

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

**SESSION 2013**

***CHIMIE***

**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 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.**

### Exercice I (pH)

Le vinaigre de vin est obtenu par oxydation de l'éthanol du vin par l'oxygène en présence de bactérie selon la réaction :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

Le vinaigre est donc une solution aqueuse d'acide acétique  **$\text{CH}_3\text{COOH}$** .

Dans le commerce, la concentration en acide acétique est indiquée en pourcentage massique.

1. Exprimer la concentration d'acide acétique en  $\text{mol.L}^{-1}$  d'un vinaigre à 8 % (pourcentage massique en acide acétique). On admettra que la densité du vinaigre est de 1.
2. On dilue de l'acide acétique dans l'eau de façon à obtenir une solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en acide acétique.
  - a. Ecrire les différents équilibres chimiques qui s'établissent dans cette solution aqueuse.
  - b. Calculer le pH de cette solution (on justifiera les approximations utilisées).
3. On mesure le pH d'un vinaigre, la valeur indiquée  $\text{pH} = 3,4$ . Déterminer la quantité en  $\text{mol.L}^{-1}$  d'acide acétique contenu dans ce vinaigre.
4. Illégalement, certains fabricants ajoutent de l'acide chlorhydrique au vinaigre pour le rendre plus acide. Afin de déterminer la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans le vinaigre, on dose celui-ci par une base forte (NaOH).
  - a. Ecrire les réactions de dosage.
  - b. Calculer la valeur des constantes d'équilibre des réactions de dosage, et vérifier que ces réactions peuvent être considérées comme totales.
  - c. Les deux acides seront-ils dosés séparément ? Quel acide est dosé en premier ?
  - d. D'un point de vue pratique, quel type d'électrodes utiliseriez-vous pour mesurer le pH de la solution ?
  - e. Pour étalonner le pH-mètre on souhaite fabriquer une solution tampon de pH 4,75. De manière qualitative, comment préparez vous cette solution à partir d'acide acétique et d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ?

#### Données à 298 K:

L'acide acétique est un acide faible de  $\text{pKa} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

L'acide chlorhydrique (HCl) est un acide fort

$K_e = 10^{-14}$

Masses molaires :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

## Exercice II (Solubilité)

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a pour valeur  $4,8 \cdot 10^{-20}$  à 298 K.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dissociation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dans l'eau.
2. Calculer la solubilité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dans l'eau.
3. Calculer la solubilité de ce composé dans une eau tamponnée à  $\text{pH}=7$ .
4. Dans un litre d'une solution aqueuse acidifiée ( $\text{pH}\approx 0$ ) on dissout 0,1 mole d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et 0,1 mole d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ . A cette solution on ajoute progressivement de la soude de manière à précipiter les deux ions sous formes d'hydroxydes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . On négligera la variation de volume due à l'ajout de soude.
  - a. Quel est l'hydroxyde qui précipite le premier ?
  - b. A quelle valeur de  $\text{pH}$  précipite le premier hydroxyde ?
  - c. A quelle valeur de  $\text{pH}$  précipite le deuxième hydroxyde ?
  - d. Lorsque le deuxième hydroxyde commence à précipiter, quelle est la concentration résiduelle du cation de l'hydroxyde qui avait précipité en premier (identifié à la question a) ?
  - e. En déduire une méthode de séparation des 2 cations métalliques.

**Données à 298 K :**  $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 4,8 \cdot 10^{-20}$   
 $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-13}$   
 $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $K_e = 10^{-14}$

## Exercice III (Atomistique)

L'azote N a pour numéro atomique  $Z = 7$ .

Il existe 2 isotopes naturels de l'azote :

$^{14}\text{N}$  de masse molaire  $14,003 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^{15}\text{N}$  de masse molaire  $15,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Donner la définition du mot isotope.
2. Dans la notation  $^A\text{X}$ , comment appelle-t-on le nombre A ?
3. Donner la composition l'atome  $^{15}\text{N}$  (nombre de nucléons, nombre de neutrons, nombre de protons, nombre d'électrons).
4. Déterminer l'abondance isotopique de  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ , sachant que l'azote naturel a une masse molaire de  $14,007 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
5. Pour certaines drogues telle que l'héroïne, la détermination du rapport isotopique  $^{14}\text{N} / ^{15}\text{N}$  dans les principes actifs permet de remonter à la filière de production. Citer une technique qui permettrait de déterminer ce rapport isotopique.

### Exercice IV (Thermochimie / Oxydo-réduction)

Les utilisations de l'eau oxygénée de formule chimique  $H_2O_2$  sont multiples :

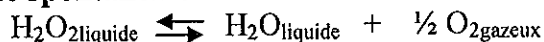
- le blanchiment de la pâte à papier et des textiles,
- le traitement des eaux usées et des eaux potables,
- la stérilisation (santé et agroalimentaire),
- la désulfuration et dénitrification des fumées,...

Elle a été notamment utilisée pendant plusieurs années comme révélateur d'hémoglobine en police scientifique. Aujourd'hui, ce test n'est plus utilisé en médecine légale car des techniques plus précises existent.

Dans un premier temps, nous allons étudier certaines caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de ce composé puis nous nous intéresserons au dosage d'une telle solution.

#### **Etude thermodynamique :**

L'eau oxygénée se décompose **spontanément** selon la réaction:



1. Exprimer la constante d'équilibre  $K$  de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.
2. Donner l'expression littérale de l'enthalpie standard de réaction de décomposition de  $H_2O_{2\text{liquide}}$ , notée  $\Delta_r H_{H_2O_2\text{liquide}}^0$  à 298K.  
Calculer  $\Delta_r H_{H_2O_2\text{liquide}}^0$  à 298K.  
Que peut-on dire de cette réaction de décomposition de l'eau oxygénée ?
3. Donner l'expression littérale de la variation d'entropie standard de décomposition de  $H_2O_{2\text{liquide}}$  à 298K, notée  $\Delta_r S_{H_2O_2\text{liquide}}^0$ .  
Calculer  $\Delta_r S_{H_2O_2\text{liquide}}^0$  à 298K.  
Justifier le signe de  $\Delta_r S_{H_2O_2\text{liquide}}^0$  à 298K.
4. On considère que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température.
  - a. Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de  $T$ .
  - b. Calculer  $\Delta_r G^\circ$  à 298K.
  - c. Ce résultat confirme-t-il que la réaction de décomposition de l'eau oxygénée est spontanée ? Justifier votre réponse.
  - d. Calculer  $K$  à  $T = 298K$ . Que peut-on en déduire ?
  - e. Pourquoi est-il cependant possible de trouver au laboratoire des solutions aqueuses d'eau oxygénée ?

**Dosage d'une solution d'eau oxygénée :**

Pour contrôler le titre d'une solution d'eau oxygénée, on dose par une solution de permanganate de potassium à  $C_{KMnO_4} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , une prise d'essai  $V_p = 10,0 \text{ mL}$  de solution d'eau oxygénée acidifiée.

L'équivalence est obtenue pour une coulée de  $V_{eq} = 19,50 \text{ mL}$  de permanganate de potassium.

5. Donner l'équation de réaction de dosage.
6. Pourquoi est-il nécessaire d'acidifier la prise d'essai d'eau oxygénée ?
7. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K'$  associée à cette réaction de dosage.
8. A partir des potentiels standards redox des couples mis en jeu, calculer la constante d'équilibre  $K'$  à 298 K. Vérifier que cette réaction est totale.
9. Lors d'un dosage, qu'appelle-t-on l'équivalence ?  
Comment repère-t-on l'équivalence pour ce dosage ?  
Etablir la relation à l'équivalence.
10. En déduire la relation littérale de  $C_{H_2O_2}$  en fonction de  $V_p$ ,  $C_{KMnO_4}$  et  $V_{eq}$ .  
Calculer  $C_{H_2O_2}$ .
11. On désire suivre ce dosage par potentiométrie à intensité nulle. Quelles électrodes utilise-t-on ?

**Données:****Données thermodynamiques à 298K :**

	$H_2O_2$ liquide	$H_2O$ liquide	$O_2$ gazeux
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ.mol}^{-1}$	-187,8	-285,8	0
$S^\circ$ en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	143	70	204,8

$\Delta_f H^\circ$  : enthalpie standard de formation

$S^\circ$  : entropie standard

**On prendra**

$$(2,3 RT) / F = 0,06 \text{ à } 298\text{K.}$$

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$F = 96500 \text{ C.}$$

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

$$E^\circ (O_{2\text{gazeux}} / H_2O_2) = 0,68 \text{ V}_{\text{ESH}}$$

$$E^\circ (MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}_{\text{ESH}}$$

## Exercice V (Chimie organique)

**A-**

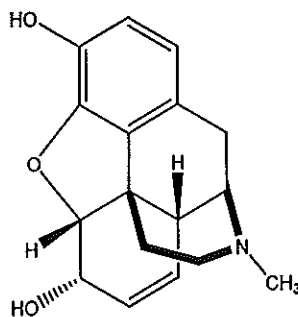
Le **1,3,5-trinitrobenzène** (TNB) est un composé organique explosif, encore plus puissant que le trinitrotoluène (TNT). La nitration du benzène à l'aide d'acides forts est possible, mais elle est dangereuse à cause de nombreuses réactions parallèles, ce qui de plus, réduit le rendement. La méthode habituelle est la décarboxylation thermique de l'acide 2,4,6-trinitrobenzoïque lui-même produit de l'oxydation de TNT.

1. Suggérer une séquence de réactions permettant de préparer le TNB à partir du toluène.
2. Nommer les produits organiques obtenus à chaque étape, selon la nomenclature officielle.
3. En fin de réaction, le TNB est caractérisé par RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) et du Carbone ( $^{13}\text{C}$ ) ainsi que par spectrométrie de masse Electrospray et analyse élémentaire.
  - a. Combien de protons différents et de carbone différents obtient-on en RMN ? Argumenter.
  - b. Quel sera le pic moléculaire obtenu en spectrométrie de masse ?
  - c. Donner la composition centésimale obtenue par analyse élémentaire.

**B-**

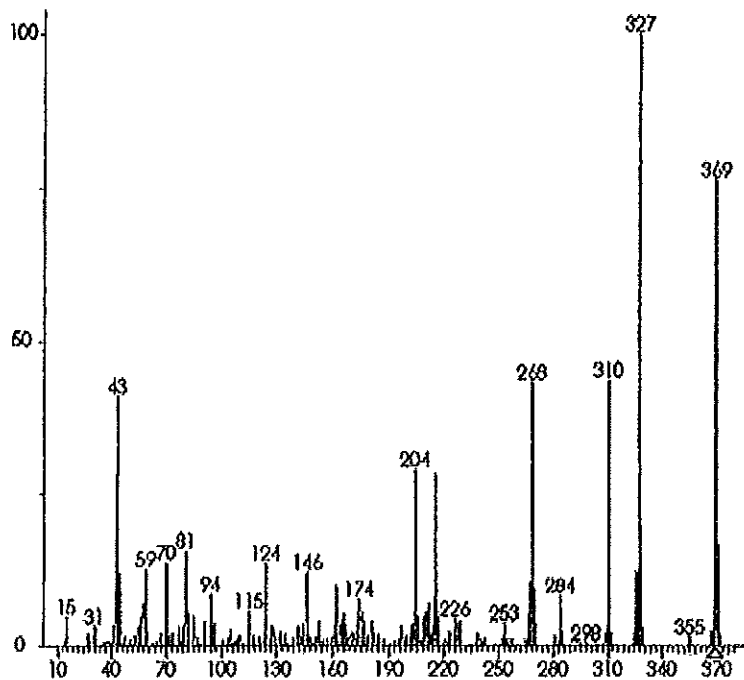
Lors d'une perquisition chez un trafiquant, de la poudre blanche a été prélevée et envoyée au laboratoire pour analyses. Le composé a été identifié comme étant de l'héroïne par spectrométrie de Masse et RMN du proton et du carbone.

1. Sachant que l'héroïne est obtenue par estérification des deux hydroxyles de la morphine avec de l'anhydride acétique, en présence d'un catalyseur, donner l'équation bilan de la réaction.



*Structure de la morphine*

2. Quel(s) avantage(s) y-a-t-il à utiliser l'anhydride acétique (anhydride éthanoïque) plutôt que de l'acide acétique (acide éthanoïque) lors de ces estérifications ? Argumenter.
3. Les deux hydroxyles de la morphine ont-ils la même réactivité ? Expliquer.
4. Le spectre de masse de l'héroïne est le suivant :



Rappeler brièvement le principe de la spectrométrie de masse. Que reporte-on en abscisses et en ordonnées sur le spectre précédent ? Le pic de l'ion moléculaire de l'héroïne (diacétyl morphine) étant celui à 369, à quoi correspond le pic à 327 ?

5. Sachant que la **codéine**, un analgésique léger souvent utilisé comme antitussif, est aussi synthétisée par monométhylation en milieu basique (NaOH) de la morphine, donner la structure de cette molécule. Expliquer la sélectivité.

**Données :**

Masses molaires atomiques :  $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$