

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



R. RINGUET · 2026 – 2027

Sujet type bac Mécanismes réactionnels

Deux exercices indépendants : la destruction de l'ozone stratosphérique, l'hydrolyse du saccharose

Durée : 1 h 30 · calculatrice autorisée · 2 exercices indépendants · barème sur 20

Nom : Prénom : Classe : Note : /20

★ CONSIGNES

Les deux exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat. La qualité de la rédaction, la rigueur scientifique et le respect des unités et des chiffres significatifs entrent pour une part importante dans l'appréciation des copies. Toute expression littérale est établie avant l'application numérique; toute démarche, même partielle, est valorisée. Aucun mécanisme n'est à connaître : tous sont fournis. Formulaire : loi de vitesse d'ordre 1 : $v = k[A]$, $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ • écart normalisé

$$z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}, \text{ compatibilité admise si } z < 2.$$

Exercice 1 Le trou dans la couche d'ozone

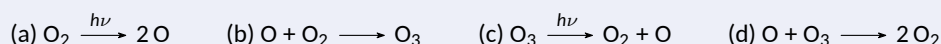
12 pts ●●●

Découvert en 1985 au-dessus de l'Antarctique, l'amincissement de la couche d'ozone a conduit, dès 1987, à l'interdiction progressive des chlorofluorocarbures (CFC) par le protocole de Montréal. Cet exercice étudie le mécanisme de cette destruction, puis la lente disparition des CFC de l'atmosphère.

■ **DONNÉES** Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12,0$ • $M(\text{O}) = 16,0$ • $M(\text{F}) = 19,0$ • $M(\text{Cl}) = 35,5$ • $\ln 2 = 0,693$

■ DOCUMENT 1 — La couche d'ozone et son équilibre naturel

Entre 20 et 50 km d'altitude, l'ozone O_3 absorbe les ultraviolets les plus énergétiques. Il y est produit et détruit en permanence par quatre actes élémentaires :



Les actes (a) et (c) sont provoqués par l'absorption d'un photon ultraviolet, les actes (b) et (d) par un choc entre entités.

■ DOCUMENT 2 — Les CFC et le cycle catalytique du chlore

Le trichlorofluorométhane CCl_3F , ou « CFC-11 », très stable, a été massivement employé comme fluide frigorigène et gaz propulseur. Inerte dans la basse atmosphère, il atteint la stratosphère en quelques années; les ultraviolets y rompent une liaison C – Cl et libèrent un atome de chlore, qui entre alors dans le cycle :



On admet qu'un atome de chlore parcourt en moyenne $1,0 \times 10^5$ fois la succession (f)–(g) avant d'être piégé par une autre espèce, et que les trois atomes de chlore d'une molécule de CCl_3F finissent par être libérés.

Partie A — Le mécanisme de la destruction

- 1.1 Donner la molécularité des actes (b), (d), (f) et (g). Les actes (a), (c) et (e) ne résultent pas d'un choc entre entités : qu'est-ce qui les provoque, et quelle est leur molécularité ?
- 1.2 Vérifier que la somme des actes (f) et (g) redonne exactement l'acte (d). Identifier, dans ce cycle, l'intermédiaire réactionnel et le catalyseur, en justifiant par les actes qui les consomment et les régénèrent.
- 1.3 Expliquer pourquoi le chlore n'apparaît pas dans l'équation de la réaction, alors que sa présence est indispensable à l'accélération de la destruction de l'ozone. Sur quoi agit-il, à l'échelle microscopique ?

- 1.4** À l'aide des électronégativités $\chi(\text{C}) = 2,6$, $\chi(\text{F}) = 4,0$ et $\chi(\text{Cl}) = 3,2$, indiquer les charges partielles portées par les liaisons C–Cl et C–F de la molécule CCl_3F , et préciser le site accepteur de doublet de cette molécule.
- 1.5** Un réfrigérateur des années 1980 contenait 1,0 kg de CFC-11. Calculer la quantité de matière correspondante, puis la quantité d'atomes de chlore libérés dans la stratosphère. En déduire la masse d'ozone que cette seule charge peut détruire. Commenter.

Partie B — La lente disparition du CFC-11

La disparition du CFC-11 de l'atmosphère suit une loi de vitesse d'ordre 1, de temps de demi-réaction $t_{1/2} = 36$ an. Sa teneur atmosphérique, exprimée en ppt (partie par mille milliards en quantité de matière), valait $c_0 = 270$ ppt en 1994, année de son maximum ; le modèle suppose qu'il n'y a plus aucune émission après cette date. La figure 1 donne la teneur *prévue* par la loi d'ordre 1 et la teneur *mesurée* au sommet du Mauna Loa.

- 1.6** Calculer la constante de vitesse k de la disparition du CFC-11, avec son unité.
- 1.7** Établir l'expression de la teneur $c(t)$, t étant la durée écoulée depuis 1994, puis vérifier par le calcul la valeur prévue pour 2024 que l'on peut lire sur la figure 1.
- 1.8** Déterminer graphiquement, sur la courbe prévue, la date à laquelle la teneur ne serait plus que la moitié de celle de 1994, et vérifier la cohérence avec la valeur de $t_{1/2}$.
- 1.9** Calculer la durée nécessaire pour que la teneur prévue tombe à 10 % de sa valeur de 1994. Commenter la portée de ce résultat pour la reconstitution de la couche d'ozone.

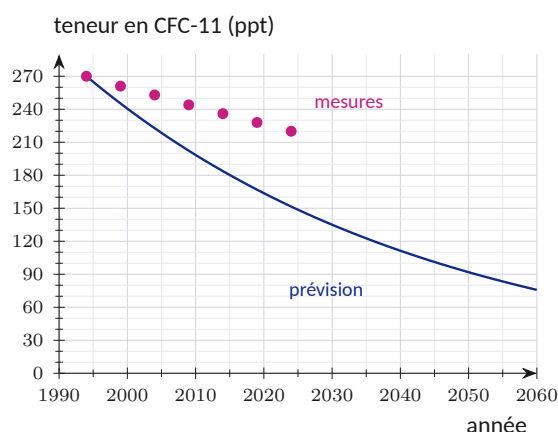


Figure 1 — Teneur atmosphérique en CFC-11 : prévision de la loi d'ordre 1 (trait plein) et mesures (points)

Partie C — Confronter le modèle aux mesures

- 1.10** Relever sur la figure 1 la teneur mesurée en 2024 et la teneur prévue. L'incertitude-type sur la teneur mesurée vaut $u = 8$ ppt : calculer l'écart normalisé entre mesure et prévision, puis conclure.
- 1.11 Analyse critique.** Proposer une explication à cet écart, sachant que des émissions non déclarées de CFC-11 ont été détectées à partir de 2013. La loi d'ordre 1 est-elle pour autant à rejeter ?
- 1.12** Le programme ci-dessous affiche la teneur prévue tous les dix ans.

```

1 t_demi = 36.0
2 c0 = 270.0
3 for n in range(0, 7):
4     t = 10 * n
5     c = c0 * 0.5 ** (t / t_demi)
6     print(1994 + t, round(c, 1))

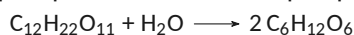
```

Justifier l'expression de la ligne 5 à partir de l'expression établie à la question 1.7, puis calculer les trois premières lignes affichées. Indiquer enfin la modification à apporter pour que le programme affiche également le logarithme népérien de la teneur, et ce que l'on doit observer sur cette colonne.

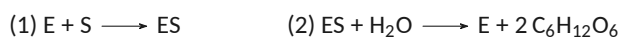
Exercice 2 Le cœur fondant des bonbons

8 pts ●●●

Pour obtenir un cœur liquide dans une cerise enrobée de chocolat, les confiseurs enferment un fondant solide contenant une enzyme, l'invertase. Celle-ci catalyse l'hydrolyse du saccharose en un mélange de glucose et de fructose, beaucoup plus soluble, qui liquéfie le fondant en quelques jours :



En notant E l'invertase et S le saccharose, le mécanisme se résume à deux actes élémentaires :



■ **DONNÉES** $\ln 2 = 0,693$

- 2.1 Établir l'équation de la réaction à partir des deux actes et vérifier qu'elle est bien celle de l'hydrolyse du saccharose. Donner la molécularité de chaque acte.
- 2.2 Identifier l'intermédiaire réactionnel et le catalyseur, en justifiant, puis nommer le type de catalyse mise en jeu.
- 2.3 L'invertase ne catalyse que l'hydrolyse du saccharose, et aucune autre. Interpréter cette spécificité à l'aide des conditions qui rendent un choc efficace.

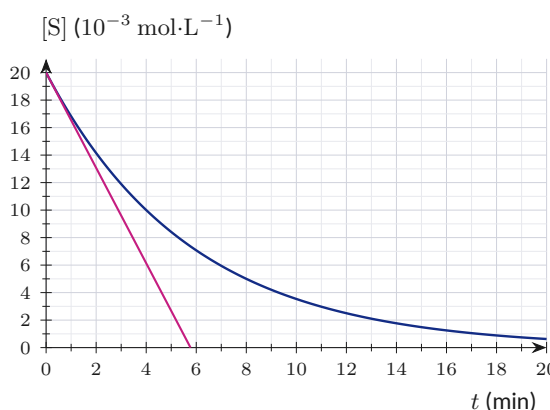


Figure 2 — Hydrolyse du saccharose catalysée par l'invertase à 25 °C ; en rose, la tangente à l'origine

■ DOCUMENT 3 — Saccharose, glucose et fructose

À 20 °C, la solubilité du saccharose dans l'eau vaut $2,0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, celle du glucose $9,0 \times 10^2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et celle du fructose $3,7 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: un mélange équimolaire de glucose et de fructose est nettement plus soluble que la même masse de saccharose, si bien qu'une pâte saturée en saccharose devient un sirop liquide au fur et à mesure de l'hydrolyse. Masses molaires : $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ • $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ • $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'invertase est détruite au-delà de 60 °C.

- 2.4 La figure 2 donne le suivi de la concentration en saccharose lors d'une hydrolyse catalysée par l'invertase, à partir de $[\text{S}]_0 = 20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction, puis vérifier qu'il reste le même entre 10×10^{-3} et $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que peut-on en conclure sur la loi de vitesse ?
- 2.5 En déduire la constante de vitesse k avec son unité, puis déterminer graphiquement la vitesse volumique de disparition du saccharose à $t = 0$ et vérifier sa cohérence avec la loi de vitesse.
- 2.6 Sans catalyseur, à 25 °C et en milieu neutre, le temps de demi-réaction de cette hydrolyse vaut environ 3,0 an ; en milieu acide ($\text{pH} = 1$), il tombe à 3,0 h. Calculer les facteurs par lesquels les ions H_3O^+ puis l'invertase accélèrent la transformation. Commenter.
- 2.7 Les ions H_3O^+ et l'invertase modifient-ils la composition finale du système ? Justifier, puis expliquer, à l'échelle microscopique, comment un catalyseur peut multiplier la vitesse par un facteur aussi grand.
- 2.8 Le suivi de la figure 2 a été réalisé en prélevant régulièrement un échantillon du mélange, aussitôt plongé dans un bain de glace avant le dosage du saccharose restant. Quel est le rôle de ce bain de glace ? Sur quel facteur cinétique joue-t-on ?
- 2.9 Le fondant d'une cerise contient $m = 12,0 \text{ g}$ de saccharose. Calculer la quantité de saccharose correspondante, puis la masse totale de glucose et de fructose obtenue si l'hydrolyse est totale. Justifier l'augmentation de masse observée, et expliquer pourquoi le fondant, solide au départ, finit par devenir liquide (document 3).
- 2.10 **Analyse critique.** Le fondant est coulé à chaud dans les moules. Un confiseur constate que les cerises coulées à 85 °C ne deviennent jamais liquides, alors que celles coulées à 45 °C le deviennent en trois jours. Proposer une explication, puis indiquer si elle contredit l'effet habituel de la température sur une vitesse de réaction.