

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



R. RINGUET · 2026 – 2027

Exercices 1 Mécanismes réactionnels

Les bases : actes élémentaires, intermédiaire réactionnel, catalyseur, sites donneurs et accepteurs, flèches courbes

9 exercices · niveau ●○○ · durée conseillée : 1 h 30 · calculatrice autorisée

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

- Reconnaître un acte élémentaire, donner sa molécularité, retrouver l'équation de la réaction en additionnant les actes d'un mécanisme fourni, y identifier un intermédiaire réactionnel et un catalyseur.
- Repérer les sites donneurs et accepteurs de doublets d'une entité et représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire en justifiant leur sens.
- Interpréter à l'échelle microscopique l'effet des facteurs cinétiques et le rôle d'un catalyseur.

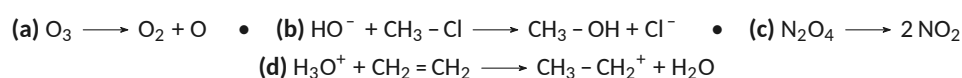
■ RAPPEL — Le formulaire du chapitre

- **Mécanisme réactionnel** : suite d'**actes élémentaires**, transformations se produisant à l'échelle microscopique en une seule étape, lors d'un choc entre entités ou par rupture spontanée d'une liaison. La **molécularité** d'un acte est le nombre d'entités qui y participent : 1 ou 2 (un acte à trois entités est très peu probable).
- L'**équation de la réaction** s'obtient en *additionnant* les actes élémentaires et en simplifiant les espèces figurant des deux côtés. Un **intermédiaire réactionnel** est formé par un acte et consommé par un acte ultérieur : il n'apparaît pas dans l'équation. Un **catalyseur** est au contraire consommé par un acte puis *régénéré* par un acte ultérieur : présent au départ, on le retrouve à la fin, et il n'apparaît pas non plus dans l'équation.
- **Site donneur** de doublet d'électrons : atome portant un *doublet non liant*, une *charge négative*, ou l'atome δ^- d'une liaison polarisée; une double liaison C=C en est un aussi. **Site accepteur** : atome portant une *lacune électronique*, une *charge positive*, ou l'atome δ^+ d'une liaison polarisée. Une liaison est polarisée lorsque les électronégativités des deux atomes sont nettement différentes.
- **Flèche courbe** : elle part d'un *doublet d'électrons* (non liant, ou liant) du site donneur et pointe vers le *site accepteur*. Elle symbolise le mouvement d'un doublet, jamais celui d'un atome.
- **Interprétation microscopique** : une transformation est d'autant plus rapide que les *chocs* entre entités réactives sont *fréquents* (concentration, pression, état de division) et *efficaces* : un choc n'est efficace que si les entités sont bien orientées et si leur énergie est suffisante — d'où l'effet de la température. Un **catalyseur** ouvre un *nouveau chemin réactionnel*, fait d'actes élémentaires plus faciles : il augmente la proportion de chocs efficaces, donc la vitesse, sans modifier l'état final.
- **Électronégativités** (échelle de Pauling) : $\chi(\text{H}) = 2,2$ • $\chi(\text{C}) = 2,6$ • $\chi(\text{N}) = 3,0$ • $\chi(\text{O}) = 3,4$ • $\chi(\text{Cl}) = 3,2$ • $\chi(\text{Mg}) = 1,3$.

Exercice 1 Actes élémentaires et molécularité

●○○

Les transformations suivantes sont toutes des actes élémentaires :



- 1.1 Définir un acte élémentaire et sa molécularité; donner la molécularité de chacun des quatre actes, puis vérifier pour l'acte (d) que les éléments et la charge sont conservés.
- 1.2 L'équation $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ ne peut pas décrire un acte élémentaire : expliquer pourquoi, en raisonnant sur le nombre d'entités qui devraient se rencontrer simultanément. Qu'en conclure sur la transformation correspondante ?

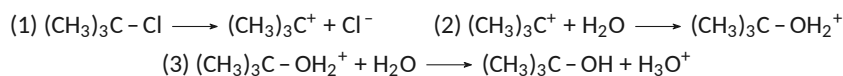
Exercice 2 Du mécanisme à l'équation de la réaction

●○○

A. Dans la haute atmosphère, l'ozone se décompose selon le mécanisme en deux actes élémentaires :



B. En solution aqueuse, le 2-chloro-2-méthylpropane se transforme en 2-méthylpropan-2-ol :



- 2.1 Pour le mécanisme A, donner la molécularité de chaque acte puis établir l'équation de la réaction en additionnant les deux actes. Quelle espèce n'y figure pas ? Comment la nomme-t-on, et quel acte la forme, quel acte la consomme ?
- 2.2 Établir de même l'équation de la réaction du mécanisme B, relever ses deux intermédiaires réactionnels, puis expliquer pourquoi on ne les détecte jamais en quantité notable dans le milieu.

Exercice 3 Intermédiaire réactionnel ou catalyseur ?

●○○

La décomposition du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse est très lente ; l'ajout d'ions iodure I^- l'accélère fortement. Le mécanisme admis comporte deux actes élémentaires :



- 3.1 Établir l'équation de la réaction et vérifier qu'elle est bien celle de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.
- 3.2 Parmi I^- et IO^- , identifier l'intermédiaire réactionnel et le catalyseur, en précisant l'acte qui consomme l'espèce et celui qui la forme. En quoi leurs comportements diffèrent-ils pour l'expérimentateur qui analyse le milieu en fin de transformation ?
- 3.3 De quel type de catalyse s'agit-il ? Le volume de dioxygène finalement dégagé dépend-il de la quantité d'ions iodure introduite ?

Exercice 4 Ce que change un catalyseur

●●○

La figure 1 donne le *profil énergétique* d'une transformation, sans catalyseur (bleu) puis avec catalyseur (vert). (*Support qualitatif : les valeurs d'énergie ne sont pas exigibles.*)

- 4.1 Combien d'actes élémentaires comporte le mécanisme sans catalyseur ? et le mécanisme catalysé ? Justifier, puis repérer sur la courbe verte le point correspondant à l'intermédiaire réactionnel.
- 4.2 Comparer les hauteurs des « bosses » à franchir dans les deux cas. En déduire, en raisonnant sur l'énergie des chocs, pourquoi le catalyseur accélère la transformation.
- 4.3 Les états initial et final sont-ils modifiés par le catalyseur ? Qu'en conclure sur l'avancement final ? Le catalyseur figure-t-il dans l'équation de la réaction ? Où apparaît-il alors ?

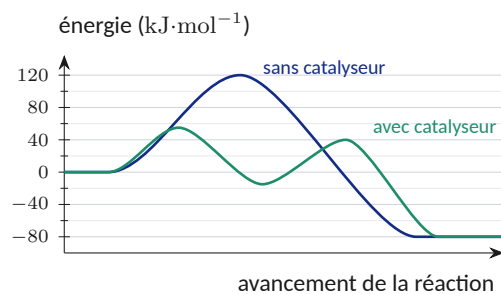


Figure 1 — Profil énergétique de la même transformation, sans et avec catalyseur

Exercice 5 Repérer les sites donneurs et accepteurs

●○○

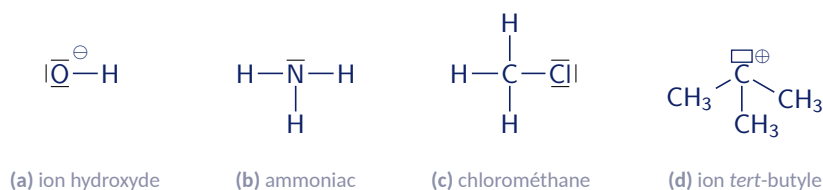


Figure 2 — Schémas de Lewis de quatre entités ; le rectangle vide représente une lacune électronique

- 5.1** Pour chacune des entités de la figure 2, indiquer si son principal site réactif est un site *donneur* ou un site *accepteur* de doublet, préciser l'atome concerné et justifier (doublet non liant, charge, lacune ou polarisation).
- 5.2** Ranger les liaisons C – C, C – H, C – Cl, C – O, O – H et C – Mg par polarisation croissante, en indiquant l'atome portant δ^- et celles que l'on peut considérer comme non polarisées.
- 5.3** Proposer deux couples « donneur / accepteur » parmi les entités de la figure 2, puis repérer dans l'éthanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ un site donneur et deux sites accepteurs.

Exercice 6 Lire des flèches courbes

●●○

La figure 3 représente l'acte élémentaire $\text{HO}^- + \text{CH}_3 - \text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{OH} + \text{Cl}^-$ et les deux flèches courbes qui le décrivent.

- 6.1** Une flèche courbe : d'où part-elle, où aboutit-elle, que *ne* représente-t-elle *pas* ?
- 6.2** Justifier le sens de la flèche **1** : quels sont le site donneur et le site accepteur, et pourquoi ?
- 6.3** Justifier de même le sens de la flèche **2** : que se passerait-il, pour l'atome de carbone, si elle n'était pas tracée ?
- 6.4** Quelle entité chargée négativement obtient-on en fin d'acte ? La charge totale est-elle conservée ?

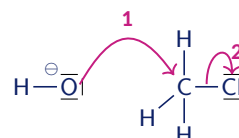


Figure 3 — Un acte élémentaire et ses deux flèches courbes

Exercice 7 Représenter les flèches courbes

●●○

Pour chaque acte : schémas de Lewis des réactifs, sites donneur et accepteur, flèches courbes, justification du sens.

- 7.1** $\text{NH}_3 + \text{CH}_3 - \text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$ (deux flèches courbes) • $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH}_2^+$ (une seule flèche courbe).
- 7.2** $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$: le doublet de la double liaison joue ici le rôle de site donneur ; deux flèches courbes sont nécessaires.
- 7.3** $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$: un ion oxonium cède un ion hydrogène à une molécule d'eau ; deux flèches courbes également.

Exercice 8 Les facteurs cinétiques vus de près

●●○

- 8.1** On reprend l'acte élémentaire de la figure 3. À l'échelle microscopique, à quelle condition deux entités peuvent-elles réagir ? Citer les deux conditions qui rendent un choc *efficace*.
- 8.2** On double la concentration en ions hydroxyde : comment évoluent la fréquence des chocs, puis la vitesse ?
- 8.3** On élève la température de 20°C à 50°C . Expliquer, à l'aide de l'agitation thermique, pourquoi la vitesse augmente : préciser l'effet sur la *fréquence* des chocs et celui sur leur *efficacité*.
- 8.4** L'ion HO^- arrive sur CH_3Cl du côté de l'atome de chlore, et non du côté opposé : le choc peut-il être efficace ? Quel facteur d'efficacité est en défaut ? Interpréter enfin, à la même échelle, le fait qu'un morceau de craie plongé dans l'acide réagisse d'autant plus vite qu'il est finement broyé.

Exercice 9 Le pot catalytique

●●○

Un pot catalytique transforme le monoxyde de carbone des gaz d'échappement en dioxyde de carbone à la surface de grains de platine ; Pt désigne un site libre de cette surface et O – Pt un atome d'oxygène fixé sur un tel site.



- 9.1** Établir l'équation de la réaction, sachant que l'acte (2) se produit deux fois pour un acte (1). Identifier le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel, puis préciser le type de catalyse.
- 9.2** Le platine est déposé sur un support en nid d'abeilles offrant une très grande surface : interpréter ce choix à l'échelle microscopique. Pourquoi le pot est-il peu efficace après un démarrage à froid ?