

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

Mercredi 4 mars 2009 de 9 h 30 à 12 h 30 (heure de Paris)

CHIMIE

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 (5 pages)

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

LES EXERCICES A COMPLETER SONT A REPRODUIRE SUR VOTRE COPIE

Seules les calculatrices non alphanumériques sont autorisées

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.

Exercices sur le pH

I -

L'acide lactique : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ possède un pK_a de 3,86 (ionisation $\text{COOH} / \text{COO}^-$).
On dispose de trois solutions :

(A) : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COONa}$ $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

(B) : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

(C) : HCl $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

1. Quel est le pH de la solution (A) ? Vous vérifierez vos approximations.
2. Quels sont les pH des solutions obtenues en mélangeant :
 - a. un litre de (A) à un litre de (B)
 - b. un litre de (A) à un litre de (C)
 - c. un litre de (A) à 0,5 litre de (C) ?

II -

Donnez les trois équilibres de dissociation dans l'eau de l'acide phosphorique H_3PO_4 .
Expliquez qualitativement la variation de la valeur des pK_a .

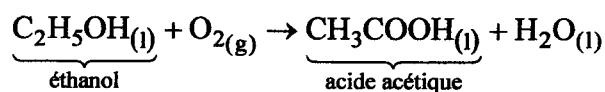
On donne : $\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,2$ et $\text{pK}_{a3} = 12,3$.

Exercice de Thermochimie

III -

La combustion à pression constante et sous 1 atmosphère (101325 Pa) d'une quantité à déterminer d'éthanol liquide en présence de 22,4 litres d'oxygène ($\text{O}_{2(g)}$), dégage 342,76 kJ à 298 K.

- 1) Ecrire la réaction de combustion de l'éthanol.
- 2) Calculer la quantité molaire d'éthanol utilisée, sachant qu'il reste après la réaction 5,6 l d'oxygène (298 K, 1 atmosphère) non utilisés.
- 3) Calculer la variation d'enthalpie molaire de combustion de l'éthanol.
- 4) Sachant qu'à 298 K, l'enthalpie molaire de combustion de l'acide acétique est $-873,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$, calculer la variation d'enthalpie de la réaction suivante à cette même température :



NB : on rappelle que la température de 298 K et la pression de 1 atm constituent les conditions thermodynamiques standards.

Exercices d'Atomistique

IV-

Le chlore naturel (Cl : $35,453 \text{ g.mol}^{-1}$) est constitué des deux isotopes ^{35}Cl ($34,969 \text{ g.mol}^{-1}$) et ^{37}Cl ($36,947 \text{ g.mol}^{-1}$).

a) Déterminer les abondances isotopiques de ^{35}Cl et ^{37}Cl .

b) On s'intéresse aux molécules de dichlore Cl_2 . On considère que les atomes ^{35}Cl et ^{37}Cl tous liés (en molécules diatomiques) le sont indistinctement. On définit la fraction molaire de l'entité A dans un mélange par la relation $X(A) = n(A) / \sum n_i$: nombre total de mole.

- b1) Démontrer la relation : $X(^{35}\text{Cl}) - X(^{37}\text{Cl}) = X(^{35}\text{Cl}_2) - X(^{37}\text{Cl}_2)$.
- b2) Exprimer $X(^{35}\text{Cl}_2)$, $X(^{37}\text{Cl}_2)$, $X(^{35}\text{Cl} ^{37}\text{Cl})$ en fonction de $X(^{35}\text{Cl})$ et $X(^{37}\text{Cl})$.
- b3) Calculer ces différentes fractions molaires
- b4) Calculer de deux manières différentes la masse molaire du dichlore.

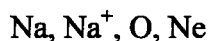
c) Représenter de façon approchée l'allure d'un spectre de masse (abondance des particules en fonction de leur masse) du chlore atomique et du dichlore moléculaire.

V-

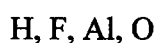
a) Classer par ordre de rayon croissant :



b) Classer par ordre d'énergie d'ionisation croissante :



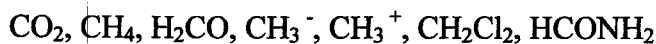
c) Classer par ordre d'électronégativité croissante :



Justifier ces trois classements.

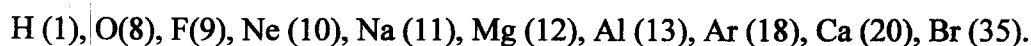
VI-

Décrire et justifier la structure des espèces chimiques suivantes :



On précisera dans chaque cas l'état d'hybridation de l'atome de carbone.

NB : Numéro atomique de quelques éléments :



Exercice sur les Polymères

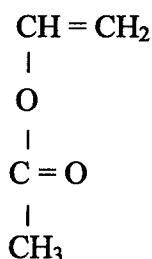
VII –

A –

1. Donner la définition d'un polymère

2. A partir du monomère l'acétate de vinyle, écrire la réaction finale conduisant à l'acétate de polyvinyle

Acétate de vinyle



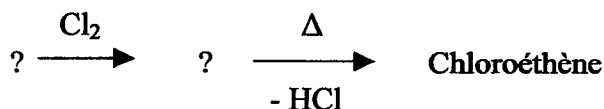
3. Les résines vinyliques sont des résines thermoplastiques. Quelles sont les principales différences entre ces résines et les résines thermodurcissables ?

4. Une des caractéristiques principales d'un polymère est sa température de transition vitreuse (Tg). De quoi s'agit-il ? Quels sont les paramètres qui ont une influence sur la Tg ?

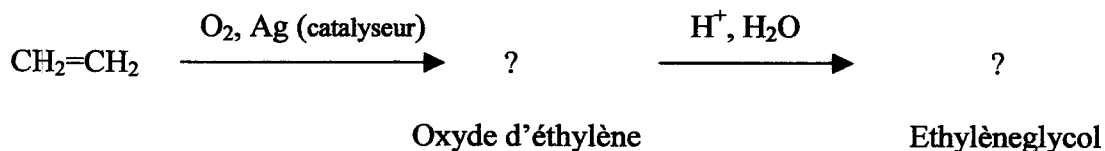
B -

Le chloroéthène (chlorure d'éthylène) est préparé à partir d'éthène selon un processus de chloration-déhydrochloration. On emploie HCl en présence d'oxygène et de CuCl₂. Dans ces conditions on obtient l'intermédiaire 1,2-dichloroéthane, qui est transformé en chlorure de vinyle par élimination de HCl.

1. Compléter et justifier la réaction de synthèse du chloroéthène



2. L'oxydation de l'éthène par l'oxygène en présence d'argent conduit à l'oxacyclopropane (oxyde d'éthylène), dont l'hydrolyse aboutit à l'éthane-1,2-diol (éthylèneglycol). Compléter et justifier les réactions suivantes :



C -

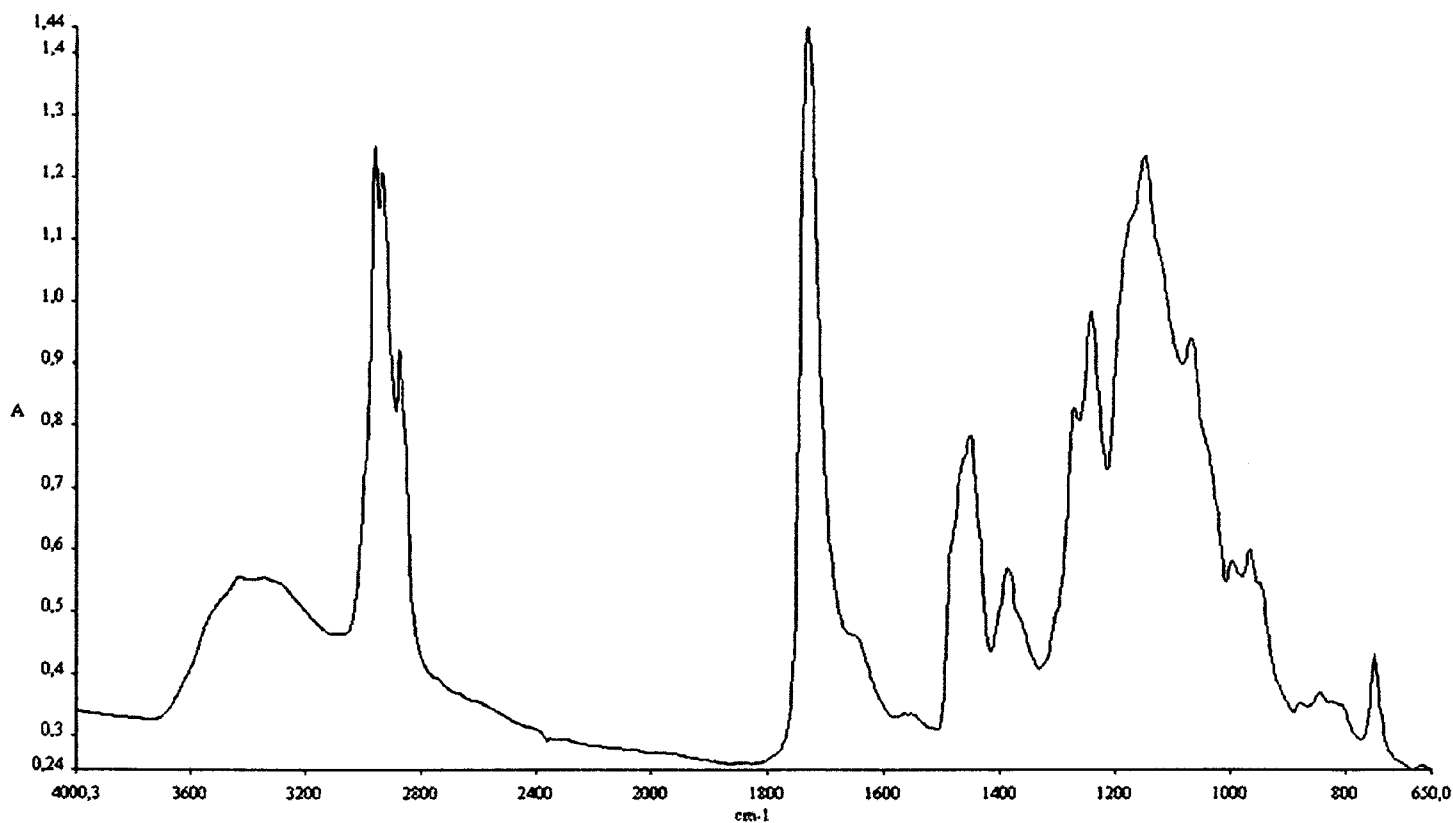
Lors d'une restauration d'un tableau, la couche picturale a été recouverte d'un vernis translucide.

Le vernis de restauration a été analysé par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) à partir d'un prélèvement effectué au scalpel sur une des bordures du tableau. Il s'agit d'un vernis acrylique qui est un copolymère à base de méthacrylate de butyle et d'éthyle.

1. Donner le principe de la spectroscopie infrarouge. Faire un descriptif des différentes composantes d'un spectromètre infrarouge.

2. À partir du spectre ci-joint, justifier l'identification de ce copolymère par l'assignement des bandes d'absorption principales.

3. Citer une ou plusieurs techniques d'analyses complémentaires à l'IRTF pour ce type d'analyse. Argumenter.



Spectre IRTF