

34^e ● LYMPIADES DE CHIMIE

Le ciment haut en couleurs

ÉPREUVE PRATIQUE – SUJET

DOCUMENT DESTINÉ AU CANDIDAT

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 11 pages.

NOTES IMPORTANTES

- *Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies dans le sujet, en particulier les données de sécurité.*
- *Les candidats commenceront obligatoirement par la partie A.*
- *Les parties A et B sont indépendantes.*
- *Le compte-rendu sera rédigé sous la forme d'un « cahier de laboratoire ». Une notice précisant les attentes concernant celui-ci est fournie en ANNEXE.*
- *L'évaluation portera sur la compréhension des phénomènes, la qualité des gestes expérimentaux et des résultats obtenus, ainsi que sur la capacité du candidat à communiquer, aussi bien à l'écrit qu'à l'oral.*

IL EST ATTENDU DU CANDIDAT UN RESPECT DE L'ENSEMBLE DES RÈGLES DE SÉCURITÉ POUR LES PERSONNES ET LES BIENS.

L'équipe ayant élaboré cette épreuve remercie Hervé QUANTIN de la société EQUIOM pour la fourniture du ciment étudié, ainsi que Sandrine GAUFFINET, chercheuse au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de l'université de Bourgogne-Franche-Comté, pour les analyses effectuées sur le ciment par fluorescence X.

Introduction

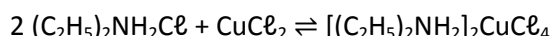
La chimie intervient à de nombreux niveaux dans les espaces urbains. On propose dans ce sujet d'étudier deux substances chimiques susceptibles d'intervenir dans l'architecture urbaine : le ciment, constituant du béton, et les composés thermochromes.

- Le béton est présent dans la plupart des structures architecturales actuelles. Il peut prendre toutes les formes tout en alliant performances techniques, durabilité et esthétique. C'est un matériau **composite** constitué de matières inertes, appelées granulats (gravier, sables, etc.), d'un liant, appelé ciment, qui permet d'agglomérer les granulats, et d'adjuvants, qui modifient les propriétés physiques et chimiques du mélange. Mêlés à de l'eau, tous ces constituants forment une pâte de fluidité variable qui peut, selon le but recherché, être moulée en atelier (pierre artificielle) ou coulée sur chantier. Le béton fait alors « prise », c'est-à-dire qu'il se solidifie.
- Les composés thermochromes ont la capacité de modifier leurs propriétés optiques (par exemple en changeant de couleur) selon la température du milieu dans lequel ils se trouvent. Ces espèces présentent plusieurs intérêts : par exemple, elles peuvent être utilisées par revêtement sur les routes pour indiquer un risque de verglas lorsque les températures sont négatives, ou sur des capteurs solaires thermiques pour réguler leurs températures en limitant les rayonnements absorbés afin d'éviter toute détérioration.

Ce sujet propose de réaliser la synthèse d'un composé thermochrome solide et d'étudier la composition d'un ciment.

A. Synthèse d'un composé thermochrome solide

Le tétrachlorocuprate de diéthylammonium $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ présente des propriétés thermochromes : vert à température ambiante, il devient jaune quand la température avoisine $50\text{ }^\circ\text{C}$. On se propose de le synthétiser par réaction entre du chlorure de diéthylammonium et du chlorure de cuivre (II) en milieu alcoolique. L'équation de la réaction modélisant la synthèse est :



1. Synthèse du brut réactionnel

Les deux réactifs et le produit sont sensibles à l'humidité. Pour les protéger au cours de la synthèse, il faut utiliser des solvants anhydres et placer une garde à chlorure de calcium (voir schéma ci-dessous) en haut du réfrigérant. Le chlorure de calcium anhydre, $CaCl_2(s)$, est un desséchant car il absorbe l'eau et permet d'éviter que l'eau présente dans l'air ne pénètre dans le montage.

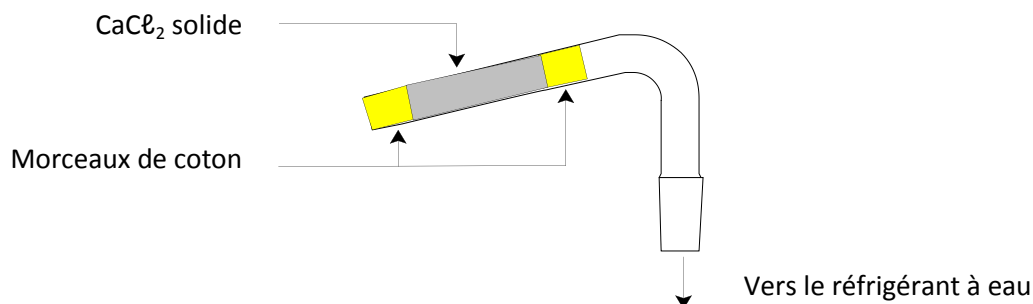


Schéma d'une garde à chlorure de calcium anhydre

Mettre en œuvre le protocole suivant :

- Réaliser un dispositif de chauffage à reflux en utilisant un ballon bicol de 100 mL et un réfrigérant à eau préalablement stockés à l'étuve. Le réfrigérant sera muni d'une garde à chlorure de calcium, qui sera mise en place par l'examineur.
- Dans le ballon bicol de 100 mL, introduire 2,20 g de chlorure de diéthylammonium $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ (prépesé) et 15 mL de propan-2-ol à l'aide d'une dispensette.
- Chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à dissolution du chlorure de diéthylammonium, puis remplacer la plaque chauffante par un agitateur magnétique non chauffant.
- Dans un erlenmeyer muni d'un réfrigérant à air, introduire 1,35 g de $CuCl_2$ anhydre (prépesé) et 3 mL d'éthanol absolu à l'aide d'une dispensette.
- Chauffer l'erlenmeyer sur la plaque chauffante jusqu'à dissolution.
- Placer une ampoule de coulée isobare sur le col latéral du ballon. Verser le contenu de l'erlenmeyer dans l'ampoule de coulée et la boucher.
- Sous agitation, introduire progressivement dans le ballon le contenu de l'ampoule de coulée.
- En maintenant l'agitation, laisser refroidir le milieu réactionnel à l'air jusqu'à température ambiante, puis placer le ballon dans un bain d'eau et de glace pendant au moins 5 minutes jusqu'à cristallisation du tétrachlorocuprate de diéthylammonium.

2. Traitement du brut réactionnel

Appel n° 1 : Proposer un protocole permettant d'isoler le tétrachlorocuprate de diéthylammonium du milieu réactionnel.

À l'issue de l'appel, mettre en œuvre le protocole fourni par l'examineur.

.....
Protocole distribué au candidat à l'issue de l'appel n° 1 :

- Introduire 8 mL de propan-2-ol dans un erlenmeyer, le boucher et le placer dans un bain d'eau glacée.
 - Sortir le ballon du bain eau-glace et essuyer sa paroi extérieure.
 - Essorer le solide sur Büchner. Laver le solide avec deux fois 4 mL de propan-2-ol froid.
 - Laisser l'aspiration sur la fiole à vide pendant 10 minutes afin de sécher les cristaux.
 - Récupérer le solide et le placer dans une boîte de Pétri préalablement tarée et étiquetée avec le nom et le n° de poste. Noter la masse de produit brut obtenu.
-

Déterminer le rendement de la synthèse.

3. Observation des propriétés thermochromes

Partie à traiter uniquement en fin d'épreuve :

À l'aide du matériel présent sur la paillasse, concevoir un protocole permettant de vérifier que le composé synthétisé possède bien les propriétés thermochromes attendues. Présenter ce protocole sous la forme d'un schéma légendé réalisé sur le cahier de laboratoire et le mettre en œuvre.

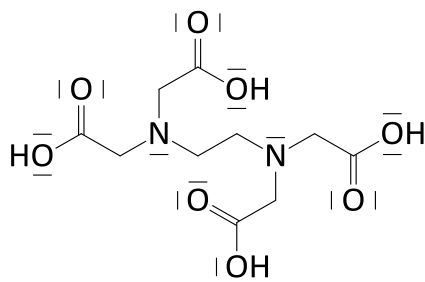
B. Étude de la composition d'un ciment

Le ciment Portland® (l'un des plus utilisés) contient divers oxydes anhydres (de calcium, de magnésium, de fer, de silicium, d'aluminium,...). L'hydratation de ces oxydes produit des silicates de calcium et des aluminates de calcium hydratés (par exemple le silicate tricalcique Ca_3SiO_5) ainsi que de l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ce qui conduit à la formation d'un gel à l'origine du phénomène dit de « prise ».

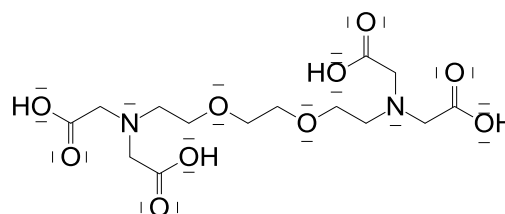
À partir d'un ciment Portland® commercial, une solution aqueuse S a été préparée par dissolution en milieu acide d'une masse $m = 2,00$ g de ciment pour obtenir $V_S = 1,00$ L de solution S . Cette solution contient donc des ions métalliques issus du ciment, notamment Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Dans cette partie, on propose de titrer les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) contenus dans cette solution S en utilisant des réactions de complexation. Les concentrations de ces deux ions sont respectivement voisines de $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

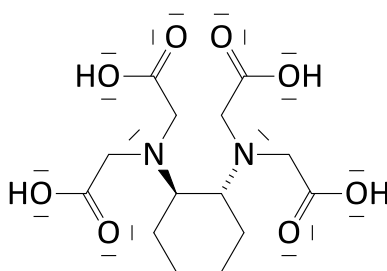
Une réaction de complexation est une réaction entre un cation métallique M^{n+} et une ou plusieurs molécules possédant des doublets non liants, appelées « ligands », dont quelques exemples sont donnés ci-dessous :



EDTA : abréviation du nom anglais
Ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetic acid

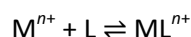


EGTA : abréviation du nom anglais Ethylene glycol-
bis(2-aminoethylether)- N,N,N',N' -tetraacetic acid



CDTA : abréviation du nom anglais *trans*-1,2-Diaminocyclohexane- N,N,N',N' -tetraacetic acid

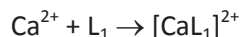
Le ligand, noté L , se fixe alors au cation métallique grâce à ses doublets non liants, selon une réaction d'équation :



Les réactions de complexation sont souvent rapides et totales. Elles sont donc de bonnes candidates pour servir de réaction support aux titrages de cations métalliques.

1. Titrage des ions calcium

Le titrage des ions calcium de la solution S utilise une solution aqueuse S_1 d'un ligand L_1 à une concentration connue $C_1 = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La réaction de titrage se produisant a pour équation :



Il s'agit d'un titrage colorimétrique réalisé en présence d'un indicateur coloré : la murexide. Pour que le titrage fonctionne correctement, le pH ne peut pas être choisi au hasard et doit être fixé au départ.

Au cours de ce titrage, les ions fer (III) et aluminium (III) contenus dans la solution S n'interviennent pas car ils ont au préalable été « chimiquement masqués » par réaction avec de la triéthanolamine.

Appel n° 2 : À l'aide des documents ci-dessous et de vos connaissances :

- Proposer un ligand L_1 pertinent pour titrer sélectivement les ions calcium.
- Indiquer les conditions de pH à imposer au départ pour que le titrage soit exploitable.
- Proposer, en justifiant sa valeur, un volume V_0 de solution S à titrer.

À l'issue de l'appel, mettre en œuvre le protocole de titrage fourni par l'examineur.

Document 1 : Comportement de cations métalliques avec différents ligands

À toute réaction de complexation est associée une constante d'équilibre notée β , qui dépend de la température.

Les valeurs de $\log(\beta)$ à 25 °C pour des réactions de complexation impliquant différents cations métalliques et les ligands EDTA, EGTA et CDTA sont données ci-dessous :

$\log(\beta)$ à 25 °C	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
EDTA	1,9	8,7	16,4	10,7	25,1	18,4	18,8
EGTA	1,4	5,2	13,9	10,9	20,5	13,6	17,8
CDTA	2,7	10,3	18,6	12,5	28,1	19,4	21,3

Une réaction de complexation est d'autant plus totale que la grandeur $\log(\beta)$ qui lui est associée est grande.

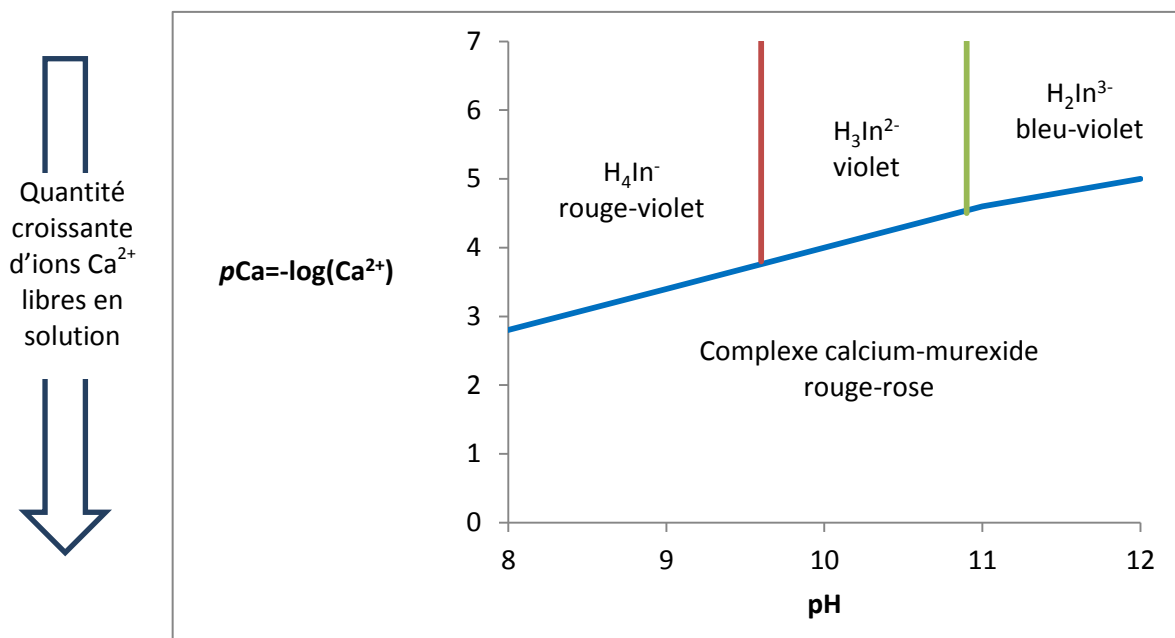
Une réaction 2 peut être considérée comme négligeable devant une réaction 1 si :

$$\frac{\beta_{\text{réaction 1}}}{\beta_{\text{réaction 2}}} \geq 10^4 \Leftrightarrow \log(\beta_{\text{réaction 1}}) - \log(\beta_{\text{réaction 2}}) \geq 4.$$

Document 2 : Domaines de prédominance de la murexide et du complexe entre la murexide et le calcium

La murexide est une espèce chimique qui présente diverses formes acido-basiques, H_4In^- , H_3In^{2-} et H_2In^{3-} , de couleurs différentes.

La murexide est un ligand pouvant réagir avec les ions calcium pour former un complexe coloré.

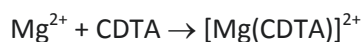


$$pCa = -\log[Ca^{2+}]$$

Plus pCa est grand et moins il y a d'ions Ca^{2+} dans le milieu réactionnel. À l'inverse, plus pCa est petit et plus la quantité d'ions Ca^{2+} présents est importante.

2. Titrage des ions magnésium

On titre les ions magnésium présents dans $V'_0 = 50$ mL de solution S par une solution aqueuse S_2 contenant le ligand CDTA à la concentration molaire $C_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La réaction support du titrage a pour équation :



Pour les mêmes raisons que lors du titrage précédent, les ions fer (III) et aluminium (III) contenus dans la solution S n'interviennent pas.

Il est par ailleurs nécessaire de faire réagir totalement les ions calcium avec le ligand L_1 identifié à la partie B.1, de sorte qu'ils n'interfèrent pas lors du titrage des ions magnésium. Pour cela, on introduit un certain volume V_1 de la solution S_1 de ligand L_1 dans la solution S .

L'indicateur coloré utilisé pour ce titrage est le bleu de méthylthymol. Le changement de couleur se produisant à l'équivalence (du bleu au gris) est difficile à repérer à l'œil nu car il est progressif. Pour affiner la détermination de l'équivalence, on propose de suivre le titrage à l'aide d'un spectrophotomètre visible, à une longueur d'onde fixée de 620 nm.

Appel n° 3 :

- Indiquer la valeur minimale du volume V_1 de solution S_1 à utiliser, en justifiant le raisonnement.
- Proposer un protocole permettant de suivre par spectrophotométrie le titrage des ions magnésium par le CDTA.

À l'issue de l'appel, mettre en œuvre le protocole de titrage fourni par l'examineur.

3. Détermination de la composition du ciment étudié

Les cimentiers expriment la composition d'un ciment en donnant les teneurs massiques des oxydes (CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, etc.) présents.

Soit m_{oxyde} la masse d'un certain oxyde contenue dans une masse m_{ciment} de ciment ; la teneur massique de cet oxyde dans le ciment est définie par la relation :

$$w = \frac{m_{oxyde}}{m_{ciment}}$$

On note m la masse de ciment utilisée pour préparer un volume V_S de solution S .

- Établir l'expression littérale permettant de calculer les teneurs massiques des oxydes CaO et MgO en fonction des grandeurs m , V_S , C_1 , C_2 , V_0 , V'_0 , V_{eq1} , V_{eq2} .
- Les titrages des ions Al³⁺ et Fe³⁺ présents dans la solution S s'effectuent à l'aide de ligand L selon la réaction support de titrage d'équation $M^{n+} + L \rightarrow ML^{n+}$; ils ont conduit aux résultats suivants :

Cation	V_0 (volume de la prise d'essai en mL)	C_L (en mol·L ⁻¹)	V_{eq} (en mL)
Al ³⁺	100	0,030	6,00
Fe ³⁺	100	0,030	2,60

Notations utilisées :

V_{eq} est le volume de solution titrante nécessaire pour atteindre l'équivalence lors du dosage du cation M^{n+} dans une prise d'essai de volume V_0 . La concentration molaire de la solution titrante est notée C_L .

- Établir l'expression littérale permettant de calculer les teneurs massiques des oxydes Al₂O₃ et Fe₂O₃ en fonction des grandeurs définies ci-dessus.
- Comparer les valeurs des teneurs massiques obtenues expérimentalement par titrage à celles obtenues par une autre technique d'analyse (fluorescence X) pour le même ciment, et reproduites ci-dessous :

Oxyde	Teneur massique
CaO	67,20%
MgO	4,16%
Al ₂ O ₃	3,51%
Fe ₂ O ₃	3,01%





DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES RELATIVES AUX RÉACTIFS ET PRODUITS UTILISÉS***Solubilités de quelques espèces dans le propan-2-ol***






	Solubilité à froid	Solubilité à chaud
Chlorure de cuivre II CuCl_2	Grande	Grande
Chlorure de diéthylammonium $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	Grande	Grande
Tétrachlorocuprate de diéthylammonium $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$	Faible	Grande




Masses molaires de différentes espèces chimiques

	Masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Chlorure de cuivre II CuCl_2	134,5
Chlorure de diéthylammonium $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	109,5
Tétrachlorocuprate de diéthylammonium $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$	353,5
Oxyde de calcium CaO	56,1
Oxyde de magnésium MgO	40,3
Oxyde d'aluminium (III) Al_2O_3	102
Oxyde de fer (III) Fe_2O_3	159,7

DONNÉES DE SÉCURITÉ RELATIVES AUX RÉACTIFS ET PRODUITS UTILISÉS

<p>CHLORURE DE CUIVRE II (CuCl₂)</p> 	<p>H302 – Nocif en cas d’ingestion H319 – Provoque une sévère irritation des yeux P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>TETRACHLOROCUPRATE DE DIETHYLAMMONIUM SOLIDE [(C₂H₅)₂NH₂]₂CuCl₄</p> 	<p>Pas d’information disponible. Porter des gants et des lunettes.</p>
<p>CHLORURE DE DIETHYLAMMONIUM SOLIDE (C₂H₅)₂NH₂Cl</p> 	<p>H315+H319+H335 – Provoque une irritation cutanée, oculaire ou des voies respiratoires P261 – Eviter de respirer les poussières P302+P352 – EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : laver abondamment à l’eau et au savon P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l’eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>PROPAN-2-OL</p> 	<p>H226 – Liquide et vapeurs inflammables H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux H 336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges P233 – Maintenir le récipient fermé de manière étanche P210 – Tenir à l’écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer. P262 – Eviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l’eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>

<p>ETHANOL ABSOLU</p> 	<p>H225 – Liquide et vapeurs très inflammables H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux H 336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges P233 – Maintenir le récipient fermé de manière étanche P210 – Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer. P262 – Eviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>SOLUTION AQUEUSE DE TRIETHANOLAMINE</p> 	<p>H319 – Provoque une sévère irritation des yeux P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>SOLUTION AQUEUSE D'EDTA</p> 	<p>H315 – Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>SOLUTION AQUEUSE D'EGTA</p> 	<p>H315 – Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>SOLUTION AQUEUSE DE CDTA</p> 	<p>H315 – Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>PREPARATION DE BLEU DE METHYLTHYMOL</p>	<p>P262 - Eviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements</p>

<p>SOLUTION AQUEUSE CONCENTREE D'AMMONIAC</p> 	<p>H226 – Liquide et vapeurs inflammables EUH019 – Peut former des peroxydes explosifs H332 – Nocif par inhalation H315 – Provoque une irritation cutanée H319 - Provoque une sévère irritation des yeux EUH066 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau P403 – Stocker dans un endroit bien ventilé P210 – Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer. P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P301+P310 – EN CAS D'INGESTION : appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.</p>
<p>MUREXIDE</p> 	<p>H302 – Nocif en cas d'ingestion H315+H319+H335 – Provoque une irritation cutanée, oculaire ou des voies respiratoires P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>SOLUTION AQUEUSE CONCENTREE D'HYDROXYDE DE SODIUM (Na⁺ + OH⁻)</p> 	<p>H314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P305+P351+P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>

34^e ● LYMPIADES DE CHIMIE

Protocoles distribués au candidat, au fur et à mesure de l'épreuve :

Protocole distribué au candidat à l'issue de l'appel n° 1 :

- Introduire 8 mL de propan-2-ol dans un erlenmeyer, le boucher et le placer dans un bain d'eau glacée.
 - Sortir le ballon du bain eau-glace et essuyer sa paroi extérieure.
 - Essorer le solide sur Büchner. Laver le solide avec deux fois 4 mL de propan-2-ol froid.
 - Laisser l'aspiration sur la fiole à vide pendant 10 minutes afin de sécher les cristaux.
 - Récupérer le solide et le placer dans une boîte de Pétri préalablement tarée et étiquetée avec le nom et le n° de poste. Noter la masse de produit brut obtenu.
-

Protocole distribué au candidat à l'issue de l'appel n° 2 :

- Dans un bécher de 150 mL, introduire précisément un volume $V_0 = 25$ mL de solution S.
 - Ajouter 25 mL de solution de triéthanolamine.
 - À l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH à $12,5 \pm 0,5$ avec une solution d'hydroxyde de sodium à $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - Ajouter la préparation de murexide prépesée.
 - Titrer par la solution aqueuse S_1 d'EGTA à $3,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'au virage de l'indicateur coloré.
-

Protocole distribué au candidat à l'issue de l'appel n° 3 :

- Dans un bécher de 250 mL, introduire précisément un volume $V'_0 = 50$ mL de solution S.
 - Ajouter 50 mL d'une solution aqueuse de triéthanolamine.
 - Ajouter le volume suivant de solution S_1 : volume V_1 déterminé précédemment + 1,5 mL.
 - À l'aide d'une dispensette, introduire 9 mL de la solution d'ammoniac placée sous la hotte.
 - À l'aide d'un pH-mètre, vérifier que le pH du milieu vaut $10,5 \pm 0,5$.
 - Ajouter la préparation de bleu de méthylthymol prépesée.
 - Sous agitation, verser 9 mL de solution titrante S_2 .
 - Prélever un peu du milieu réactionnel pour remplir une cuve de spectrophotomètre.
 - Mesurer l'absorbance du contenu de la cuve à 620 nm (le blanc a été réalisé au préalable par l'examineur). Reverser le contenu de la cuve dans le milieu réactionnel sans la rincer.
 - Sous agitation, ajouter 0,5 mL de solution S_2 .
 - Rincer la cuve avec environ 1 mL de milieu réactionnel et mettre la solution de rinçage dans le milieu réactionnel.
 - Remplir la cuve avec du milieu réactionnel et mesurer l'absorbance du contenu de la cuve à 620 nm.
 - En utilisant toujours la même cuve, répéter l'opération après chaque ajout de 0,5 mL de solution S_2 sur un intervalle de 4 mL.
 - L'équivalence peut être repérée en traçant l'évolution de l'absorbance en fonction du volume de solution S_2 de CDTA versé. Le volume équivalent sera noté V_{eq2} .
-