L'énoncé de cette épreuve, commune aux candidats des concours MP et TSI, comporte 4 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

ANALYSE QUANTITATIVE D'UN COMPOSÉ DE TYPE PEROVSKITE

Le titanate de calcium $CaTiO_3$ ou « perovskite » a donné son nom à une structure générale ABO_3 dans laquelle cristallisent plusieurs composés possédant des propriétés physico-chimiques très intéressantes.

Le présent problème a pour but de décrire cette structure et de proposer une méthode d'analyse quantitative permettant de déterminer l'écart à la stœchiométrie dans le composé $SrFeO_3$ de type perovskite.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies ; en particulier, il convient de rappeler avec précision les références des questions abordées.

Données numériques

→ Données générales :

- $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$ V à 298 K, où F désigne la constante de Faraday et ln le logarithme népérien.
- 1 pm=10^{-12} m (pm : picomètre).
- Nombre d'Avogadro : $N_A=6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}.

→ Numéros atomiques Z :

Élément	O	Fe	Sr
Z	8	26	38

→ Masses molaires atomiques M :

Élément	O	S	K	Cr	Fe	Sr
M / ($g.mol^{-1}$)	16,0	32,1	39,1	52,0	55,8	87,6

→ Potentiels standard d'oxydoréduction (solution aqueuse à 298 K) :

Couple Oxydant/Réducteur	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Cu^{2+}/Cu	Sn^{4+}/Sn^{2+}	Sr^{2+}/Sr
E° / V	1,33	0,77	0,34	0,15	–2,89

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2872 - Wadifa Info - page 1/5

1. Première partie
Quelques propriétés structurales

1.1. Donner les configurations électroniques dans l'état fondamental de l'oxygène (O) du fer (Fe) et du strontium (Sr). Quelles sont les positions (ligne, colonne) de chacun de ces éléments dans la table périodique des éléments. À quel bloc appartient chacun d'eux ? Justifier.

1.2. Déterminer de même la configuration électronique des ions Sr^{2+} et O^{2-}. Commenter

1.3. Quel devrait être le degré d'oxydation du fer dans $SrFeO_3$ sachant que le strontium Sr est au degré +II et l'oxygène au degré –II ?

1.4. $SrFeO_3$ cristallise dans un système cubique : les ions Sr^{2+} occupent les sommets de la maille alors que les ions O^{2-} sont situés aux centres des faces et l'ion du fer au centre du cube.
Dessiner une maille élémentaire de $SrFeO_3$? Combien de motifs $SrFeO_3$ contient-elle ? Est-elle primitive ?

1.5. Déterminer l'expression littérale et calculer la valeur numérique de la masse volumique théorique ρ_{th} de $SrFeO_3$ sachant que le paramètre de la maille de $SrFeO_3$ vaut a≈380 pm.

2. Deuxième partie
Détermination de la formule développée d'une perovskite par analyse chimique

La masse volumique expérimentale ρ_{exp} de $SrFeO_3$ est légèrement inférieure à la masse volumique théorique ρ_{th} calculée en 1.5. D'autre part l'analyse qualitative du composé montre l'existence de fer au degré d'oxydation +III.

Pour expliquer ces constatations expérimentales, on propose la formule développée suivante :

$$SrFeO_{3-x} \equiv Sr^{2+}Fe_a^{3+}Fe_b^{4+}O_{3-x}^{2-}$$

où a, b et x sont des nombres réels.

Dans cette partie on se propose d'étudier une procédure expérimentale permettant de déterminer l'écart à la stœchiométrie x par des dosages appropriés des différents éléments mis en jeu.

2.1. Préliminaire

2.1.1. En exploitant la conservation de la quantité de matière du fer et la neutralité électrique de $SrFeO_{3-x}$, exprimer a et b en fonction de x.
La valeur réellement prise par x dépend du mode opératoire de préparation de $SrFeO_{3-x}$ ainsi que des traitements ultérieurs qu'il subit.

2.1.2. En déduire l'intervalle des valeurs permises pour x.

2.1.3. Exprimer les pourcentages massiques p du strontium, p' du fer total, t du fer à l'état d'oxydation +III et q du fer à l'état d'oxydation +IV en fonction de x et des masses molaires des différents éléments.

2.2. Mise en solution de $SrFeO_{3-x}$

Afin de pouvoir effectuer les différents dosages nécessaires, on commence par préparer une solution homogène par dissolution complète de $SrFeO_{3-x}$ selon le mode opératoire suivant :

Dans un bécher de contenance suffisante, on place une masse m=200 mg de $SrFeO_{3-x}$ *pesée avec précision* et on ajoute, à l'aide d'une éprouvette graduée, 10 à 15 mL d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe ensuite au voisinage de l'ébullition. Après *dissolution totale* du produit à analyser, on ajoute 30 mL d'eau distillée et on chauffe à l'ébullition jusqu'à ramener le volume total de la solution (homogène) à environ 30 mL.

Dans toute la suite du problème on désignera cette solution homogène par Sh.

2.2.1. Dessiner schématiquement un bécher et une éprouvette graduée.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2872 - Wadifa Info - page 2/5

2.2.2. Pourquoi chauffe-t-on la solution ?

2.3. Dosage gravimétrique du strontium

Par suite de la présence de fer, il est impossible de faire précipiter le strontium sous forme d'hydroxyde sans provoquer une précipitation partielle de l'hydroxyde de fer. Pour cela on procède par dosage gravimétrique du strontium sous forme de $SrSO_4$ en milieu alcoolique : à 25 °C, 1 litre d'éthanol à 50 % dissout environ 10^{-4} gramme de $SrSO_4$.

2.3.1. Donner le nom de $SrSO_4$.
2.3.2. Déterminer la solubilité molaire volumique s de $SrSO_4$ en solution alcoolique d'éthanol à 50 % à 25 °C et en déduire la constante de solubilité $K_s(SrSO_4)$ dans les mêmes conditions.

À une solution Sh préparée selon le mode opératoire décrit en 2.2., on ajoute 50 mL d'acide sulfurique concentré et 50 mL d'éthanol. Après précipitation *complète* de $SrSO_4$, on procède à un filtrage, puis un rinçage et enfin un séchage de $SrSO_4$. La pesée du produit obtenu donne $m(SrSO_4)\approx198{,}6$ mg.
2.3.3. En déduire le pourcentage massique p du strontium dans $SrFeO_{3-x}$.

2.4. Dosage du fer total

Pour déterminer le pourcentage massique du fer total on procède par dosage rédox. Pour cela on commence par réduire le fer total à l'état de fer +II (Fe^{2+}).

À une solution Sh préparée selon le mode opératoire expliqué en 2.2. on ajoute un excès de chlorure stanneux (Sn^{2+},$2Cl^-$).

2.4.1. Montrer que le chlorure stanneux permet de réduire quantitativement les ions ferriques Fe^{3+} en ions ferreux Fe^{2+}. Pour cela on écrira la réaction d'oxydoréduction entre Fe^{3+} et Sn^{2+} et on calculera sa constante d'équilibre K_1 à 25 °C.
2.4.2. Montrer de même que le chlorure stanneux permet de réduire de façon quantitative les ions Fe^{4+} en ions Fe^{2+}. Pour cela on comparera d'abord les potentiels standard d'oxydoréduction $E°(Fe^{4+}/Fe^{3+})$ et $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ sachant que les ions Fe^{3+} sont stables en solution aqueuse à pH=0. Écrire la réaction prépondérante qui a lieu entre Fe^{4+} et Sn^{2+} quand on ajoute le chlorure stanneux.

Pour éliminer les ions d'étain stanneux Sn^{2+} qui n'ont pas réagit, on ajoute un léger excès de sulfate de cuivre (Cu^{2+},SO_4^{2-}).

2.4.3. Montrer que les ions Cu^{2+} permettent d'oxyder sélectivement les ions Sn^{2+} à l'exception des ions Fe^{2+}. Écrire la réaction d'oxydation de Sn^{2+} par Cu^{2+} et calculer sa constante d'équilibre K_2 à 25 °C.
2.4.4. Quel est l'intérêt pratique d'utiliser les ions Cu^{2+} comme agent oxydant sélectif pour les ions Sn^{2+} ?

Par filtration on obtient une solution limpide contenant les ions Fe^{2+}, Sn^{4+} et Cu^{2+} (excès). On procède alors à un dosage rédox des ions Fe^{2+} par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide.

2.4.5. Représenter schématiquement le montage utilisé pour réaliser le dosage des ions Fe^{2+} par $Cr_2O_7^{2-}$ en précisant la légende de la verrerie utilisée.

Pour préparer la solution de dichromate de potassium ($2K^+$,$Cr_2O_7^{2-}$) de concentration molaire volumique c on place une masse m de dichromate de potassium dans une fiole jaugée de 100 mL que

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2872 - Wadifa Info - page 3/5

l'on remplit ensuite avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

2.4.6. Représenter schématiquement une fiole jaugée.
2.4.7. Calculer la masse m à prélever pour préparer une solution de dichromate de potassium de concentration $c=10^{-2}$ mol.L^{-1}.
2.4.8. Écrire la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre K_3 à 25 °C. Commentaire.
2.4.9. Pourquoi doit-on réaliser ce dosage en milieu acide ?
2.4.10. Y a-t-il un risque de réaction des ions $Cr_2O_7^{2-}$ avec Sn^{4+} ou avec Cu^{2+} ? Pourquoi ?
2.4.11. Le volume de la solution de dichromate de potassium de concentration $c=10^{-2}$ mol.L^{-1} nécessaire pour atteindre l'équivalence est $v_1\approx18{,}0$ mL. En déduire le pourcentage massique p' du fer total.
2.4.12. Déterminer la valeur expérimentale du rapport atomique R=n(Sr)/n(Fe) dans le composé étudié ; n(Sr) (resp. n(Fe)) désignant la quantité de matière de strontium (resp. de fer) dans une masse donnée du composé étudié.
La formule développée proposée est-elle en accord avec ce résultat ?

2.5. Dosage du fer (+IV)

Le dosage du fer (+IV) se fait en trois étapes à réaliser sur une nouvelle solution Sh.

- **1ère étape** : On commence tout d'abord par réduire les ions Fe^{4+} par un léger *excès* d'ions Fe^{2+} d'une solution de sel de Mohr de concentration molaire volumique connue approximativement. Pour cela on prélève *exactement* 20 mL de cette solution qu'on ajoute à une solution Sh préparée selon le mode opératoire décrit en 2.2.

2.5.1. Dessiner schématiquement et donner le nom de la verrerie qu'on utilise habituellement pour effectuer le prélèvement cité ci-dessus.
2.5.2. Montrer que les ions Fe^{2+} permettent de réduire sélectivement les ions Fe^{4+} et écrire la réaction d'oxydoréduction correspondante.

- **2ème étape** : L'excès d'ions Fe^{2+} est ensuite dosé à l'aide d'une solution de dichromate de potassium de concentration molaire volumique $c=10^{-2}$ mol.L^{-1}. Il faut verser un volume $v_2=19$ mL de cette solution pour atteindre l'équivalence.

2.5.3. En déduire l'expression de la quantité de matière $n_{ex}(Fe^{2+})$ des ions Fe^{2+} dans la solution dosée.

- **3ème étape** : Pour étalonner la solution du sel de Mohr utilisée, on effectue le dosage d'un prélèvement de 20 mL de cette solution à l'aide de la solution de dichromate de potassium de concentration molaire volumique $c=10^{-2}$ mol.L^{-1}. Il faut verser un volume $v_3=22{,}6$ mL de cette solution pour atteindre l'équivalence.

2.5.4. En déduire l'expression de la quantité de matière $n_{Mo}(Fe^{2+})$ des ions Fe^{2+} contenue dans le prélèvement dosé de la solution de sel de Mohr.
2.5.5. Exprimer la quantité de matière $n(Fe^{4+})$ des ions Fe^{4+} contenue dans une solution Sh et en déduire le pourcentage massique q des ions Fe^{4+} dans $SrFeO_{3-x}$.

2.6. Détermination de l'écart à la st œchiométrie x

2.6.1. Déduire de ce qui précède le pourcentage massique t des ions Fe^{3+} dans $SrFeO_{3-x}$.
2.6.2. Exprimer l'écart à la stœchiométrie x en fonction de t et p' puis calculer sa valeur numérique.

Fin de l'épreuve

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2872 - Wadifa Info - page 4/5

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — النموذج التالي للتحضير

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — قناة واتساب

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — قناة يوتيوب

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — أرسل النموذج لصديق

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me