NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

Les gaz sont supposés parfaits.

L'état physique des constituants chimiques est noté :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) ou (vap) gazeux et (aq) en solution aqueuse.

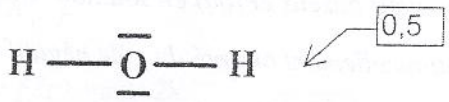
Le moment dipolaire est conventionnellement orienté du pôle négatif vers le pôle positif.

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}.
- Constante de Faraday : F = 96500 C.mol^{-1}
- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J. K^{-1}.mol^{-1}.
- Les numéros atomiques Z de : l'oxygène = 8 et l'hydrogène = 1.
- Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : O = 16 et H = 1.
- Les électronégativités dans l'échelle de Pauling de l'oxygène EN(O) = 3,5 et de l'hydrogène EN(H) = 2,1.
- Les potentiels standard d'oxydoréduction $E^{\ominus}(V)$ des couples oxydoréducteurs sont donnés par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à pH = 0.

Couple	$H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(liq)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$	$Ni_2O_{3(sd)}/Ni^{2+}_{(aq)}$
$E^{\ominus}(V)$	1,776	0,682	1,740

PROBLÈME I : LIAISON CHIMIQUE- CRISTALLOGRAPHIE (5,25 PTS)

1) Donner le schéma de la structure de Lewis de la molécule d'eau.

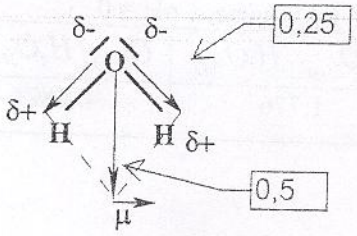


2) Quelle est sa géométrie ? Justifier en se basant sur la théorie V.S.E.P.R.

Molécule coudée ou en V car selon la théorie VSEPR la molécule d'eau est de type AX_2E_2.

0,25 0,25

3) Donner une représentation spatiale de la molécule d'eau. Indiquer la direction et le sens de son moment dipolaire.



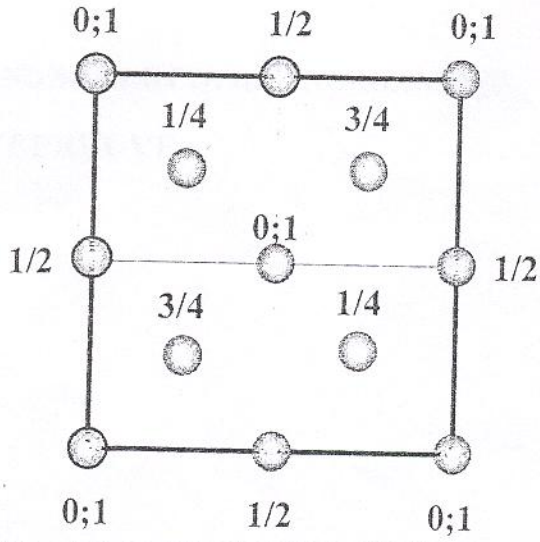
4) L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. Pour des pressions élevées, la glace a une structure cubique de type diamant de paramètre a = 6,35 Å. Dans cette structure les atomes d'oxygène occupent les emplacements des atomes de carbone dans le diamant.

4-a) Quelles sont les interactions intermoléculaires responsables de la cohésion de la glace ?

Les liaisons hydrogène et les forces de Van Der Waals

0,5

4-b) Donner la projection de la maille et de son contenu sur le plan (a,b) (*pour la clarté du dessin ne représenter que les atomes d'oxygène).*



atome d'oxygène de la molécule d'eau

H

H

1,25

forme : 0,25
positions : 0,25
côtes : 0,75

4-c) Déterminer le nombre de molécules d'eau par maille.

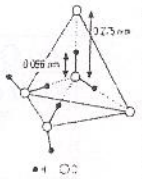
$$n_{gf}(H_2O) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$ 0,25

4-d) Donner l'expression puis calculer :

i) la distance O-O la plus courte ;

Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre autres atomes d'oxygène, appartenant à 4 molécules différentes et situés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

$$d_{O-O} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$ 0,5



Application numérique : 0,25

$$d_{O-O} = \frac{6,35 \times \sqrt{3}}{4} = 2,75 \text{ Å}$$

ii) la masse volumique de la glace en $g.cm^{-3}$.

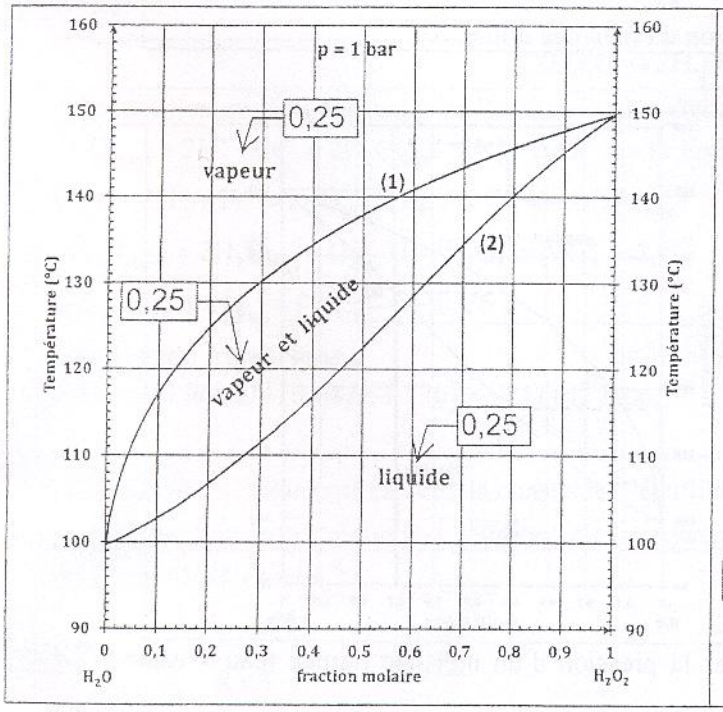
$$\rho = \frac{n_{gf}(H_2O) \times M_{H_2O}}{N_A \times a^3}$$ 0,5

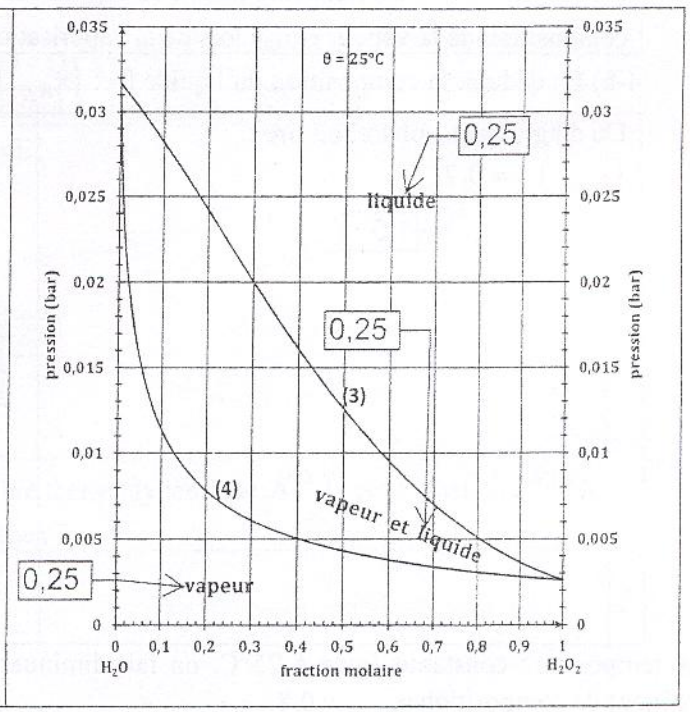
Application numérique : 0,25

$$\rho = \frac{8 \times 18}{6,02 \times 10^{23} \times (6,35 \times 10^{-8})^3} = 0,93 \text{ g.cm}^{-3}$$

PROBLÈME II : DIAGRAMMES BINAIRES (7,25 PTS)

On se propose d'étudier l'équilibre liquide-vapeur du mélange eau (H_2O)-peroxyde de dihydrogène (H_2O_2) appelé aussi eau oxygénée. Les diagrammes isobare et isotherme sont donnés ci-dessous :





1) Indiquer sur les deux diagrammes la nature des phases en présence dans chaque domaine.

Voir diagrammes ci-dessus. 1,5 voir détails ci-dessus

2) Nommer les courbes (1), (2), (3) et (4).

Courbe (1) : Rosée
Courbe (2) : ébullition — 0,25
Courbe (3) : ébullition
Courbe (4) : Rosée — 0,25

3)

3-a) Quelle est la température d'ébullition standard de H_2O_2 pur ?

150°C — 0,25

3-b) Quel est le liquide le plus volatil ? Justifier la réponse.

H_2O car il a la température d'ébullition la plus faible et la pression de vapeur la plus forte.

0,25 0,25

3-c) Le mélange liquide eau-eau oxygénée est-il idéal ? Justifier la réponse.

D'après l'allure du diagramme isotherme, le mélange liquide n'est pas idéal car si non la courbe d'ébullition aurait la forme d'une droite. 0,25 0,25

4) À pression constante (p = 1 bar), on chauffe 10^{-3} mol d'un mélange (eau + eau oxygénée) liquide noté L_1, de fraction molaire initiale $\left(x_{H_2O_2}\right)_{init}$. Lorsqu'on atteint la température de début de l'ébullition, le liquide L_1, émet de la vapeur de composition $\left(y_{H_2O_2}\right)_{émis}$. Le liquide noté L_2 de même composition que cette vapeur a une température d'ébullition standard égale à 117°C.

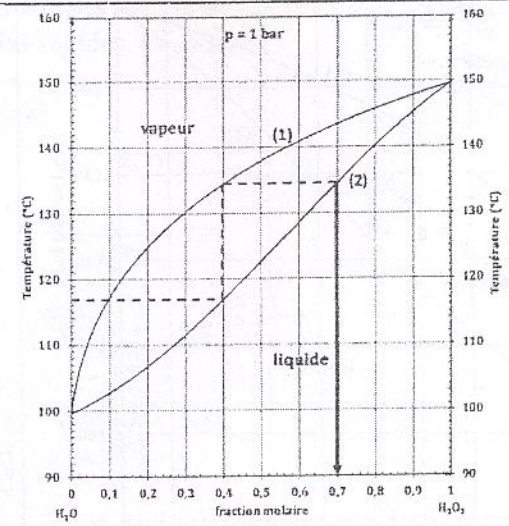
4-a) Quelle est la composition du liquide L_2 ?

0,5

Après condensation, le liquide bout à 117°C.
Du diagramme isobare la composition du liquide est $x_{H_2O_2} = 0,4$ qui est en même temps la composition de la vapeur émise lors de la vaporisation du mélange initial.

4-b) En déduire la composition du liquide L_1 : $\left(x_{H_2O_2}\right)_{init}$

Du diagramme isobare, on tire :
$\left(x_{H_2O_2}\right)_{init} = 0,7$ — 1,0



5) À température constante égale à 25°C, on fait diminuer la pression d'un mélange liquide (eau + eau oxygénée) de composition $x_{H_2O_2} = 0,8$.

5-a) À quelle pression p_1 observe-t-on l'apparition de la première bulle de vapeur ?

Dans le diagramme isotherme, nous lisons la pression à laquelle apparait la première bulle de vapeur est : p_1 =0,005 bar. — 0,5

5-b) Quelle est la composition de cette vapeur en H_2O_2 ?

La projection sur la courbe de rosée à la pression p_1 =0,005 bar donne : $y_{H_2O_2} = 0,4$ — 0,5

5-c) Déterminer la fraction molaire globale $x_{H_2O_2}^{glob}$ du système diphasé maintenu à la température de 25°C et sous la pression p_1, sachant que la quantité de matière (nombre de mole) totale est égale à 10^{-3} mol et celle de la vapeur est égale à $2,5\times10^{-4}$ mol.

De la règle des segments inverses :

V n^{liq} M n^{gaz} L

0,4 0,8

$$\begin{cases} \dfrac{n^{liq}}{n^{vap}} = \dfrac{\overline{VM}}{\overline{ML}} = \dfrac{x_{H_2O_2}^{glob} - 0,4}{0,8 - x_{H_2O_2}^{glob}} \\ n^{vap} + n^{liq} = 10^{-3}\,mol \end{cases}$$ ← 0,5

$n^{vap} = 2,5\times10^{-4}$ mol

donc

$n^{liq} = 10^{-3} - n^{vap} = 10^{-3} - 2,5\times10^{-4} = 7,5\times10^{-4}$ mol ← 0,25

d'où

$$\frac{n^{liq}}{n^{vap}} = 3 = \frac{x_{H_2O_2}^{glob} - 0,4}{0,8 - x_{H_2O_2}^{glob}}$$ ← 0,25

$$3\times\left(0,8 - x_{H_2O_2}^{glob}\right) = x_{H_2O_2}^{glob} - 0,4$$

$$x_{H_2O_2}^{glob} = \frac{3\times0,8+0,4}{(1+3)} = 0,7$$ ← 0,5

PROBLÈME III : RÉACTION DE DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE (7,5 PTS)

A) ÉTUDE THERMODYNAMIQUE (4,0 PTS)

1) À l'eau oxygénée correspondent les deux couples redox : $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(liq)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$. Écrire les demi-équations redox de ces deux couples en milieu acide.

$H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(liq)} : H_2O_{2(aq)} + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O_{(liq)}$ ← 0,5

$O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)} : O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- = H_2O_{2(aq)}$ ← 0,5

2) Écrire l'équation-bilan de la réaction notée (1) de dismutation de l'eau oxygénée pour une mole de dioxygène.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (1)$$ ← 0,5

3) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K.

$H_2O_{2(aq)} + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O_{(liq)}$ (A) $\Delta_rG_A^0 = -2\times F\times E_A^0$

$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- = H_2O_{2(aq)}$ (B) $\Delta_rG_B^0 = -2\times F\times E_B^0$

$2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(liq)} + O_{2(g)}$ (I) $\Delta_rG_I^0 = \Delta_rG_A^0 - \Delta_rG_B^0$ ← 0,5

$\Delta_rG_I^0 = 2\times F\times\left(E_B^0 - E_A^0\right)$ ← 0,25

Application numérique : ← 0,25

$\Delta_rG_I^0 = 2\times96500\times(0,682 - 1,776) = -211142\ J.mol^{-1}$

4) Donner l'expression puis calculer la constante d'équilibre thermodynamique K_T^O de cette réaction à 298 K. Que peut-on dire de la stabilité des solutions d'eau oxygénée ?

$\Delta_rG_I^\ominus = -R\times T\times Ln\left(K_T^\ominus\right)$

$K_T^\ominus = \exp\left(-\dfrac{\Delta_rG_I^\ominus}{R\times T}\right)$ ← 0,25

Application numérique : ← 0,25

$K_T^\ominus = \exp\left(+\dfrac{211142}{8,314\times298}\right) = 1,03\times10^{37}$

La réaction est totale. Thermodynamiquement cette réaction est possible spontanément. Une solution d'eau oxygénée quelconque devrait donc être instable et se décompose. ← 0,5

5) Expliquer pourquoi les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène existent à 298 K.

Il s'agit d'une réaction très lente cinétiquement défavorisée. 0,5

B) ÉTUDE CINETIQUE : (3,5 PTS)

Dans cette partie on note :

t : le temps.

$[A]_0$ *: la concentration initiale du réactif A.*

$[A]$ *: la concentration de A à l'instant t.*

k : la constante de vitesse.

1) Soit la réaction : ν_A A ➔ produits

Compléter le tableau suivant :

Ordre par rapport au réactif A	0	1	2
Expression de la vitesse de disparition de A $v = -\frac{1}{\nu_A} \times \frac{d[A]}{dt} =$	k 0,5	$k \times [A]$ 0,25	$k \times [A]^2$ 0,5
Expression de la concentration de [A]	$[A] = [A]_0 - \nu_A \times k \times t$	$[A] = [A]_0 \times e^{-\nu_A \times k \times t}$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \nu_A \times k \times t$
Expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{1}{\nu_A \times k} \times \frac{[A]_0}{2}$	$t_{1/2} = \frac{Ln(2)}{\nu_A \times k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{\nu_A \times k \times [A]_0}$

2) La présence d'une faible quantité de $Ni_2O_{3(sd)}$ à 298K, augmente la vitesse de la réaction de dismutation (1) de l'eau oxygénée, en lui substituant deux réactions redox plus rapides. Lesquelles ?

L'eau oxygénée est réduit par Ni^{2+} :

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$

$2Ni^{2+} + 3H_2O = Ni_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$ 0,25

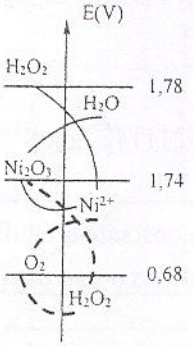
$2Ni^{2+} + H_2O_2 + H_2O = Ni_2O_3 + 4H^+$ (2)

L'eau oxygénée est oxydée par Ni_2O_3 en O_2 :

$Ni_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = Ni^{2+} + 3H_2O$

$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$ 0,25

$Ni_2O_3 + H_2O_2 + 4H^+ = Ni^{2+} + O_2 + 3H_2O$ (3)



Nous constatons que (1) = (2) +(3)

$2Ni^{2+} + H_2O_2 + H_2O = Ni_2O_3 + 4H^+$ (2)

$Ni_2O_3 + H_2O_2 + 4H^+ = Ni^{2+} + O_2 + 3H_2O$ (3) 0,25

$2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$ (1)

3) Dans ces conditions, l'étude cinétique de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée permet d'obtenir les courbes suivantes :

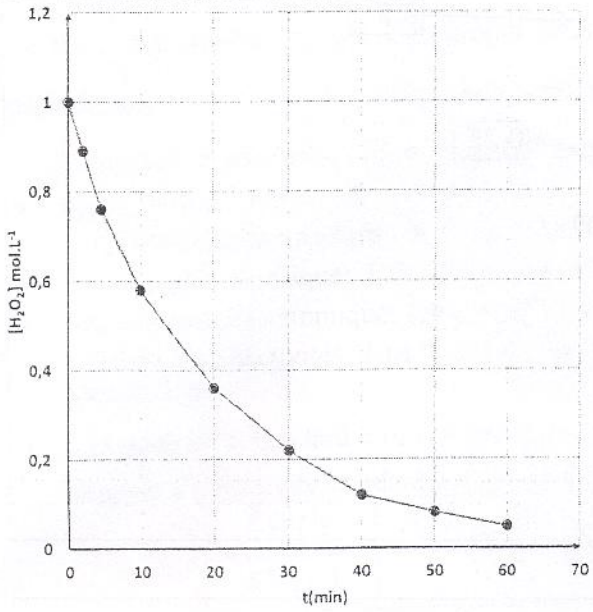


Fig. 1 : Concentration de H_2O_2 en fonction du temps.

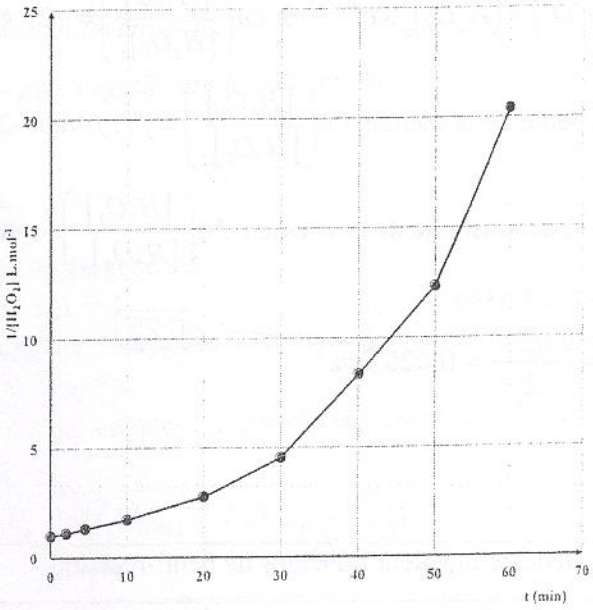


Fig. 2 : Inverse de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps.

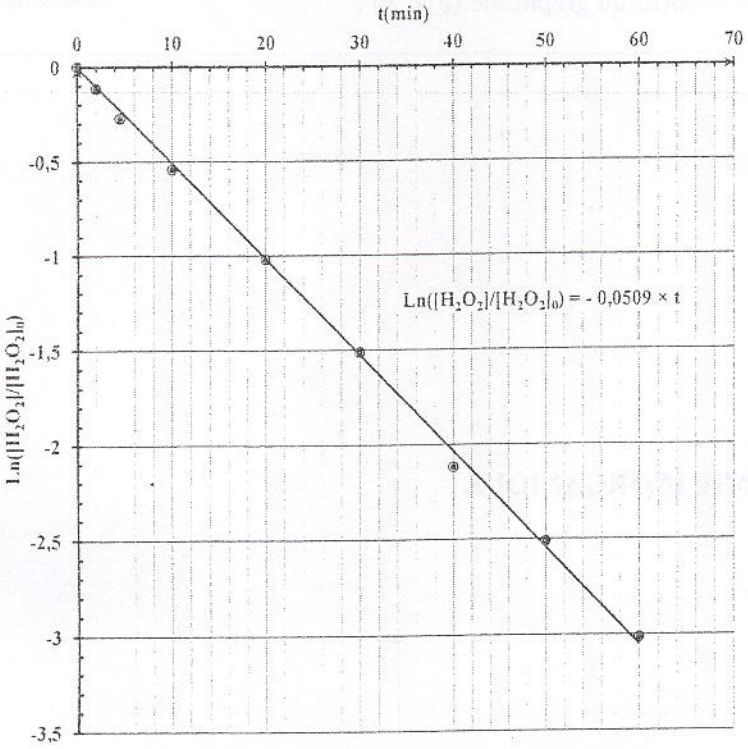


Fig. 3 : Logarithme népérien du rapport $\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right)$ en fonction du temps.

3-a) Déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction.

Seul le modèle de **l'ordre 1** nous donne une droite, ce qui valide cet ordre pour la réaction étudiée.

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \times e^{-2\times k\times t} \rightarrow Ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right) = -2\times k\times t$$ 0,5

La pente de la courbe $Ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right) = f(t)$ vaut -2k.

0,25

D'où la constante de la vitesse : $Ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right) = -0,0509\times t$

$2\times k = 0,0509$

$k = \frac{0,0509}{2} = 0,025\ min^{-1}$ 0,25

3-b) Déduire la valeur du temps de demi-réaction.

$$t_{1/2} = \frac{Ln(2)}{v_A \times k} = \frac{Ln(2)}{2\times 0,025} = 13,8\ min$$ 0,5

Ou bien graphiquement, à partir du graphique (Fig. 1) :

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE

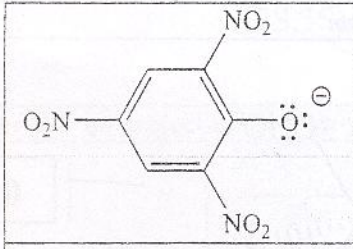
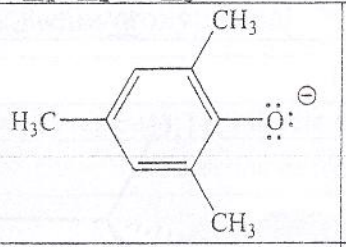
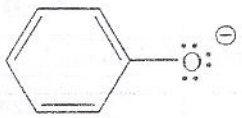
4) le composé **P** présente des propriétés acides très importantes (pKa=0,38). Expliquer, brièvement et en termes d'effets électroniques, ce résultat.

L'acidité du composé **P** est due à la présence d'un hydrogène mobile de la fonction phénol (Ph-O**H**)

Chaque groupe $-NO_2$ présente les effets électroniques attracteurs (inductif (- I) et mésomère (- M)) ce qui polarise la liaison O–H et par conséquence augmente la mobilité de H et donc l'acidité.

0,75

5) On considère les trois espèces suivantes : $\underline{B}_1^{\ominus}$, $\underline{B}_2^{\ominus}$ et $\underline{B}_3^{\ominus}$:

		
$\underline{B}_1^{\ominus}$	$\underline{B}_2^{\ominus}$	$\underline{B}_3^{\ominus}$

5-a) Citer les effets électroniques (+I, –I, +M, –M) relatifs aux groupes $-NO_2$ et $-CH_3$ respectivement dans $\underline{B}_1^{\ominus}$ et $\underline{B}_2^{\ominus}$.

Groupe	$-CH_3$ *dans* $\underline{B}_2^{\ominus}$		$-NO_2$ *dans* $\underline{B}_1^{\ominus}$	
Effet(s) électronique(s)	+I	0,25	–I et –M	2x0,25
Nature (donneur ou attracteur)	donneur	0,25	attracteur	0,25

5-b) Classer alors les espèces $\underline{B}_1^{\ominus}$, $\underline{B}_2^{\ominus}$ et $\underline{B}_3^{\ominus}$ (ion phénate) par ordre de basicité décroissante. Justifier, brièvement et sans écrire les formes limites, la réponse.

Classement des bases par ordre décroissant de basicité

$\underline{B}_2^{\ominus} > \underline{B}_3^{\ominus} > \underline{B}_1^{\ominus}$ — 0,5

Justificatif bref :

Un groupe donneur, tel que ($-CH_3$), augmente la densité électronique sur l'oxygène $-O^{\ominus}$ (site base de Lewis) donc augmente la basicité

Un groupe attracteur, tel que ($-NO_2$), diminue la densité électronique sur l'oxygène $-O^{\ominus}$ (site base de Lewis) donc diminue la basicité

L'anion phénate est pris comme référence puisque H a un effet électronique nul.

— 0,75

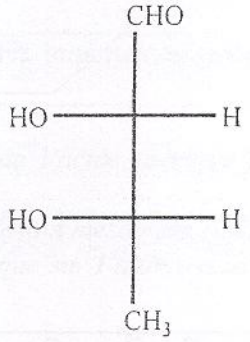
5-c) Déduire à partir de 5-b) le classement par ordre d'acidité croissante des acides conjugués $\underline{B_1H}$, $\underline{B_2H}$ et $\underline{B_3H}$ correspondant respectivement aux bases $\underline{B_1^{\ominus}}$, $\underline{B_2^{\ominus}}$ et $\underline{B_3^{\ominus}}$.

Classement des acides par ordre croissant d'acidité	
$\underline{B_2H} < \underline{B_3H} < \underline{B_1H}$	0,5

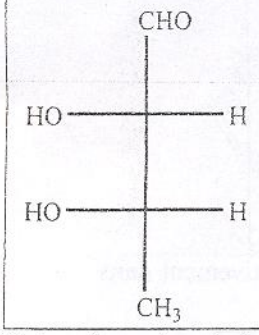
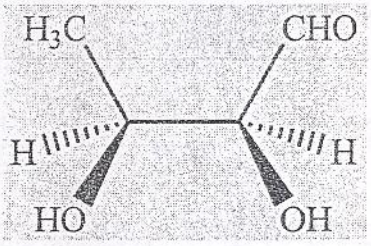
PROBLÈME II : REPRÉSENTATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES – STÉRÉOCHIMIE (5,5pts).

On considère un stéréoisomère **W** représenté, selon Fischer, comme suit :

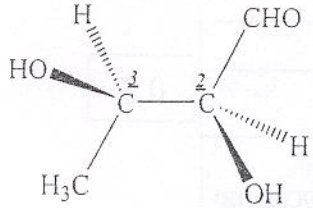
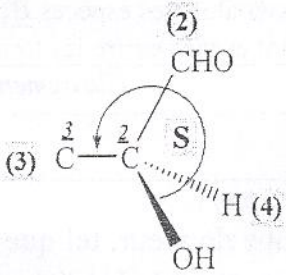
W :

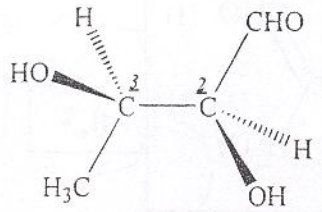


1) Compléter la structure spatiale (représentation de Cram) du stéréoisomère **W**.

W *selon Fischer*	**W** *selon Cram*
	 0,5

2) Appliquer les règles séquentielles de *Cahn, Ingold et Prelog* (CIP) à chacun des deux carbones asymétriques C^2 et C^3 du stéréoisomère **W'** représenté ci-dessous. Déduire les configurations absolues correspondantes.

stéréoisomère **W'**	*ordre de priorité*	*Configuration absolue*
 **W'**	C^2 HO– Le plus prioritaire H– Le moins prioritaire } Z(O) > Z(C) > Z(H) HOC– : [O, (O), C^2, H] > C^3 : [O, C, C^2, H] Z(O) > Z(C) 0,5 D'ou l'ordre de priorité : HO– > HOC– > C^3 > H	 0,5



W'

C^3

HO– Le plus prioritaire
H– Le moins prioritaire } Z(O) > Z(C) > Z(H)

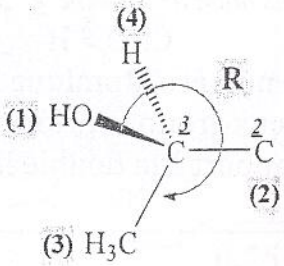
C^2 : [O, C, C^3, H] > H_3C– : [C^3, H, H, H]

Z(O) > Z(C)

0,5

D'ou l'ordre de priorité :

HO– > C^2 > CH_3 > H



0,5

3)

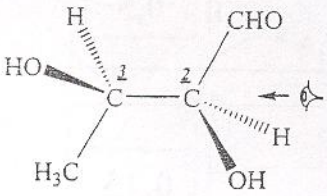
3-a) Préciser la relation stéréochimique entre les stéréoisomères W et W'.

W (2S,3S) et W' (2S,3R) forment une paire de **diastéréoisomères** **0,5**

3-b) Donner le nom systématique de W tout en précisant les configurations absolues des carbones asymétriques.

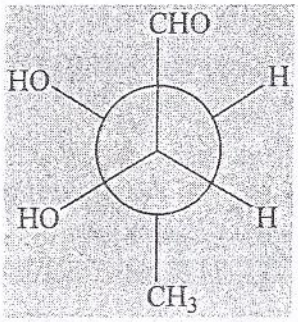
(2S,3S)-2,3-dihydroxybutanal **0,25** **0,25**

4) Représenter W' en projection de Newman en regardant la molécule selon l'axe de la liaison C^2–C^3.



W'

Projection de Newman de W'



0,5

5) Le stéréoisomère W' peut être obtenu par réaction à froid d'une solution diluée de $KMnO_4$ sur un alcène V.

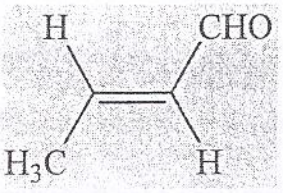
5-a) Quelle est la stéréochimie de cette réaction d'addition ?

Stéréochimie de la réaction :

C'est une cis addition **0,5**

5-b) Donner la structure de V.

Structure de V :



0,5

5-c) Déterminer, selon les règles (CIP), la configuration géométrique de **V**.

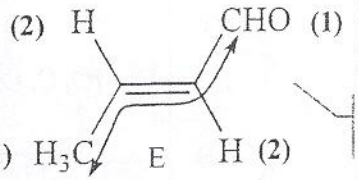
Configuration de l'alcène **V** Selon les règles de (CIP)

CHO > H et CH_3 > H

car le numéro atomique Z(C) > Z(H).

Les deux groupes prioritaire sont de part et d'autre par rapport à la double liaison → la configuration est :

E

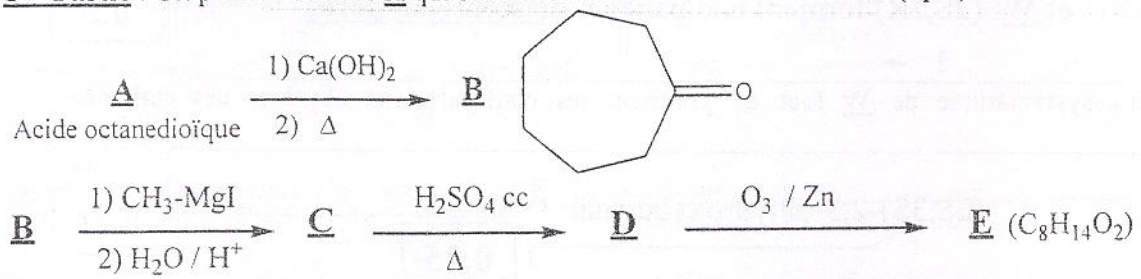


0,5

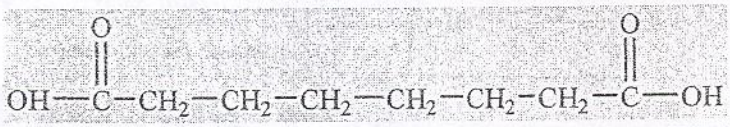
PROBLÈME III : SYNTHÈSE ORGANIQUE (9pts).

On s'intéresse dans ce problème à la synthèse d'un céto-acide (noté **I**), de formule brute $C_{10}H_{16}O_3$, détecté dans un fluide secrété par la reine des abeilles. Cette substance contribue à l'inhibition du développement ovarien des abeilles ouvrières et empêche ainsi la naissance de nouvelles reines.

1ère Partie : On part du diacide **A** qui subit la suite réactionnelle suivante : **(6pts).**



1) Donner la formule semi-développée de l'acide **A**.



0,5

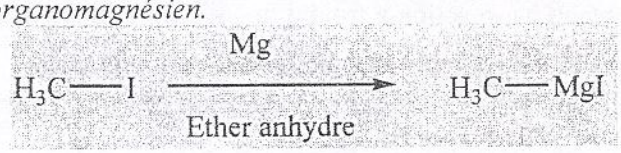
2) Donner le nom systématique du composé **B**.

cycloheptanone

0,25

3) Ecrire la réaction permettant la synthèse de l'organomagnésien CH_3-MgI. Préciser, en le justifiant, la précaution qu'on doit prendre pour mener à bien une telle synthèse.

Réaction de synthèse de l'organomagnésien.



0,5

Précaution

Le solvant de la réaction doit être anhydre (absence d'humidité).

0,5

Remarque : nous acceptons aussi la réponse suivante :
la réaction est souvent faite sous atmosphère de diazote (N_2) (gaz inerte) pour éviter la présence de CO_2

Justificatif Le milieu doit être anhydre pour éviter la réaction du magnésien avec l'eau

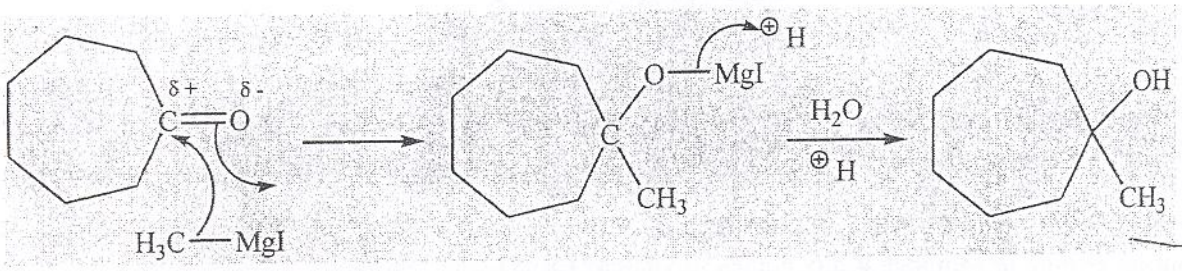
Dans un milieu humide l'organomagnésium peut réagir avec l'eau selon la réaction suivante :

$H_2O + H_3CMgI \longrightarrow CH_4 + IMg(OH)$

(La même remarque pour le CO_2 qui peut réagir avec l'organomagnésium pour donner un acide carboxylique)

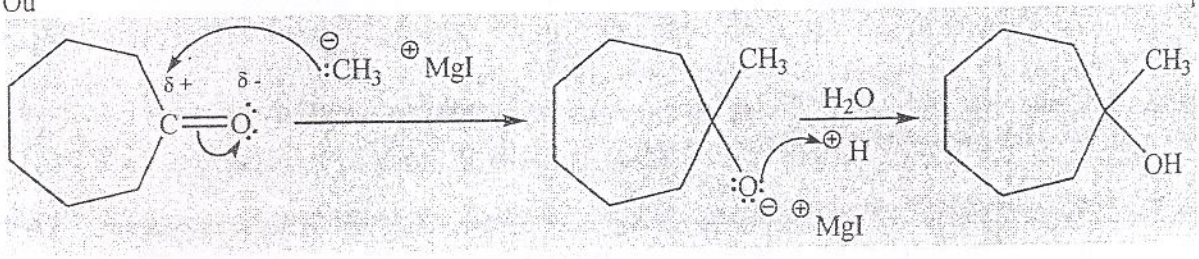
0,5

4) Détailler le mécanisme de formation du composé **C** à partir de **B**.

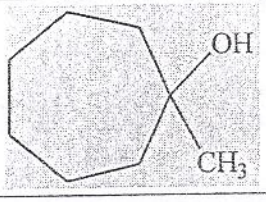


0,75

Ou



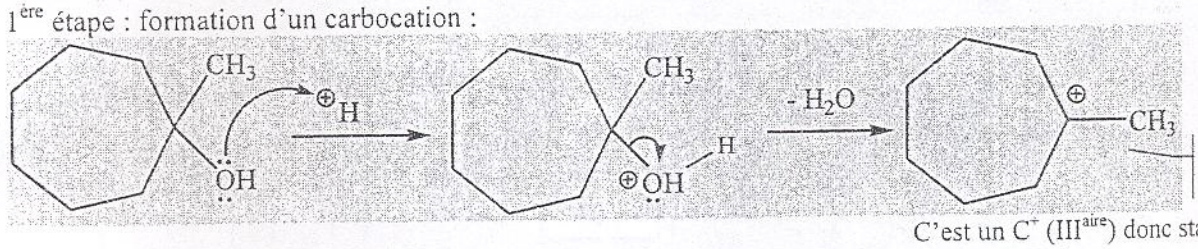
5) Donner la structure du composé **C** .

Structure de **C**	 0,5

6) Détailler le mécanisme de l'étape **C** → **D**.

C'est une réaction de déshydratation catalysée par H^+ : le mécanisme est de type E1

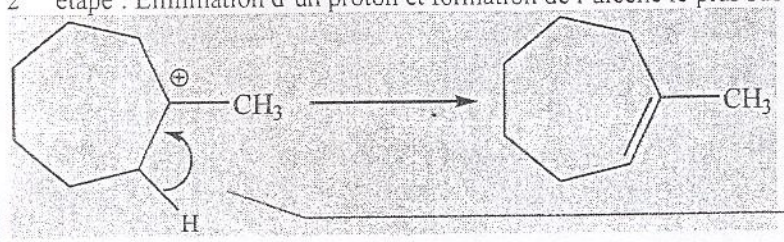
1ère étape : formation d'un carbocation :



0,75

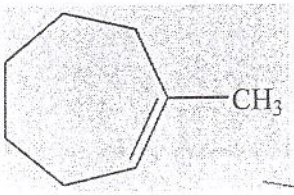
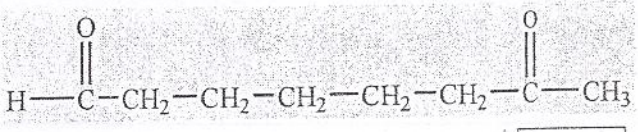
C'est un C^+ (III^{aire}) donc stable

2ème étape : Elimination d'un proton et formation de l'alcène le plus substitué selon la règle se Zaitsev.

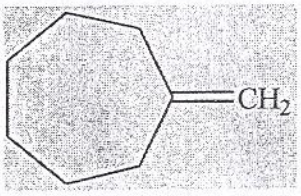


0,25

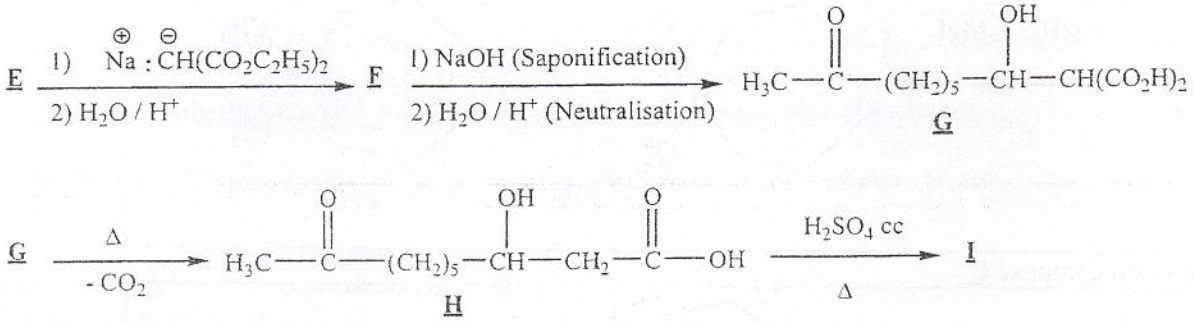
7) Donner la structure de **D**. En déduire celle de **E**.

Structure de **D**	Structure de **E**
 0,25	 0,75

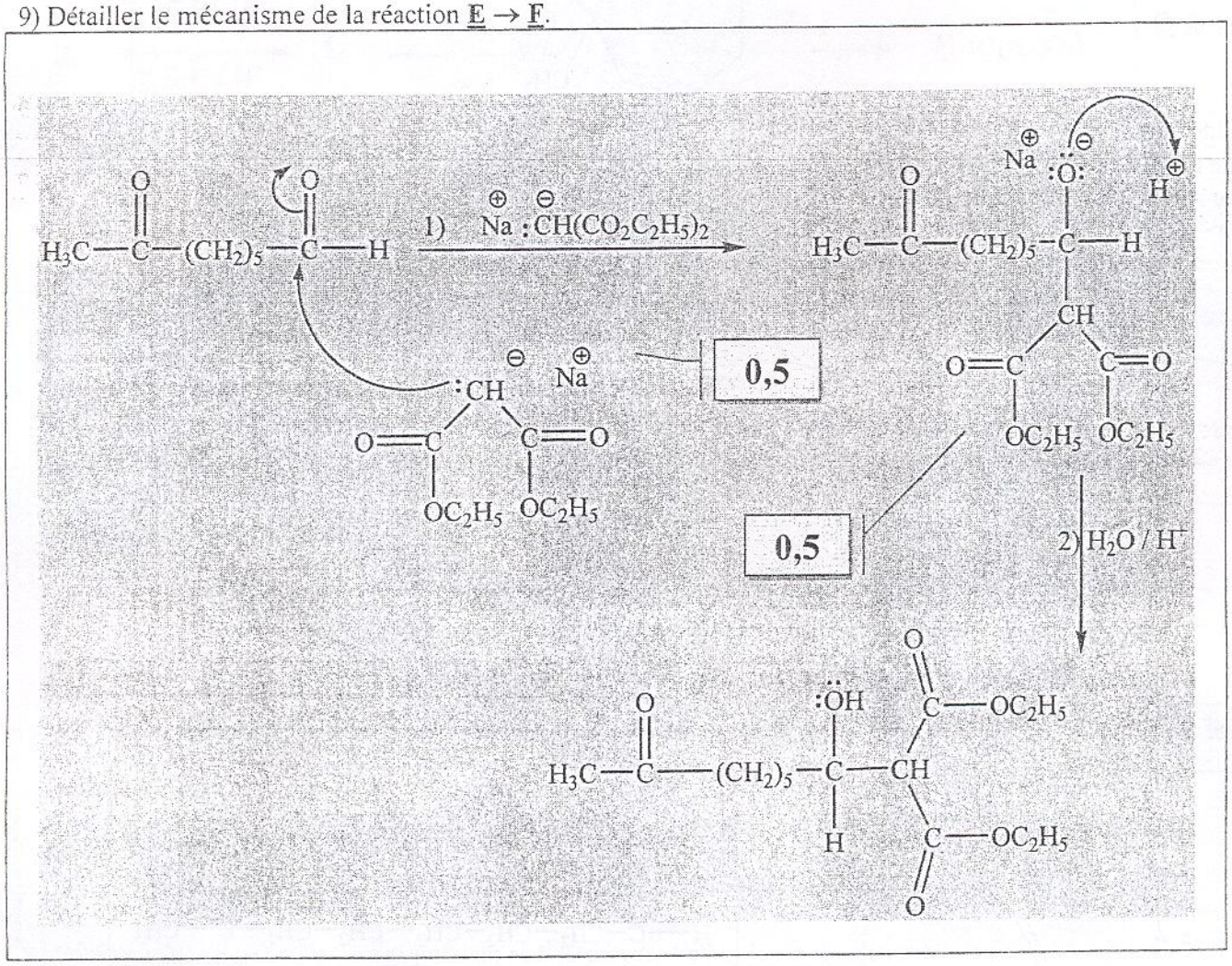
8) La réaction **C** → **D** donne, en plus, un autre composé minoritaire **D'**. Donner sa structure.

Structure de **D'**	 0,5

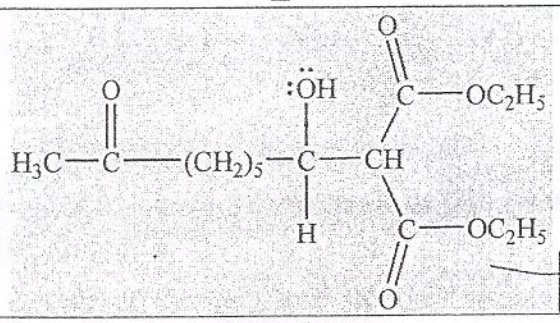
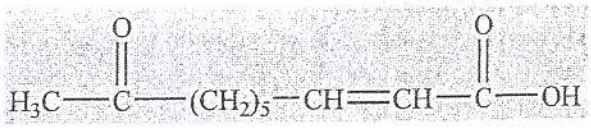
2ème Partie : On soumet ensuite le composé **E** aux étapes suivantes : **(3pts).**



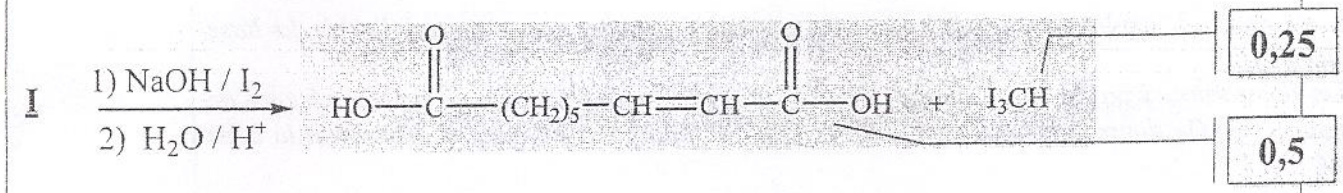
9) Détailler le mécanisme de la réaction **E** → **F**.



10) Représenter les formules semi-développées planes des composés **F** et **I**.

F	**I**
	
0,5	0,5

11) Compléter la réaction suivante :



0,25

0,5

Nom de la réaction
C'est la réaction d'une cétone méthylée avec un halogène en milieu basique connu sous le nom du test haloforme dans le cas de l'utilisation de I_2 c'est la réaction iodoforme

0,25

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

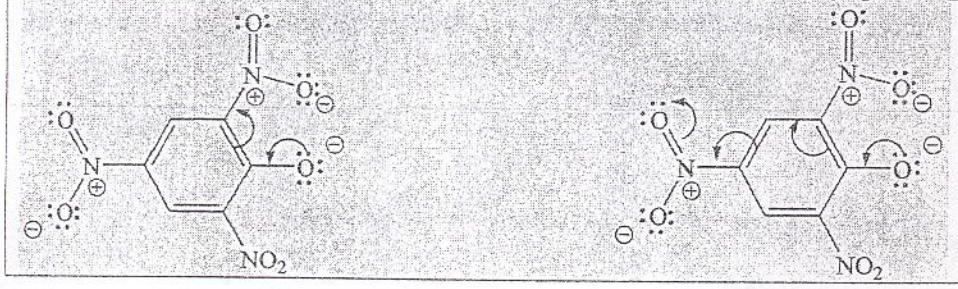
ANNEXE

2) Donner la formule brute de **P**. Déduire le nombre d'insaturations.

Formule brute de **P**:	$C_6H_3N_3O_7$

D'après la formule donnée :
Compte pour une insaturation un cycle ou une liaison double :
Nombre d'insaturation dans le cycle : un cycle + 3 liaisons doubles = 4
Dans chaque groupe NO_2 il y a une liaison double N=O : 3 groupes NO_2 donnent 3 insaturations
➔ $Ni = 4 + 3 = 7$

5) le composé **P** présente des propriétés acides très importantes (pKa=0,38). Expliquer brièvement et en termes d'effets électroniques ce résultat.

Nous pouvons aussi expliquer l'acidité marquée de l'acide picrique par la stabilité de la base conjuguée.
Les effets électroniques attracteurs inductif (-I) et surtout mésomère (-M) exercés par la présence de trois groupes $-NO_2$ diminuent la densité électronique sur l'atome d'oxygène et stabilisent la base conjugué

*L'écriture des formes limites montre que les groupes $-NO_2$ en position para ou ortho sont conjugués avec le doublet de l'oxygène (site basique de la base conjugué de **P**) :*