire de kétoprofène $R'COOH = 254,3 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse molaire de la soude $M(NaOH) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$
 $K_e = 10^{-14}$ (à 298 K)

Exercice II : analyses chromatographiques (15 points)

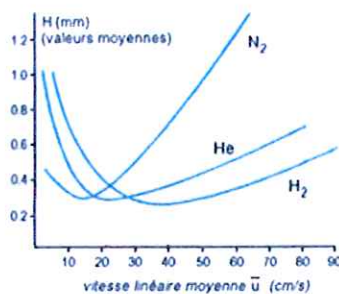
Partie 1 : Chromatographie en phase gazeuse

L'ibuprofène peut être détecté par chromatographie gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID). Les conditions opératoires sont les suivantes :

- . Colonne Rtx-5 (30 m x 0,25 mm x 0,5 μ m)
- . Injecteur de type split. Ratio de split 1 :10
- . Volume injecté : 2 μ L
- . Gaz vecteur : hydrogène à 0,6 mL/min
- . Températures :
 - Colonne : 85°C pendant 1 min
85°C à 300°C à 20°C/min,
300 °C pendant 5 min
 - Injecteur : 250°C
 - Détecteur : 310°C



1. Rappeler brièvement le principe de la chromatographie gazeuse.
2. Ci-dessous est présentée l'allure des courbes de Van Deemter de différents gaz que l'on peut utiliser en CPG :



- 2a. Quels sont les caractéristiques de ces gaz pour ne pas endommager la colonne ?
 - 2b. Dans la théorie des plateaux, que représente H (appelé aussi HEPT) ? Comment évolue l'efficacité d'une colonne en fonction de H ?
 - 2c. Justifier le choix de l'hydrogène. Intérêt de ce gaz vecteur ?
3. Définir le temps mort.
Calculer le temps mort puis estimer le temps de rétention réduit de l'ibuprofène.
 4. Que signifie « ratio de split : 1/10 » ?
 5. La teneur en ibuprofène est déterminée par la méthode de l'étalon interne. L'étalon interne en question est l'acide 3-(4-chlorophenyl)propionique (noté IS sur le chromatogramme). Expliquer en quoi consiste cette méthode. Comment se fait le choix de l'étalon interne ?

Partie 2 : Chromatographie en phase liquide

L'ibuprofène peut être aussi détecté par HPLC. Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

Colonne : « chromolith RPI8 » qui est une phase stationnaire en silice greffée C18
4,6 x 250 mm, 5 μ m

Phase mobile : 70% d'eau contenant 0.1% d'acide phosphorique et 30 % d'acétonitrile

Débit : 1 mL/min

Détecteur UV à 254 nm

On obtient un chromatogramme dont les caractéristiques sont les suivantes :

N° du pic	Nom	tr en min	Largeur à mi-hauteur du pic (δ en min)
1	kétoprofène	2,050	0,074
2	fenoprofène	2,790	0,049
3	flurbiprofène	2,938	0,037
4	ibuprofène	3,235	0,074

1. Rappeler brièvement, en 3 lignes maximum, le principe de l'HPLC
2. La colonne greffée C18 est-elle polaire ou apolaire ?
3. Que représentent les valeurs indiquées pour la colonne : 4,6 x 250 mm, 5 μ m ?
4. Citer 3 types de détecteurs utilisés en HPLC ?
5. Pourquoi travaille-t-on avec un éluant à pH acide (pH \leq 3,5) ?
6. A partir des données du pic n°4, calculer le nombre de plateaux théorique de la colonne.
7. Calculer le facteur de résolution Rs entre les pics 2 et 3. Sont-ils bien « résolus » ?

8. En vue d'augmenter le facteur de résolution entre les pics 2 et 3, quelles est/sont la/les propositions correctes :
- a - augmenter le % en acétonitrile de la phase éluante
 - b - augmenter le débit
 - c.- diminuer le % en acétonitrile de la phase éluante.

Données :

Les composés suivants : Ibuprofène , Ketoprofène, Fenoprofène, Flurbiprofène sont des acides carboxyliques faibles de pKa voisins de 4,5

Exercice III : statistiques pour chimiste (6 points)

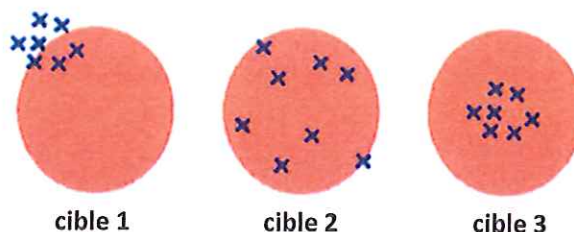
Dans le cadre de la quantification d'un produit dopant A dans des urines de sportifs, un test à blanc a été réalisé sur n= 4 échantillons. Les données ont alors été traitées avec une droite d'étalonnage existante puis ont été regroupées dans le tableau suivant :

concentration estimée de A ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,5	1	1,4	1,9
---	-----	---	-----	-----

1. Déterminer la moyenne de ce test à blanc sous la forme $\bar{X} \pm \Delta X$. On considèrera que l'écart-type sera ici une bonne approximation de ΔX et on n'exprimera sa valeur qu'avec un seul chiffre significatif. La moyenne quant à elle sera écrite avec le même nombre de décimale que son erreur.

On exprime historiquement les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) comme étant égales à respectivement 3 et 10 fois la valeur de l'écart type sur « le blanc » augmentée de la valeur moyenne du blanc.

2. Définir ce que représentent la LOD et la LOQ puis calculer ces valeurs.
3. On procède à la mesure de deux échantillons suspects. Le premier résultat donne une valeur de 2,5 $\mu\text{g/L}$ et le second de 6 $\mu\text{g/L}$. Commentez ces résultats.
4. Attribuer à chacune des cibles le bon terme : justesse, fidélité, exactitude



5. Définir les termes : répétabilité, reproductibilité ?

Exercice IV : Dosage des Cl⁻ (10 points)

Un trop fort taux de chlorures dans les produits carnés indique une fraude probable. Le sel augmente le pouvoir de rétention en eau des protéines et donc un gain de poids dû à l'eau. La concentration en sel dans une préparation à base de viande est en général de l'ordre de 4%.

Après différentes étapes de préparation, on obtient un échantillon aqueux (Volume = 100 mL ; densité = 1) à partir d'un morceau de viande (masse pesée : 100g). Afin de connaître la teneur en ions chlorure, cet échantillon est alors dosé suivant 2 méthodes.

Méthode 1 : Volumétrie (Méthode de Mohr)

Les ions chlorure sont dosés par une solution de nitrate d'argent à 0,5 M, en présence d'un indicateur de fin de réaction, le chromate d'argent K₂CrO₄. L'équivalence est repérée par l'apparition du précipité rouge de chromate d'argent Ag₂CrO₄. Pour une prise d'essai 5 mL de l'échantillon, l'équivalence est obtenue pour un volume de 20 mL.

1. Pour réaliser le dosage, 0,2 mL de solution de chromate de potassium à 1% (densité de la solution = 1) ont été ajoutés à la prise d'essai. Calculer la concentration de l'indicateur coloré en mol.L⁻¹ dans l'erenmeyer avant le dosage.
2. Donner les différentes équations mises en jeu dans ce dosage.
3. Calculer la concentration en ions chlorure dans l'échantillon aqueux.
4. Le précipité rouge de chromate d'argent Ag₂CrO₄ précipite après le précipité AgCl. Justifier cet ordre de précipitation.
5. Calculer la teneur en pourcentage massique des ions chlorure dans l'échantillon de viande.

Données à 25°C :

K ₂ CrO ₄ : M = 194 g.mol ⁻¹
Ag ₂ CrO ₄ : K _{s1} = 10 ^{-11,7}
AgCl : K _{s2} = 10 ⁻¹⁰
Cl : M = 35,5 g.mol ⁻¹

Méthode 2 : Dosage conductimétrique des ions chlorure

10 mL d'une solution d'ions chlorure auxquels est ajouté 190 mL d'eau déminéralisée, est dosé par conductimétrie à l'aide d'une solution de nitrate d'argent à 0,1M.

1. Lors du dosage des Cl⁻ par le nitrate d'argent par conductimétrie, est-il nécessaire d'étalonner l'appareil ? Pourquoi et si oui comment ?
2. Expliquer pourquoi doit-on ajouter un grand volume d'eau à la prise d'essai ?
3. On obtient la courbe de dosage ci-dessous :



3a. Quelle est la grandeur reportée en ordonnée ? Son unité ?

3b. Expliquer l'allure de la courbe du dosage en vous aidant du tableau (cf. données)

4. Citer une autre technique pour doser les ions chlorure.

Données : tableau des conductivités équivalentes limites à 25°C (S.cm².eq⁻¹) :

H ⁺	349,8	Tl ⁺	74,7	HCO ₂ ⁻	54,6
Ag ⁺	61,9	UO ₂ ²⁺	51	HCO ₃ ⁻	44,5
Al ³⁺	63	Zn ²⁺	52,8	HPO ₄ ²⁻	57
Ba ²⁺	63,6			HS ⁻	65
Be ²⁺	45	(CN) ₂ N ⁻	54,3	HSO ₃ ⁻	58
Ca ²⁺	59,5	Br ⁻	78,1	HSO ₄ ⁻	52
Cd ²⁺	54	BrO ₃ ⁻	55,7	I ⁻	77
Ce ³⁺	69,9	C ₂ O ₄ ²⁻	40,2	IO ₃ ⁻	40,7
Co ²⁺	55	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3	IO ₄ ⁻	54,5
Co(NH ₃) ₆ ²⁺	102,3	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	35,8	MnO ₄ ⁻	61
Cr ³⁺	67	CH ₃ COO ⁻	40,9	MoO ₄ ²⁻	74,5
Cs ⁺	77,3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COO ⁻	32,6	N ₃ ⁻	69,5
Cu ²⁺	56,6	citrate ³⁻	71,5	NO ₂ ⁻	72
Fe ²⁺	53	Cl CH ₂ COO ⁻	39,8	NO ₃ ⁻	71,4
Fe ³⁺	68	Cl ⁻	76,3	o-phthalate ²⁻	52
Hg ₂ ²⁺	68,6	Cl ₂ CHCOO ⁻	38	OD ⁻	119
Hg ²⁺	63,6	Cl ₃ CCOO ⁻	35	OH ⁻	197,6
K ⁺	73,5	ClO ₂ ⁻	52	P ₂ O ₇ ⁴⁻	95,9
La ³⁺	69,8	ClO ₃ ⁻	64,6	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	109
Li ⁺	38,7	ClO ₄ ⁻	67,4	P ₃ O ₉ ³⁻	83,6
Mg ²⁺	53,1	CN CH ₂ COO ⁻	41,8	P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	93,7
Mn ²⁺	53,5	CN ⁻	82	picrate ⁻	31,4
Na ⁺	50,1	CNO ⁻	64,6	PO ₄ ³⁻	92,8