

Préambule

Ce document est une proposition de correction d'épreuve du CAPES externe de physique-chimie. Il ne doit pas être considéré comme un modèle de copie à rendre mais plutôt comme une aide à la correction.

Il est possible que quelques erreurs se soient glissées dans cette version. Si vous pensez en avoir trouvé une, merci de me contacter via l'adresse phy-chim@laposte.net ou en flashant le QR-code suivant ;



Si vous appréciez la qualité de ce document vous pouvez me soutenir en effectuant un don en cliquant [ICI](#) ou en flashant le QR-code ci-dessous :



Ce document est mis à disposition gratuitement selon les termes de la Licence Creative Commons : Attribution – Pas d'utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International.



Table des matières

2016 – COMPOSITION : LES ÉLÉMENTS « RARES » OU LES ÉLÉMENTS « TRACES »

Partie A : Le Sélénium, un oligoélément.....	1
Partie B : Analyse des roches et de l'atmosphère martiennes.....	3
1. Le LASER	
2. Le télescope	
3. Le plasma	
4. Traces de méthane dans l'atmosphère	
Partie C : Le Calix-Dans4, un ligand pour la détection de cations polluants.....	5
1. Complexation des ions plomb par le Calix-Dans4	
2. Synthèse du p-tert-butylcalix[4]arène	
3. Synthèse du Calix-Dans4	
Partie D : Des isotopes du carbone pour détecter les fraudes.....	9
1. Synthèse historique de la vanilline à partir de l'eugénol	
2. Distinction entre vanilline et éthyvanilline	
Distinction entre vanilline naturelle et synthétique	

2016 – COMPOSITION :

LES ÉLÉMENTS « RARES » OU LES ÉLÉMENTS « TRACES »

Partie A : Le Sélénium, un oligoélément

1. $Z(\text{Se}) = 34$

Structure électronique : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$

Nombres d'oxydation : -II ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$) +IV ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$) +VI ($[\text{Ar}]3d^{10}$)

2. $Z(\text{S}) = 16$

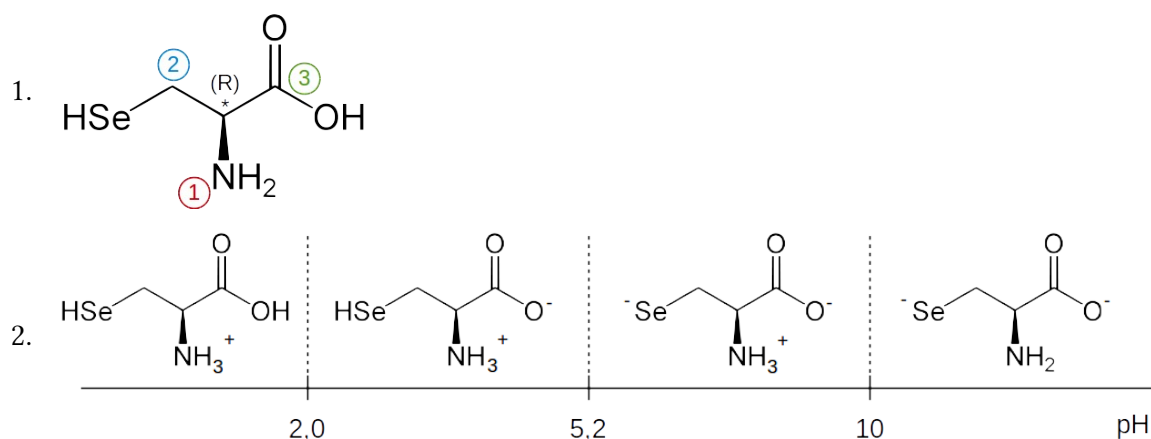
Structure électronique : $[\text{Ne}]3s^23p^4$

Le soufre possède la même structure en s^2p^4 que le sélénium ils forment donc des composés analogues.

3.

Nom de l'ion	Sélénite	Séléniate
Formule brute	SeO_3^{2-}	SeO_4^{2-}
Formule de Lewis		
Modèle VSEPR	AX_3E_1	AX_4
Géométrie	Tétraédrique	Tétraédrique

4.



Le pH biologique est voisin de 7. C'est donc la 3^e forme qui prédomine dans le corps humain.

5. On a $\chi_p(\text{H}) < \chi_p(\text{Se}) < \chi_p(\text{O})$. Par conséquent :

- Les liaisons Se-H sont moins polarisées que les liaisons O-H et le moment dipolaire du sélénure d'hydrogène est inférieure à celui de l'eau.
- Les liaisons hydrogène entre deux molécules H₂Se sont plus faibles que celles qui existent entre deux molécules H₂O. Il en résulte une température d'ébullition plus faible pour le sélénure d'hydrogène que pour l'eau.

6. Une enzyme est une protéine qui a pour fonction de catalyser une réaction biochimique spécifique.

7. En additionnant les 3 équations de réaction : $H_2O_2 + 2GSH \rightarrow 2H_2O + GSSG$

8. $E_1 = R-SeOH$ et $E_2 = R-SeSG$

- | | | | |
|----|----------------------------------|-----------------------------|---------|
| 9. | 1) H ₂ O ₂ | 4) GSH | 7) GSH |
| | 2) H ₂ O | 5) H ₂ O | 8) GSSG |
| | 3) R-SeOH (E ₁) | 6) R-SeSG (E ₂) | |

10. Loi de Van't Hoff : lors d'une étape élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques (ici ils valent tous 1). En appliquant l'AEQS à C_{px1}, on obtient :

$$\frac{dC_{px_1}}{dt} = 0 = k_1 \cdot [H_2O_2] \cdot [E] - k_{-1} \cdot [C_{px_1}] - k_A \cdot [C_{px_1}] \text{ soit } [C_{px_1}] = \frac{k_1 \cdot [H_2O_2] \cdot [E]}{k_{-1} + k_A}$$

11. Conservation de l'enzyme : $\frac{dE}{dt} + \frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$

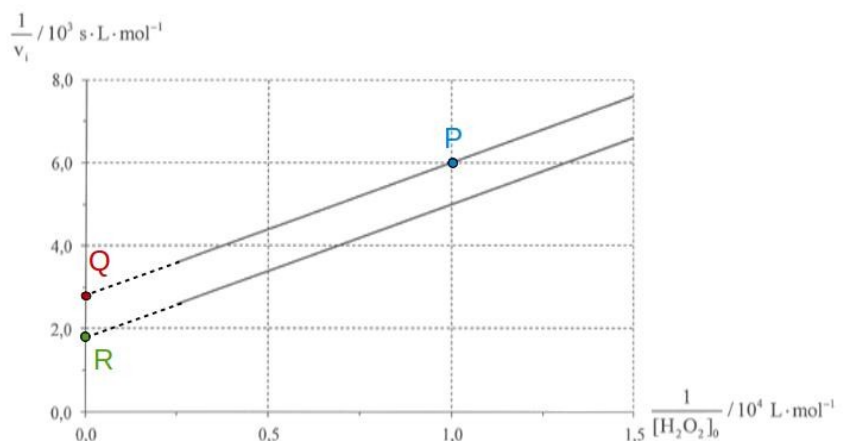
12. Le dénominateur de v_i doit être sans unité donc A et B s'expriment en mol/L.

13. Dans l'expression de la vitesse de réaction, la grandeur B/[GSH]₀ devient négligeable lorsque [GSH]₀ est « saturant ». Alors la vitesse de réaction ne dépend que de [H₂O₂]₀ et de la constante A.

14. La géométrie d'une enzyme, et donc son efficacité, dépend fortement du pH. Il faut donc travailler en milieu tamponné pour conserver un pH optimal.

15. La loi de vitesse donne : $\frac{1}{v} = v^{-1} = \frac{1}{v_{\max}} \times \left(1 + \frac{A}{[H_2O_2]_0} + \frac{B}{[GSH]_0} \right)$

Notons P, Q et R les points ci-contre.



On en déduit :

$$\bullet \quad v_R^{-1} - v_Q^{-1} = \frac{B}{v_{\max}} \times \left(\frac{1}{[\text{GSH}]_{0R}} - \frac{1}{[\text{GSH}]_{0Q}} \right) \quad (1)$$

$$\bullet \quad v_P^{-1} - v_Q^{-1} = \frac{A}{v_{\max}} \times \left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{0P}} - \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{0Q}} \right) \quad (2)$$

$$\bullet \quad \left. \frac{v_Q^{-1}}{v_R^{-1}} \right|_{1/[\text{H}_2\text{O}_2]_b=0} = \frac{1+B/[\text{GSH}]_{0Q}}{1+B/[\text{GSH}]_{0R}} \quad (3)$$

Finalement :

$$(3) \rightarrow B = \frac{v_Q^{-1} - v_R^{-1}}{v_R^{-1}/[\text{GSH}]_{0Q} - v_Q^{-1}/[\text{GSH}]_{0R}} = \frac{2,7 \cdot 10^3 - 1,8 \cdot 10^3}{1,8 \cdot 10^3 / 1,5 \cdot 10^{-2} - 2,7 \cdot 10^3 / 3,0 \cdot 10^{-2}} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$(1) \rightarrow v_{\max} = \frac{B \times (1/[\text{GSH}]_{0R} - 1/[\text{GSH}]_{0Q})}{v_R^{-1} - v_Q^{-1}} = \frac{0,375 \times (1/3,0 \cdot 10^{-2} - 1/1,5 \cdot 10^{-2})}{1,8 \cdot 10^3 - 2,7 \cdot 10^3} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L/s}$$

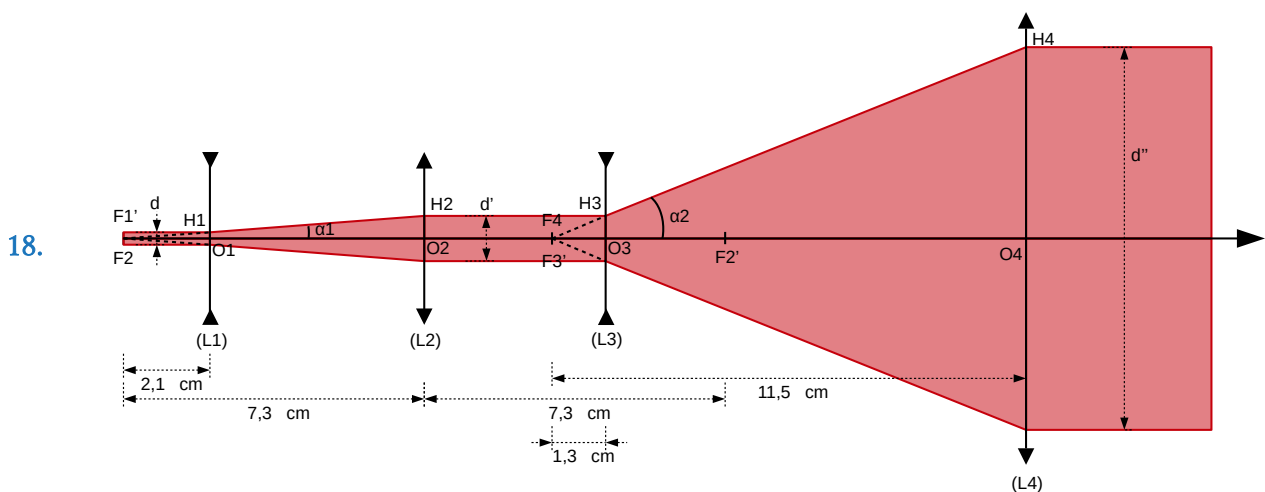
$$(2) \rightarrow A = \frac{v_{\max} \times (v_P^{-1} - v_Q^{-1})}{1/[\text{H}_2\text{O}_2]_{0P} - 1/[\text{H}_2\text{O}_2]_{0Q}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-3} \times (6,0 \cdot 10^3 - 2,7 \cdot 10^3)}{1,0 \cdot 10^4 - 0} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Partie B : Analyse des roches et de l'atmosphère martienne

1. Le LASER

16. LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
1960 : premier LASER au cristal de rubis (Théodore Maiman)
17. L'émission spontanée se fait spontanément et de manière isotrope. Les photons émis ne sont pas cohérents. L'émission stimulée se fait dans la même direction que celle du photon incident. Les photons émis sont cohérents.

2. Le télescope



Remarque : pour cette question le schéma se réalise de gauche à droite.

19. Le grandissement du premier doublet vaut :

$$G_{1,2} = \frac{O_2 H_2}{O_1 H_1} = \frac{\tan(\alpha_1) \times F_2 O_2}{O_1 H_1} = \frac{O_1 H_1 / F_1' O_1 \times F_2 O_2}{O_1 H_1} = \left| \frac{f_2}{f_1} \right|$$

Le grandissement du second doublet vaut :

$$G_{3,4} = \frac{O_4 H_4}{O_3 H_3} = \frac{\tan(\alpha_2) \times F_4 O_4}{O_3 H_3} = \frac{O_3 H_3 / F_3' O_3 \times F_4 O_4}{O_3 H_3} = \left| \frac{f_4}{f_3} \right|$$

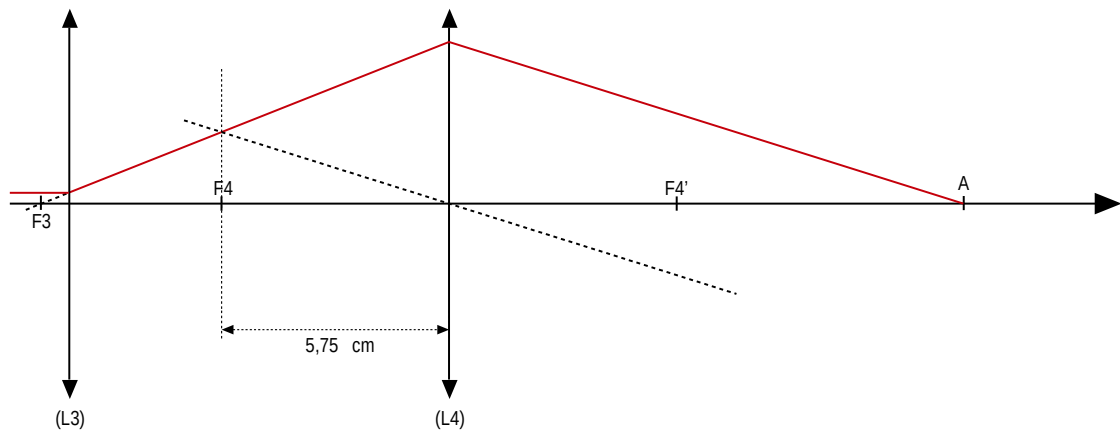
À la sortie du galiléen :

$$d' = d \times G_{1,2} = 3,0 \times \frac{73}{21} = 10 \text{ mm}$$

À la sortie du télescope :

$$d'' = d' \times G_{3,4} = 10 \times \frac{115}{13} = 88 \text{ mm}$$

20.



Remarque : pour cette question le schéma se réalise de droite à gauche.

3. Le plasma

21.

$$w = \frac{2 \cdot d \cdot M^2 \cdot \lambda}{\pi \cdot D} = \frac{2 \times 7,00 \times 3 \times 1067 \cdot 10^{-9}}{\pi \times 90 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$I = \frac{P}{S} = \frac{E \times \eta}{\Delta t \times \pi \times w^2} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \times 55 / 100}{6,0 \cdot 10^{-9} \times \pi \times (1,6 \cdot 10^{-4})^2} = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} = 2,3 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2} > I_{\text{seuil}}$$

22.

À la sortie du galiléen, le faisceau a un diamètre de 10 mm. On fera l'hypothèse que le diamètre D de (L2) est de cet ordre. On a alors :

$$w = \frac{2 \cdot d \cdot M^2 \cdot \lambda}{\pi \cdot D} = \frac{2 \times 7,00 \times 3 \times 1067 \cdot 10^{-9}}{\pi \times 10 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$I = \frac{P}{S} = \frac{E}{\Delta t \times \pi \times w^2} = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{6,0 \cdot 10^{-9} \times \pi \times (1,4 \cdot 10^{-3})^2} = 0,052 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2} \ll I_{\text{seuil}}$$

23. w est proportionnel à $\lambda \times d/D$ où d est la distance à la cible et D est l'ouverture du télescope. Cette formule est typique d'un phénomène de diffraction.
24. Le « LASER dichroic » est un filtre interférentiel qui permet d'utiliser le télescope soit en émission soit en réception. En effet les coefficients de transmission/réflexion de ce type de filtre dépend fortement de l'angle d'incidence.

4. Traces de méthane dans l'atmosphère

25. La valeur de 0,18 ppb correspond à la moyenne \bar{x} des résultats des 147 mesures. La valeur de $\pm 0,67$ ppb correspond à l'intervalle de confiance de la mesure δ .
 Pour information : $\bar{x} = 1/N \sum x_i$ et $\delta = \pm a \times \sigma / \sqrt{n}$ ($a=2 \rightarrow$ intervalle de confiance à 95 %).
 Ici l'intervalle de confiance est tel que ces mesures ne permettent pas d'affirmer avec certitude qu'il y a du méthane sur Mars.
26. Les résultats de MSL permettent de fixer une limite supérieure à la concentration en méthane sur Mars. Cette limite supérieure de $0,18 + 0,67 = 0,85$ ppb est plus de dix fois inférieure à la concentration moyenne attendue.

Partie C : Le Calix-Dans4, un ligand pour la détection de cations polluants

1. Complexation des ions plomb par le Calix-Dans4

27. Dans le cas d'un mélange acide faible/base faible on peut utiliser la formule suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{Lut}]}{[\text{LutH}^+]}\right) = 6,7 + \log\left(\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-1}}\right) = 5,3$$

La constante de solubilité de l'hydroxyde plomb s'écrit :

$$K_s = [\text{OH}^-]^2 \times [\text{Pb}^{2+}]$$

À la limite de solubilité et en appliquant la fonction $\log()$ on obtient :

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \frac{1}{2} \times (2 \text{pK}_e - \text{pK}_s - \log[\text{Pb}^{2+}]) = \frac{1}{2} \times (2 \times 14 - 15,7 + 4) = 8,2$$

Comme $\text{pH} < \text{pH}_{\text{lim}}$, la précipitation d'hydroxyde de plomb n'a pas lieu.

28. $c_0 = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-]$

En utilisant :

$$\beta_1 = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})^+]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}, \quad \beta_2 = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}, \quad \beta_3 = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3} \quad \text{et} \quad K_e = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Il vient : } c_0 = [\text{Pb}^{2+}] \left(1 + \frac{k_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \beta_1 + \frac{k_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \cdot \beta_2 + \frac{k_e^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} \cdot \beta_3 \right)$$

29. Le pourcentage de plomb non complexé noté κ vaut :

$$\begin{aligned}\kappa &= [\text{Pb}^{2+}] / c_0 = \left(1 + 10^{-\text{pk}_e + \text{pH} + \log \beta_1} + 10^{-2\text{pk}_e + 2\text{pH} + \log \beta_2} + 10^{-3\text{pk}_e + 3\text{pH} + \log \beta_3} \right)^{-1} \\ &= \left(1 + 10^{-14 + 5,3 + 6,2} + 10^{-2 \times 14 + 2 \times 5,3 + 10,3} + 10^{-3 \times 14 + 3 \times 5,3 + 13,3} \right)^{-1} \\ &= 99,7 \%\end{aligned}$$

Seuls 0,3 % des ions plomb sont complexés.

30. Dans une molécule de Calix-Dans4 le site de complexation est au centre entre les 4 doublets non liants portés par les atomes d'azote des groupes sulfonamide.

31. Construisons un tableau d'avancement :

	Pb^{2+}	+	L	\rightarrow	PbL^{2+}
État initial	C_0		C_0		0
État final	$C_0 - \xi = \epsilon$		$C_0 - \xi = \epsilon$		$\xi = C_0 - \epsilon$

On a posé $c_0 - \xi = \epsilon$ avec $\epsilon \ll c_0$ car $\beta_{\text{pb}} \gg 1$.

La constante de complexation s'écrit : $\beta_{\text{pb}} = \frac{c_0 - \epsilon}{\epsilon^2} \approx \frac{c_0}{\epsilon^2}$

On en déduit : $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{résiduel}} = \epsilon = \sqrt{\frac{c_0}{\beta_{\text{pb}}}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{10}}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Cela signifie que 99,9 % des ions plomb sont complexés par Calix-Dans4.

32. • Analyse et interprétation de la figure 11 :

Même lorsque la concentration en ions sodium est 1000 fois supérieure à celle des ions plomb ($C_1 = 10^{-1} \text{ mol/L}$ et $C_0 = 10^{-4} \text{ mol/L}$), le taux de complexation des ions plomb atteint toujours 90%. Donc le Calix-Dans4 réagit préférentiellement avec les ions plomb et la présence d'ions sodium, même en grande quantité, n'est pas problématique.

Les ions sodium forment difficilement un complexe avec le Calix-Dans4 car ils ont une charge électrique (+e) plus faible que les ions plomb.

• Analyse et interprétation de la figure 12 :

Lorsque la concentration en ions calcium est faible et égale à celle en ions plomb ($C_2 = C_0 = 10^{-4} \text{ mol/L}$), le taux de complexation des ions calcium est inférieur à 5%.

Ce taux tombe à environ 0,1 % pour $C_2 = 1000 \times C_0 = 10^{-1} \text{ mol/L}$. Dans ce cas la concentration des ions calcium complexés vaut $c_2^{\text{complexé}} = 10^{-1} \times 0,1\% = 10^{-4} \text{ mol/L} = c_0$ ce qui signifie que la totalité du Calix-Dans4 forme un complexe avec les ions calcium. Donc la présence d'ions calcium en petite quantité n'est pas problématique mais elle l'est lorsqu'ils sont présents en grande quantité.

Les ions calcium sont facilement complexés par le Calix-Dans4 car ils ont une charge électrique (+2e) égale à celle des ions plomb mais sont plus petits que ces derniers.

2. Synthèse du p-tert-butylcalix[4]arène

33. D'après la figure 13, la formule brute du p-tert-butylphénol (noté A) est : $C_{10}H_{14}O$

$$\text{Sa masse molaire vaut : } M(A) = 10 \times M(C) + 14 \times M(H) + M(O) \\ = 10 \times 12 + 14 \times 1,0 + 16 = 150 \text{ g/mol}$$

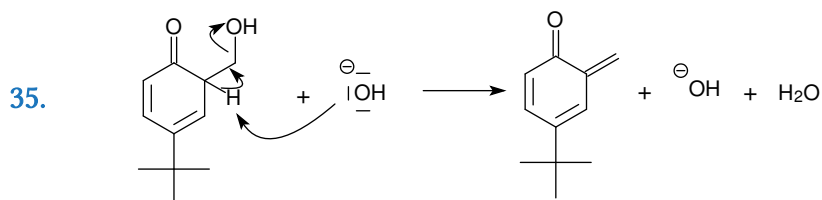
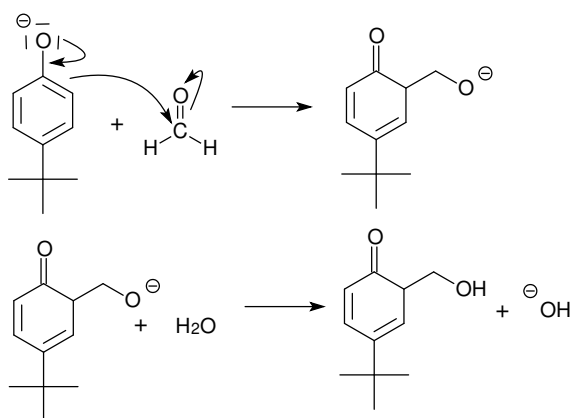
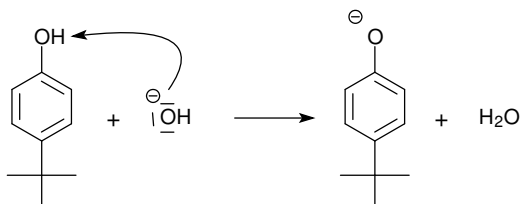
$$\text{D'où : } n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} = \frac{100}{150} = 0,67 \text{ mol}$$

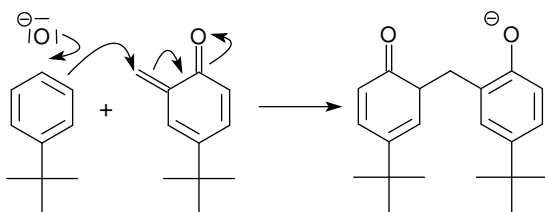
Pour la soude NaOH on a $M(\text{NaOH}) = M(\text{Na}) + M(\text{O}) + M(\text{H}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$

$$\text{Et } n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{1,2}{40} = 0,030 \text{ mol}$$

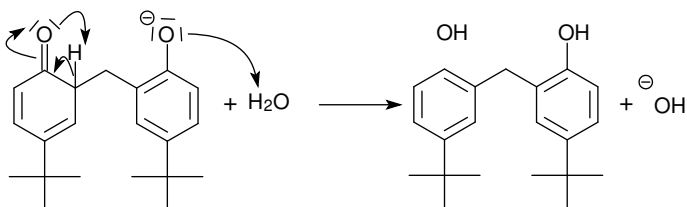
$$\text{Le rapport soude/p-tert-butylphénol vaut } R = \frac{n(\text{NaOH})}{n(A)} = \frac{0,030}{0,67} = 0,044 .$$

Ces proportions conduisent bien à former principalement le tétramère avec un rendement légèrement supérieur à 50 % (voir figure 14).



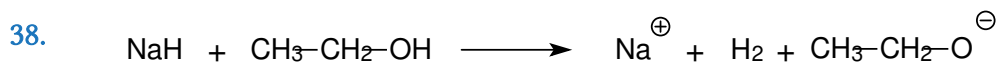


36.

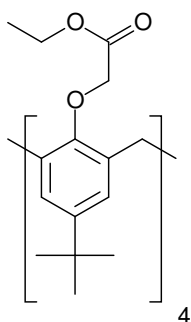


37. En conformation cône, les 4 fonctions hydroxyle forment des liaisons hydrogènes entre elles. Ces liaisons favorisent cette conformation.

3. Synthèse du Calix-Dans4



39.

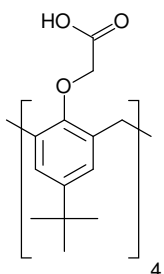


40. La stœchiométrie de la réaction donne : $n(\text{G})=n(\text{E})\times\eta_1$ (η_1 étant le rendement)

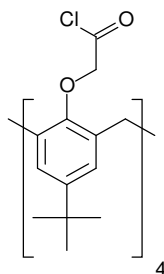
D'où : $m(\text{G})=n(\text{G})\times M(\text{G})=n(\text{E})\times\eta_1\times M(\text{G})=4,6\cdot 10^{-3}\times 0,91\times 992=4,2\text{ g}$

41. Il s'agit d'une réaction de saponification : hydroxyde + ester \rightarrow carboxylate + alcool

42.



43.

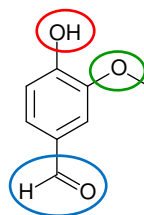


44. $\eta=\eta_1\times\eta_2\times\eta_{3-4}=0,91\times 0,76\times 0,69=48\%$

Partie D : Des isotopes du carbone pour détecter les fraudes

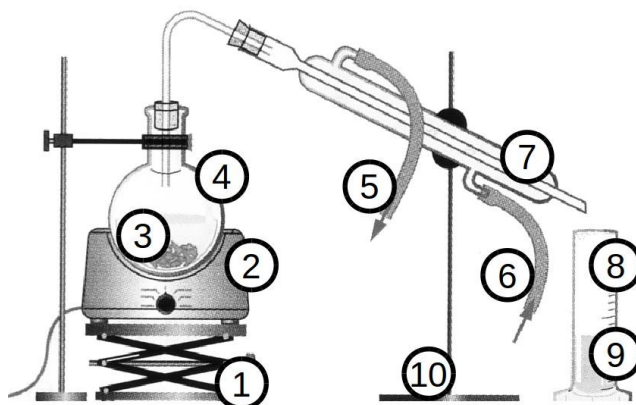
45. Nom des fonctions :

- Fonction alcool (groupe **hydroxyle**)
- Fonction éther-oxyde (groupe **alcoxy**)
- Fonction aldéhyde (groupe **carbonyle**)



1. Synthèse historique de la vanilline à partir de l'eugénol

46.

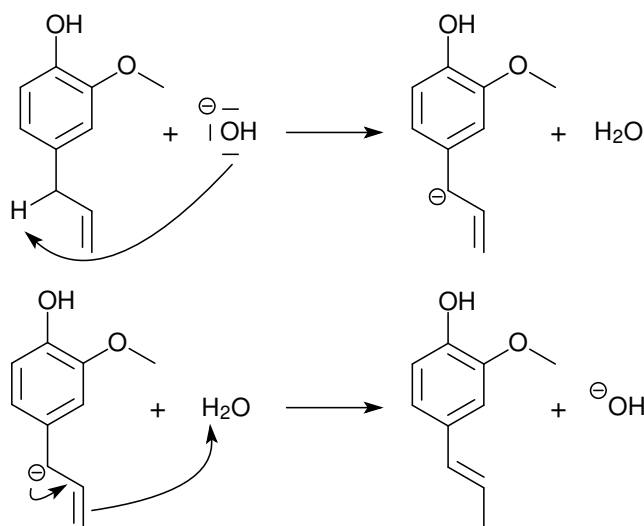


- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 1. Support élévateur | 6. Entrée d'eau |
| 2. Chauffe-ballon | 7. Réfrigérant droit à eau |
| 3. Clou de girofle + eau | 8. Éprouvette graduée |
| 4. Ballon | 9. Distillat |
| 5. Sortie d'eau | 10. Potence |

L'eau contenue dans le ballon est portée à ébullition. En se vaporisant elle emporte des gouttelettes d'huile essentielle. Le tout est liquéfié au niveau du réfrigérant puis récupéré dans une éprouvette graduée.

47. L'eau et l'huile essentielle de clou de girofle sont non miscibles. Le distillat contient essentiellement de l'eau avec des gouttelettes d'huile essentielle en suspension.
48. Les espèces chimiques contenues dans l'huile essentielle extraite peuvent être caractérisées à l'aide d'une chromatographie sur couche mince (CCM).
49. La fonction alcène est plus substituée dans l'isoeugénol que dans l'eugénol. Le premier est donc plus stable que le second d'après la règle de Zaitsev.

50.



51. *Étape n°3* : réaction entre l'isoeugénol et l'anhydride éthanoïque dans un ballon, sous agitation et avec chauffage à reflux.

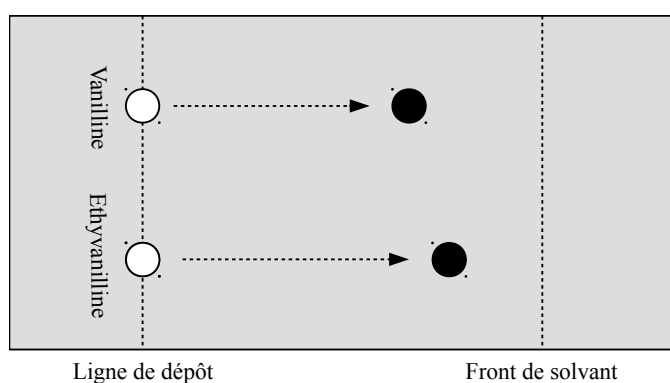
Étape n°4 : réaction à froid entre l'acétate d'isoeugénol et le permanganate de potassium ajouté progressivement et sous agitation.

Étape n°5 : réaction entre l'acétate de vanilline et l'eau en milieu acide dans un ballon, sous agitation et avec chauffage à reflux.

52. Cette synthèse consiste à protéger le groupe hydroxyle de l'eugénol avant d'effectuer une coupure oxydante de la fonction alcényle. Cette oxydation doit s'arrêter à la formation de l'aldéhyde sans aller jusqu'à l'acide carboxylique. Ensuite on déprotège le groupe hydroxyle via une hydrolyse acide.

2. Distinction entre vanilline et éthyvanilline

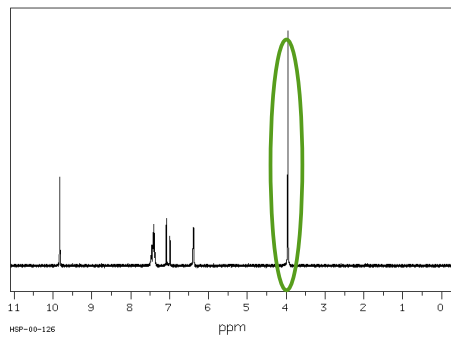
53.



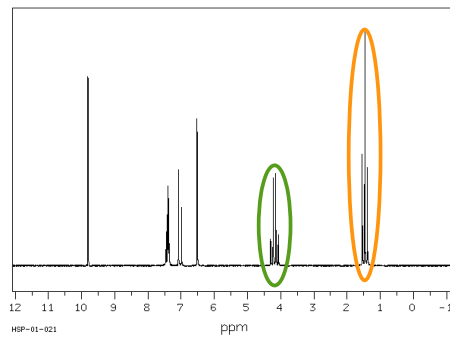
54. Sur le spectre RMN-1H de l'éthyvanilline, on devrait observer un triplet intégrant pour 3 protons. Ce triplet est absent dans le spectre de la vanilline.

Le singulet qui intégrait pour 3 protons dans le spectre de la vanilline se transforme en un quadruplet qui intègre pour 2 protons.

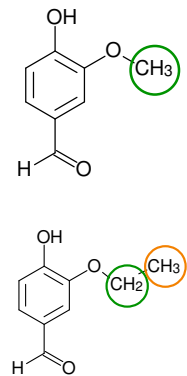
Remarque : voici les spectres RMN -1H de la vanilline et de l'éthyvanilline



Vanilline



Ethyvanilline



Distinction entre vanilline naturelle et synthétique

55. Deux noyaux sont isotopes s'ils ont le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons/nucléons.

Par exemple, le noyau de carbone a trois isotopes possibles :

- le carbone 12 qui possède 6 protons + 6 neutrons
- le carbone 13 qui possède 6 protons + 7 neutrons
- le carbone 14 qui possède 6 protons + 8 neutrons

56. La loi de décroissance radioactive donne : $N_{^{14}\text{C}}(t) = N_{^{14}\text{C}}(t=0) \times e^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$

$$\text{Sur 100 ans : } \Delta_R(N_{^{14}\text{C}}) = \frac{N_{^{14}\text{C}}(t=0) - N_{^{14}\text{C}}(t)}{N_{^{14}\text{C}}(t=0)} = 1 - e^{-\frac{t}{t_{1/2}}} = 1 - \exp\left(-\frac{100}{5,73 \cdot 10^3}\right) = 1,7 \%$$

57. L'activité de l'échantillon vaut :

$$A(t) = -\frac{dN_{^{14}\text{C}}(t)}{dt} = \frac{N_{^{14}\text{C}}(t=0)}{t_{1/2}} \times e^{-\frac{t}{t_{1/2}}} \approx \frac{N_{^{14}\text{C}}(t=0)}{t_{1/2}} \text{ car } t \ll t_{1/2}$$

Notons $N_{V,\text{nat}}$ le nombre de molécules de vanilline d'origine naturelle. Chacune d'elles contient 8 atomes de carbone.

$$N_{^{14}\text{C}}(t=0) = N_{V,\text{nat}} \times 8 \times x(^{14}\text{C})$$

On en déduit le nombre de molécules de vanilline naturelle :

$$N_{V,\text{nat}} = \frac{A(t) \times t_{1/2}}{8 \times x(^{14}\text{C})} = \frac{2,52/60 \times 5,73 \cdot 10^3 \times 365 \times 24 \times 60^2}{8 \times 1,2 \cdot 10^{-12}} = 7,9 \cdot 10^{20} \text{ molécules}$$

Le nombre total de molécules de vanilline dans l'échantillon est :

$$N_{V,\text{tot}} = \frac{m(V) \times N_A}{M(V)} = \frac{1 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{152} = 4,0 \cdot 10^{21} \text{ molécules}$$

La proportion de vanilline naturelle dans l'échantillon vaut :

$$\chi_{\text{nat}} = \frac{N_{V, \text{nat}}}{N_{V, \text{tot}}} = \frac{7,9 \cdot 10^{20}}{4,0 \cdot 10^{21}} = 20 \%$$

58. Pour la vanille Bourbon :

$$\delta(^{13}\text{C}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{éch}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}} = \frac{10996,7 - 11237,2}{11237,2} = -21,4 \text{ ‰}$$

Pour la vanilline de synthèse issue du Gaïacol :

$$\delta(^{13}\text{C}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{éch}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}} = \frac{10869,7 - 11237,2}{11237,2} = -32,7 \text{ ‰}$$

Pour la vanilline de synthèse issue de l'eugénol :

$$\delta(^{13}\text{C}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{éch}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}} = \frac{10891,1 - 11237,2}{11237,2} = -30,8 \text{ ‰}$$

La mesure de la déviation isotopique permet de différencier la vanilline naturelle des vanillines obtenues par hémisynthèse. Cette méthode est donc plus performante que la mesure de la proportion en carbone 14.