

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 5



R. RINGUET · 2026 – 2027

Exercices 2 Mécanismes réactionnels

Application : estérification catalysée, chimie atmosphérique, catalyse enzymatique, addition sur un alcène, catalyse par les ions métalliques

7 exercices · niveau ●●○ · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Exploiter un mécanisme fourni : retrouver l'équation de la réaction, identifier intermédiaires et catalyseur, donner la molécularité de chaque acte.
- Repérer les sites donneurs et accepteurs de doublets et représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire dans des contextes variés (estérification, addition, substitution, catalyse enzymatique).
- Relier le mécanisme aux observations cinétiques du chapitre précédent : effet d'un catalyseur, d'une concentration, de la température.

Exercice 1 L'estérification, catalysée par les ions H^+

●●○

L'éthanoate d'éthyle, solvant des vernis à ongles, se prépare en chauffant de l'acide éthanoïque $CH_3 - COOH$ avec de l'éthanol $C_2H_5 - OH$. Sans catalyseur la transformation demande plusieurs jours ; quelques gouttes d'acide sulfurique, qui libère des ions H^+ , la ramènent à quelques heures. Mécanisme (intermédiaires écrits en formules semi-développées) :

- (1) $CH_3 - COOH + H^+ \longrightarrow CH_3 - C(OH)_2^+$
- (2) $CH_3 - C(OH)_2^+ + C_2H_5 - OH \longrightarrow CH_3 - C(OH)_2 - OH^+ - C_2H_5$
- (3) $CH_3 - C(OH)_2 - OH^+ - C_2H_5 \longrightarrow CH_3 - C(OH)(O - C_2H_5) - OH_2^+$
- (4) $CH_3 - C(OH)(O - C_2H_5) - OH_2^+ \longrightarrow CH_3 - C(OH) = O^+ - C_2H_5 + H_2O$
- (5) $CH_3 - C(OH) = O^+ - C_2H_5 \longrightarrow CH_3 - CO - O - C_2H_5 + H^+$

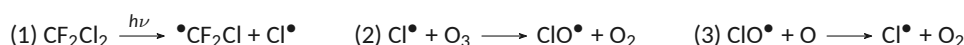
■ **DONNÉES** $\chi(C) = 2,6 \bullet \chi(O) = 3,4$

- 1.1** Donner la molécularité de chacun des cinq actes, puis établir l'équation de la réaction en les additionnant.
- 1.2** Identifier le catalyseur en précisant l'acte qui le consomme et celui qui le régénère ; préciser le type de catalyse. Relever ensuite les quatre intermédiaires réactionnels.
- 1.3** Dans l'acte (1), l'ion H^+ est le site accepteur : justifier. Quel site de l'acide éthanoïque est le site donneur ? Représenter la flèche courbe sur son schéma de Lewis.
- 1.4** L'estérification est une transformation limitée : l'acide sulfurique modifie-t-il le rendement ? Que modifie-t-il, et pourquoi ?

Exercice 2 Les CFC et la couche d'ozone

●●○

Le dichlorodifluorométhane CF_2Cl_2 , longtemps utilisé comme fluide frigorigène, atteint la stratosphère où il est photodissocié. Le mécanisme admis de la destruction de l'ozone est :



Dans la stratosphère, les atomes d'oxygène O sont produits en permanence par photodissociation du dioxygène. On admet qu'une molécule de CF_2Cl_2 ne libère qu'un seul atome de chlore, selon l'acte (1), et qu'un atome de chlore parcourt en moyenne $1,0 \times 10^5$ fois la succession des actes (2) et (3) avant d'être piégé par une autre espèce.

■ **DONNÉES** Masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: $M(C) = 12,0 \bullet M(O) = 16,0 \bullet M(F) = 19,0 \bullet M(Cl) = 35,5$

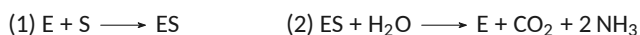
- 2.1** Donner la molécularité des actes (2) et (3), puis expliquer pourquoi l'acte (1) n'est pas provoqué par un choc, contrairement aux deux autres.
- 2.2** Additionner les actes (2) et (3) : quelle est l'équation de la réaction correspondante ? Identifier l'intermédiaire réactionnel et le catalyseur de cette destruction de l'ozone, en justifiant.

- 2.3** Combien de molécules d'ozone un seul atome de chlore détruit-il en moyenne ? En déduire la masse d'ozone détruite par la photodissociation complète de 1,0 g de CF_2Cl_2 . Commenter.
- 2.4** Le chlore n'est pas consommé par la réaction : pourquoi les CFC ont-ils tout de même été interdits par le protocole de Montréal, et pourquoi leur effet perdure-t-il des décennies ?

Exercice 3 La catalyse enzymatique



L'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ s'hydrolyse très lentement dans l'eau ; l'uréase, enzyme présente dans certaines bactéries du sol, accélère considérablement cette hydrolyse. En notant E l'enzyme et S l'urée, le mécanisme se résume à deux actes élémentaires :



- 3.1** Établir l'équation de la réaction. Identifier le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel, puis nommer le type de catalyse mise en jeu.
- 3.2** La figure 1 illustre les deux actes. Expliquer, à l'aide de la forme du site actif, pourquoi l'uréase n'accélère *que* l'hydrolyse de l'urée : à quelle condition d'efficacité des chocs cette spécificité est-elle liée ?
- 3.3** Portée de 20°C à 37°C , la solution réagit plus vite ; portée à 80°C , la vitesse s'effondre. Interpréter, sachant qu'au-delà de 60°C l'enzyme est détruite.
- 3.4** L'enzyme figure-t-elle dans l'équation de la réaction ? Faut-il, en principe, une mole d'uréase pour hydrolyser une mole d'urée ? Justifier.

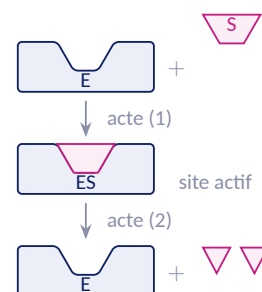
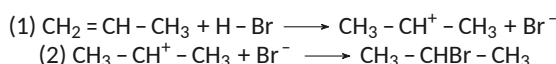


Figure 1 — Le substrat se fixe sur le site actif de l'enzyme, puis les produits sont libérés

Exercice 4 Addition du bromure d'hydrogène sur le propène



Le propène réagit avec le bromure d'hydrogène gazeux selon un mécanisme en deux actes élémentaires :



- 4.1** Établir l'équation de la réaction et nommer le produit obtenu. Donner la molécularité de chaque acte et identifier les deux intermédiaires réactionnels.
- 4.2** À l'aide des électronégativités, justifier la polarisation de la liaison $\text{H} - \text{Br}$ portée sur la figure 2. En déduire le site accepteur de doublet de la molécule HBr .
- 4.3** Quel est le site donneur de la molécule de propène ? Représenter les *deux* flèches courbes de l'acte (1) sur la figure 2 et justifier leur sens.
- 4.4** Représenter la flèche courbe de l'acte (2) : préciser le doublet qui part et le site qui le reçoit.
- 4.5** On double la pression en bromure d'hydrogène : comment évoluent la fréquence des chocs et la vitesse ? Le produit est-il différent ?

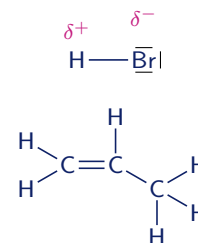


Figure 2 — Schémas de Lewis du propène et du bromure d'hydrogène

■ **DONNÉES** $\chi(\text{H}) = 2,2$ • $\chi(\text{Br}) = 3,0$

Exercice 5 Les ions fer, catalyseurs d'une oxydation



L'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate, d'équation $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$, est lente ; en présence d'ions Fe^{2+} elle devient rapide. Le mécanisme se résume alors aux deux étapes suivantes, données dans le désordre (chacune regroupe en réalité plusieurs actes élémentaires) :



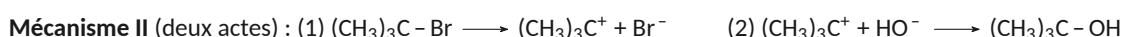
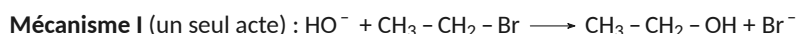
Un suivi spectrophotométrique du diiode formé donne, pour les mêmes concentrations initiales en réactifs, un temps de demi-réaction $t_{1/2} = 42 \text{ min}$ sans ions fer et $t_{1/2} = 35 \text{ s}$ en présence d'ions fer ; l'absorbance finale est la même dans les deux cas.

- 5.1 Remettre les deux étapes dans l'ordre, sachant que les ions Fe^{2+} sont introduits dès l'instant initial, puis vérifier que leur addition redonne bien l'équation de la réaction.
- 5.2 Identifier le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel en justifiant ; de quel type de catalyse s'agit-il ?
- 5.3 Par quel facteur le temps de demi-réaction est-il divisé ? Justifier ensuite que l'absorbance finale soit la même dans les deux expériences : quelle propriété des catalyseurs cela illustre-t-il ?
- 5.4 Interpréter à l'échelle microscopique l'effet des ions fer : sur quoi agissent-ils, la fréquence ou l'efficacité des chocs ? Pourquoi les retrouve-t-on intégralement en fin de transformation ?

Exercice 6 Une même famille, deux mécanismes



Les halogénoalcane s'hydrolysent en solution basique. Deux mécanismes différents sont observés selon l'halogénoalcane utilisé :



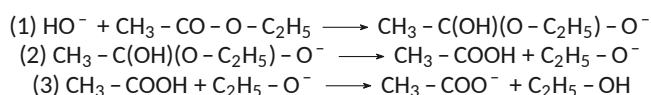
■ **DONNÉES** $\chi(\text{C}) = 2,6$ • $\chi(\text{Br}) = 3,0$

- 6.1 Écrire l'équation de la réaction correspondant à chacun des deux mécanismes, puis donner la molécularité de chaque acte. Le mécanisme II possède-t-il un intermédiaire réactionnel ? Si oui, lequel ?
- 6.2 Représenter les deux flèches courbes de l'acte unique du mécanisme I, en justifiant le rôle de chaque site.
- 6.3 Représenter la flèche courbe de l'acte (2) du mécanisme II. Pourquoi l'acte (1), lui, ne nécessite-t-il qu'une seule flèche courbe partant d'un doublet *liant* ?
- 6.4 L'acte (1) du mécanisme II ne fait pas intervenir les ions hydroxyde : qu'en déduire sur l'effet d'un doublement de $[\text{HO}^-]$ sur cet acte ? Comparer avec le mécanisme I.
- 6.5 Une élévation de température accélère les deux transformations : interpréter à l'échelle microscopique, en distinguant l'acte (1) du mécanisme II, rupture spontanée de liaison, des actes résultant d'un choc.

Exercice 7 La saponification, ou comment fabriquer un savon



Chauffé avec de la soude, un ester donne un ion carboxylate et un alcool : c'est la saponification, à la base de la fabrication des savons. Mécanisme pour l'éthanoate d'éthyle :



■ **DONNÉES** $\chi(\text{C}) = 2,6$ • $\chi(\text{O}) = 3,4$

- 7.1 Établir l'équation de la réaction, relever les intermédiaires réactionnels et donner la molécularité de chaque acte.
- 7.2 Dans l'acte (1), justifier que l'ion hydroxyde est le site donneur et que l'atome de carbone du groupe $\text{C}=\text{O}$ est le site accepteur. Représenter les deux flèches courbes de cet acte.
- 7.3 L'acte (3) est une réaction acide-base : identifier les deux couples mis en jeu et l'espèce qui cède l'ion H^+ .
- 7.4 Les ions hydroxyde sont-ils un catalyseur ? Répondre en examinant les trois actes, puis l'équation de la réaction.
- 7.5 La saponification industrielle est conduite vers 80°C et sous forte agitation : justifier ces deux choix.