

**CONCOURS BLANC PHBMR****9 juillet 2021****UE 91-EXERCICES****2 EXERCICES - Cotation 40 points chacun - Durée 1,5 heure****EXERCICE N°1 (COPIE BLEUE)**

On souhaite étudier les propriétés physico-chimiques d'un candidat médicament SH qui présente un caractère acide faible et dont le pKa est inconnu.

L'extraction liquide-liquide est utilisée pour déterminer le pKa de SH.

On prépare une solution aqueuse à pH = 1,0 de SH de concentration 2,2 g/L.

On souhaite extraire cette solution aqueuse par du toluène.

Le coefficient de partage  $\lambda_{\text{eau/toluène}} = 18$ .

Les volumes de la phase aqueuse et de la phase organique sont respectivement de 20 mL et 10 mL.

**QUESTION 1 :**

En considérant que le pH de l'extraction est optimal, calculer le rendement de cette extraction

Afin de déterminer le pKa de cet acide SH, on souhaite réaliser une solution tampon A de pH = 5,0 et de molarité 0,1 M. Pour cela on dispose d'eau ultra-pure et de 3 réactifs :

- Réactif 1 : solution aqueuse d'acide acétique à 0,2 M ( $\text{pKa}_{\text{acide acétique}} = 4,8$ )
- Réactif 2 : solution d'acide chlorhydrique à 0,2 M
- Réactif 3 : solution d'hydroxyde de potassium à 0,2 M

**QUESTION 2 :**

Quel est le volume du réactif 1 à ajouter pour préparer 100 mL de la solution tampon A ?

**QUESTION 3 :**

Parmi les réactifs 2 et 3, lequel choisissez-vous pour préparer la solution tampon A ? Justifiez votre réponse

**QUESTION 4 :**

Quel volume de réactif 2 ou 3 est-il nécessaire de prélever pour préparer 100 mL de la solution tampon A ?

**QUESTION 5 :**

En déduire le volume d'eau ultra-pure à ajouter pour préparer 100 mL de la solution tampon A ?

A partir de la solution tampon A, on prépare 20 mL d'une solution aqueuse à pH = 5,0 de SH de concentration 2,2 g/L. On réalise l'extraction de cette solution aqueuse par 10 mL de toluène.

Le rendement de cette extraction est de 33,3%

Le taux de distribution D est égal à 1,0

**QUESTION 6 :**

Des résultats ci-dessus, calculer le pKa de SH

## EXERCICE N°2 (COPIE VERTE)

Tous les tests seront effectués au risque  $\alpha$  de 5%.

**Exercice 1 :**

On veut vérifier que des machines sont réglées pour fabriquer des comprimés d'aspirine d'un poids de 500 mg. Pour cela on prélève de façon aléatoire deux échantillons de 12 comprimés sur deux machines différentes (ASP 1 et ASP 2).

ASP 1 (mg)	ASP 2 (mg)
505,04	496,82
478,43	490,94
468,84	476,58
495,25	466,39
503,34	504,44
491,54	475,35
492,46	485,15
498,26	493,41
506,90	483,15
500,94	469,15
523,35	494,55
489,29	480,46

Tableau 1. Mesures des poids des comprimés d'aspirine issus de la machine 1 (ASP 1) et 2 (ASP 2)

**QUESTION 1 :**

La machine ASP 1 produit-elle des comprimés d'aspirine au bon poids ?

**QUESTION 2 :**

Les machines ASP 1 et ASP 2 produisent-elles des comprimés d'aspirine de poids comparables ?

**Exercice 2 :**

On voudrait comparer le pourcentage de personnes atteintes d'arythmie chez les plus de 80 ans en France à celui connu aux États-Unis pour être égal à 10%. Une enquête est menée en France au cours de laquelle des médecins interrogent 1 000 personnes selon un protocole permettant un tirage aléatoire. L'enquête conclut que 85 personnes sont atteintes.

**QUESTION 1 :**

Comparer le pourcentage de personnes atteintes d'arythmie chez les plus de 80 ans en France à celui connu aux États-Unis.

**QUESTION 2 :**

Donner un intervalle de confiance à 95% du pourcentage observé.

## Table de la loi Normale

$\alpha$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,00	infini	2,576	2,326	2,170	2,054	1,960	1,881	1,812	1,751	1,695
0,10	1,645	1,598	1,555	1,514	1,476	1,440	1,405	1,372	1,341	1,311
0,20	1,282	1,254	1,227	1,200	1,175	1,150	1,126	1,103	1,080	1,058
0,30	1,036	1,015	0,994	0,974	0,954	0,935	0,915	0,896	0,878	0,860
0,40	0,842	0,824	0,806	0,789	0,772	0,755	0,739	0,722	0,706	0,690
0,50	0,674	0,659	0,643	0,628	0,613	0,598	0,583	0,568	0,553	0,539
0,60	0,524	0,510	0,496	0,482	0,468	0,454	0,440	0,426	0,412	0,399
0,70	0,385	0,372	0,358	0,345	0,332	0,319	0,305	0,292	0,279	0,266
0,80	0,253	0,240	0,228	0,215	0,202	0,189	0,176	0,164	0,151	0,138
0,90	0,126	0,113	0,100	0,088	0,075	0,063	0,050	0,038	0,025	0,013

La probabilité s'obtient par addition des nombres inscrits en marge

Exemple : pour  $\varepsilon = 1,960$ , la probabilité est  $\alpha = 0,00 + 0,05 = 0,05$

## Table pour les petites valeurs de probabilité

$\alpha$	$\varepsilon$
0,001000000	3,291
0,000100000	3,891
0,000010000	4,417
0,000001000	4,892
0,000000100	5,327
0,000000010	5,731
0,000000001	6,109

## Table de l'écart-réduit (loi normale)

La table donne la probabilité  $\alpha$  pour que l'écart-réduit égale ou dépasse, en valeur absolue, une valeur donnée  $\varepsilon$ , c'est-à-dire la probabilité extérieure à l'intervalle  $(-\varepsilon, +\varepsilon)$ .

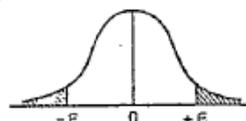


Table du  $\chi^2$ 

ddl	probabilité $\alpha$								
	0,90	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,016	0,455	1,074	1,642	2,706	3,841	5,412	6,635	10,827
2	0,211	1,386	2,408	3,219	4,605	5,991	7,824	9,210	13,815
3	0,584	2,366	3,665	4,642	6,251	7,815	9,837	11,345	16,266
4	1,064	3,357	4,878	5,989	7,779	9,488	11,668	13,277	18,466
5	1,610	4,351	6,064	7,289	9,236	11,070	13,388	15,086	20,515
6	2,204	5,348	7,231	8,558	10,645	12,592	15,033	16,812	22,457
7	2,833	6,346	8,383	9,803	12,017	14,067	16,622	18,475	24,321
8	3,490	7,344	9,524	11,030	13,362	15,507	18,168	20,090	26,124
9	4,168	8,343	10,656	12,242	14,684	16,919	19,679	21,666	27,877
10	4,865	9,342	11,781	13,442	15,987	18,307	21,161	23,209	29,588
11	5,578	10,341	12,899	14,631	17,275	19,675	22,618	24,725	31,264
12	6,304	11,340	14,011	15,812	18,549	21,026	24,054	26,217	32,909
13	7,041	12,340	15,119	16,985	19,812	22,362	25,471	27,688	34,527
14	7,790	13,339	16,222	18,151	21,064	23,685	26,873	29,141	36,124
15	8,547	14,339	17,322	19,311	22,307	24,996	28,259	30,578	37,698
16	9,312	15,338	18,418	20,465	23,542	26,296	29,633	32,000	39,252
17	10,085	16,338	19,511	21,615	24,769	27,587	30,995	33,409	40,791
18	10,865	17,338	20,601	22,760	25,989	28,869	32,346	34,805	42,312
19	11,651	18,338	21,689	23,900	27,204	30,144	33,687	36,191	43,819
20	12,443	19,337	22,775	25,038	28,412	31,410	35,020	37,566	45,314
21	13,240	20,337	23,858	26,171	29,615	32,671	36,343	38,932	46,796
22	14,041	21,337	24,939	27,301	30,813	33,924	37,659	40,289	48,268
23	14,848	22,337	26,018	28,429	32,007	35,172	38,968	41,638	49,728
24	15,659	23,337	27,096	29,553	33,196	36,415	40,270	42,980	51,179
25	16,473	24,337	28,172	30,675	34,382	37,652	41,566	44,314	52,619
26	17,292	25,336	29,246	31,795	35,563	38,885	42,856	45,642	54,051
27	18,114	26,336	30,319	32,912	36,741	40,113	44,140	46,963	55,475
28	18,939	27,336	31,391	34,027	37,916	41,337	45,419	48,278	56,892
29	19,768	28,336	32,461	35,139	39,087	42,557	46,693	49,588	58,301
30	20,599	29,336	33,530	36,250	40,256	43,773	47,962	50,892	59,702

Table de  $\chi^2$  (\*).

La table donne la probabilité  $\alpha$  pour que  $\chi^2$  égale ou dépasse une valeur donnée, en fonction du nombre de degrés de liberté (d.d.l.).

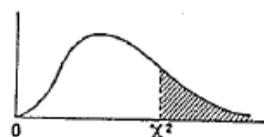
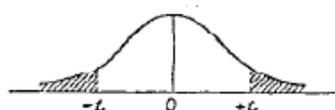


Table de Student ( $t$ )

ddl	probabilité $\alpha$								
	0,90	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	1,000	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	636,578
2	0,142	0,816	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,600
3	0,137	0,765	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,134	0,741	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,727	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,131	0,718	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,711	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,130	0,706	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,703	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,700	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,697	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,695	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,694	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,692	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,691	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,690	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,689	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,688	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,688	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,687	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,686	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,686	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,685	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,127	0,685	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,684	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,684	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,684	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689
28	0,127	0,683	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,683	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660
30	0,127	0,683	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
infini	0,126	0,675	1,036	1,282	1,645	1,960	2,327	2,576	3,291

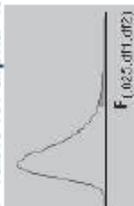
Table de  $t$ 

La table donne la probabilité  $\alpha$  pour que  $t$  égale ou dépasse, en valeur absolue, une valeur donnée, en fonction du nombre de degrés de liberté (d.d.l.).





F Table for alpha=.025



$F_{(0.025, df1, df2)}$

df2\df1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	647.789	799.500	864.163	899.593	921.848	937.111	948.217	956.656	963.285	968.627
2	39.506	39.000	39.166	39.298	39.332	39.355	39.373	39.387	39.398	39.408
3	17.443	16.044	15.439	15.101	14.885	14.735	14.624	14.540	14.473	14.419
4	12.218	10.649	9.979	9.605	9.365	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844
5	10.007	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.696	5.600	5.523	5.461
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761
8	7.571	6.060	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817
20	5.872	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774
21	5.827	4.420	3.819	3.475	3.250	3.090	2.969	2.874	2.798	2.735
22	5.786	4.383	3.783	3.440	3.215	3.055	2.934	2.839	2.763	2.700
23	5.750	4.349	3.751	3.408	3.184	3.023	2.902	2.808	2.731	2.668
24	5.717	4.319	3.721	3.379	3.155	2.995	2.874	2.779	2.703	2.640
25	5.686	4.291	3.694	3.353	3.129	2.969	2.848	2.753	2.677	2.614
26	5.659	4.266	3.670	3.329	3.105	2.945	2.824	2.729	2.653	2.590
27	5.633	4.242	3.647	3.307	3.083	2.923	2.802	2.707	2.631	2.568
28	5.610	4.221	3.626	3.286	3.063	2.903	2.782	2.687	2.611	2.547
29	5.588	4.201	3.607	3.267	3.044	2.884	2.763	2.668	2.592	2.529
30	5.568	4.182	3.589	3.250	3.027	2.867	2.746	2.651	2.575	2.511
40	5.424	4.051	3.463	3.126	2.904	2.744	2.624	2.529	2.452	2.388
60	5.286	3.925	3.343	3.008	2.786	2.627	2.507	2.412	2.334	2.270
120	5.152	3.805	3.227	2.894	2.674	2.515	2.395	2.299	2.222	2.157
inf	5.024	3.689	3.116	2.786	2.567	2.408	2.288	2.192	2.114	2.048
1	976.708	984.867	993.103	997.249	1001.414	1005.598	1009.800	1014.020	1018.258	1022.500
2	39.415	39.431	39.448	39.466	39.485	39.473	39.481	39.490	39.498	39.500
3	14.337	14.253	14.167	14.124	14.081	14.037	13.992	13.947	13.902	13.857
4	8.751	8.657	8.560	8.511	8.461	8.411	8.360	8.308	8.257	8.206
5	6.525	6.428	6.329	6.278	6.227	6.175	6.123	6.069	6.015	5.961
6	5.366	5.269	5.168	5.117	5.065	5.012	4.959	4.904	4.849	4.794
7	4.666	4.568	4.467	4.415	4.362	4.309	4.254	4.199	4.142	4.087
8	4.200	4.101	4.000	3.947	3.894	3.840	3.784	3.728	3.670	3.614
9	3.868	3.769	3.667	3.614	3.560	3.505	3.449	3.392	3.333	3.277
10	3.621	3.522	3.419	3.366	3.311	3.255	3.198	3.140	3.082	3.025
11	3.430	3.330	3.226	3.173	3.118	3.061	3.004	2.944	2.885	2.827
12	3.277	3.177	3.073	3.019	2.963	2.906	2.848	2.787	2.728	2.669
13	3.153	3.053	2.948	2.893	2.837	2.780	2.721	2.661	2.601	2.542
14	3.050	2.949	2.844	2.789	2.732	2.674	2.614	2.552	2.491	2.432
15	2.963	2.862	2.756	2.701	2.644	2.585	2.524	2.461	2.399	2.339
16	2.889	2.788	2.681	2.625	2.568	2.509	2.447	2.383	2.319	2.256
17	2.825	2.723	2.616	2.560	2.502	2.442	2.380	2.315	2.249	2.186
18	2.769	2.667	2.559	2.503	2.445	2.384	2.321	2.256	2.189	2.126
19	2.720	2.617	2.509	2.452	2.394	2.333	2.270	2.203	2.136	2.072
20	2.676	2.573	2.465	2.408	2.349	2.287	2.223	2.156	2.088	2.024
21	2.637	2.534	2.425	2.368	2.308	2.246	2.182	2.114	2.044	1.980
22	2.602	2.498	2.389	2.332	2.272	2.210	2.145	2.076	1.999	1.935
23	2.570	2.467	2.357	2.299	2.239	2.176	2.111	2.041	1.968	1.904
24	2.541	2.437	2.327	2.269	2.209	2.146	2.080	2.010	1.936	1.872
25	2.515	2.411	2.301	2.242	2.182	2.118	2.052	1.981	1.906	1.842
26	2.491	2.387	2.276	2.217	2.157	2.093	2.026	1.954	1.878	1.814
27	2.469	2.364	2.253	2.194	2.133	2.069	2.001	1.929	1.853	1.788
28	2.448	2.343	2.232	2.173	2.112	2.048	1.980	1.907	1.829	1.764
29	2.430	2.325	2.213	2.154	2.092	2.028	1.959	1.886	1.807	1.742
30	2.412	2.307	2.195	2.136	2.074	2.009	1.940	1.866	1.787	1.722
40	2.288	2.182	2.068	2.007	1.943	1.875	1.803	1.724	1.645	1.580
60	2.169	2.061	1.945	1.882	1.815	1.744	1.667	1.581	1.492	1.427
120	2.055	1.945	1.825	1.760	1.690	1.614	1.530	1.433	1.344	1.279
inf	1.945	1.833	1.709	1.640	1.566	1.484	1.398	1.298	1.210	1.145