LICENCE PROFESSIONNELLE
"BPL & BPF"
2003 – 2004

2 juillet 2004

EXAMEN OPTION Assurance Qualité en Production

2 heures

Tous documents autorisés

Les 5 parties du sujet sont complètement indépendantes.
L'énoncé est à rendre avec les exploitations des courbes réalisées.

PARTIE A Mesure de surface spécifique

Les données ci-dessous sont relatives à l'adsorption de N_2 sur 1,00 g de rutile (TiO_2) à 75 K.

p (mm de Hg)	1,20	14,0	45,8	87,5	127,7	164,4	204,7
V_{N2} (mm^3)	601	720	822	935	1046	1146	1254

Les volumes de N_2 adsorbé sont rapportés aux conditions normales de température et de pression (1,00 atm et 273 K) pour lesquelles le volume molaire est de 22,414 $L.mol^{-1}$.
A 75 K, la pression de vapeur saturante de N_2 est P^0 = 570,0 mm de Hg.
La surface occupée par une molécule N_2 est de 0,16 nm^2.

On veut vérifier que cette adsorption suit l'isotherme B.E.T, et on veut déterminer C, V_{mono} le volume de N_2 correspondant à une monocouche et la surface du rutile.

1) Que faut-il représenter pour vérifier que cette adsorption suit l'isotherme B.E.T. ? Remplir un tableau avec les valeurs des deux grandeurs utilisées.

2) Donner le résultat de la régression linéaire à effectuer (équation de la droite et coefficient de corrélation) et en déduire V_{mono} puis C.

3) En déduire la surface correspondant aux 1,00 g de rutile utilisé ?

On rappelle que $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$.

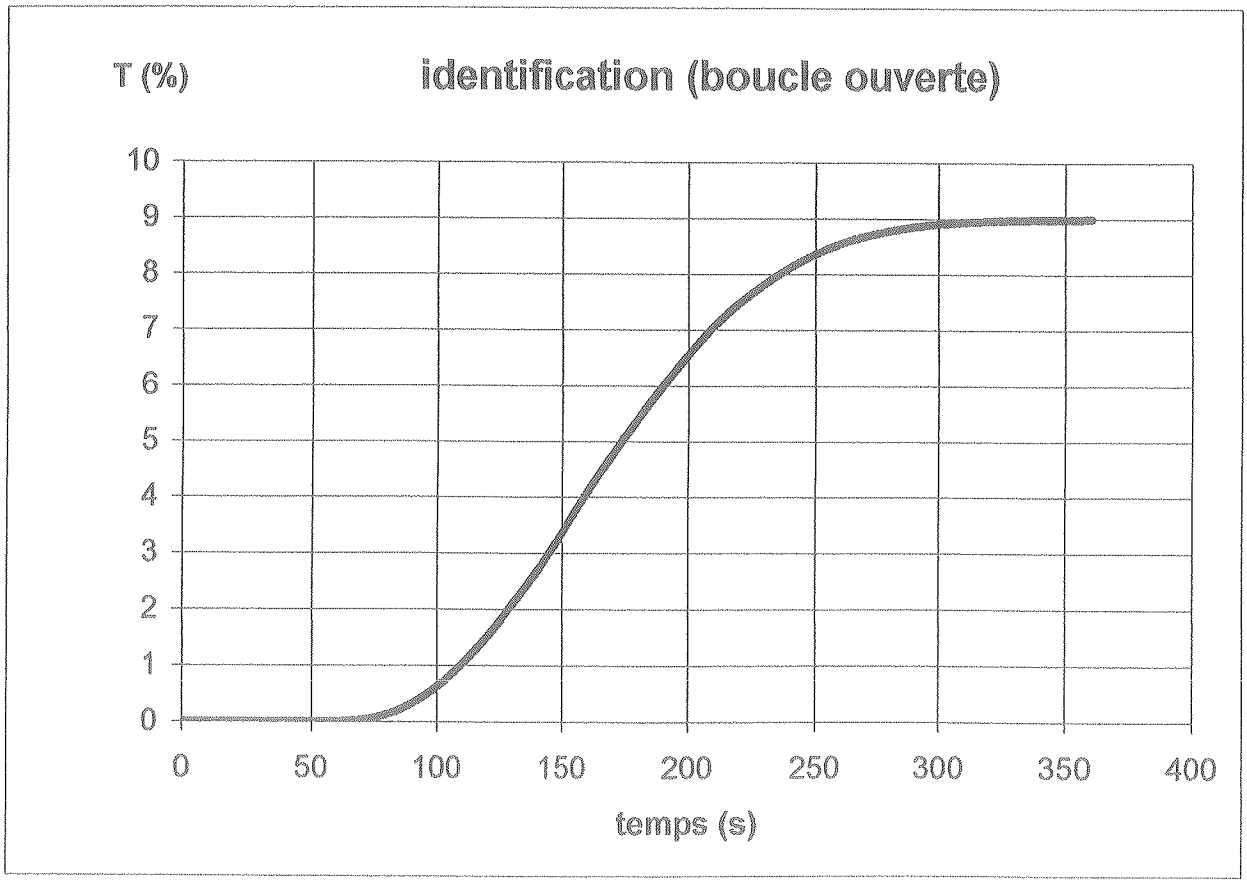
PARTIE B **Régulation de chauffage d'un liquide**

On étudie la régulation de température T de l'alimentation d'une colonne d'extraction liquide-liquide dans le cas d'un asservissement. Le dispositif de chauffage électrique comporte une résistance électrique: cet organe de chauffe doit être assimilé à une vanne. Il est commandé par un signal de commande Y_R. Le régulateur PI utilisé a une fonction de transfert correctrice de la forme:

$$C(p) = A + \frac{1}{T_i \cdot p}$$

1/ La première étape est l'identification du procédé en boucle ouverte. A partir de la réponse indicielle du procédé pour une variation en échelon d'amplitude E = 10 % (voir figure ci-dessous), on se propose de modéliser la fonction de transfert réglante H(p) sous la forme d'un modèle de Broïda.

En utilisant la méthode d'identification de Broïda, déterminer tous les paramètres du modèle.



2/ On décide alors de modifier complètement le dispositif de chauffage pour pouvoir annuler le temps mort du procédé. La fonction de transfert H(p) devient alors:

$$H(p) = \frac{1}{1 + 100 \cdot p}$$

a/ Donner l'expression littérale de la fonction de transfert en boucle fermée F(p) pour une régulation PI sans développer le numérateur et le dénominateur.

b/ Le régulateur utilisé dans un premier temps est un régulateur uniquement proportionnel d'amplification A.

Quel ordre de grandeur doit-on alors utiliser pour la valeur de T_i ?

On soumet le dispositif à une variation en échelon de la consigne w telle que w(t) = 10.u(t). Déterminer l'erreur statique du système puis en déduire A pour réduire cet erreur à 1 %.

c/ Le régulateur utilisé est maintenant un régulateur PI. Indiquer l'intérêt d'un tel régulateur par rapport au précédent.

PARTIE C Choix d'un réacteur

Le réactif A se décompose en un composé P selon la réaction:

$$A \rightarrow 2\,P$$

La réaction est d'ordre 1 et de constante cinétique à 120 °C égale à $6{,}34.10^{-2}$ min^{-1}. On souhaite obtenir une conversion de A égale à 95 %.

1/ On étudie la faisabilité avec un réacteur fermé.

Quel est le temps de séjour nécessaire ?

Quel est le volume nécessaire pour traiter 2000 moles de A par jour (on compte 1 heures pour la vidange, le nettoyage et le chargement) si la concentration initiale est de 4 $mol.L^{-1}$?

Quel est le nombre de moles de P obtenu par opération ?

2/ On étudie la faisabilité avec un réacteur agité continu.

Quel est le temps de passage nécessaire ?

Pour traiter 2000 moles de A par jour avec une concentration de l'alimentation en urée de 4 $mol.L^{-1}$, calculer le débit d'alimentation puis le volume de réacteur nécessaire.

3/ Pour des raisons liées aux infrastructures existantes, on choisit finalement de travailler avec le réacteur agité continu. On observe en fabrication l'apparition d'un composé C à la sortie du réacteur.

Calculer la sélectivité en P sachant que le débit horaire de P en sortie est de 130 $mol.h^{-1}$. On fait l'hypothèse que la conversion de A est toujours égale à 0,95

En déduire alors la valeur du rendement en P.

En réalité la conversion de A est inférieure à 95 %. Fournir une hypothèse.

4/ Cette réaction est exothermique et se déroule normalement à 30°C. On étudie la possibilité d'une coupure du refroidissement car une réaction parasite très exothermique peut démarrer à 75°C.

Calculer la température adiabatique de la réaction ΔT_{ad}.

Calculer le taux de conversion de A en dessous duquel la réaction parasite peut démarrer.

<u>données:</u>

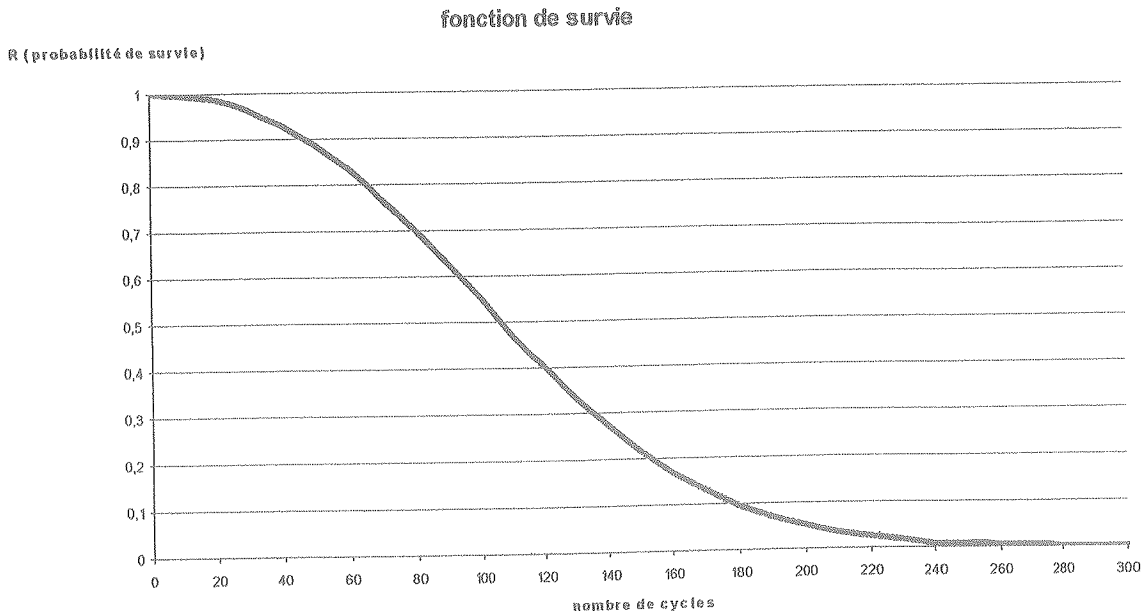
$\Delta_r H° = 70\ kJ.mol^{-1}$ $Cp = 4\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ $C_{A0} = 4\ mol.L^{-1}$ $\rho = 900\ kg.m^{-3}$

PARTIE D Fiabilité d'une vanne de fond de cuve.

Les vannes de fond de cuve utilisées pour une production d'un composé très corrosif ont été l'objet d'une étude de fiabilité dont on donne ci-dessous la courbe de survie.

1/ Pour un total de 60 vannes, indiquer combien de vannes fonctionneraient encore après 80 cycles de production.

2/ Si on souhaite limiter à 5 % la probabilité d'observer un incident, indiquer la périodicité nécessaire de remplacement des vannes.



PARTIE E PLAN DE MELANGE

Un mélange de trois émulsions photographiques (A, B et C) est utilisé pour obtenir une sensibilité du film suffisante. Les sensibilités sont notées en unités arbitraires.

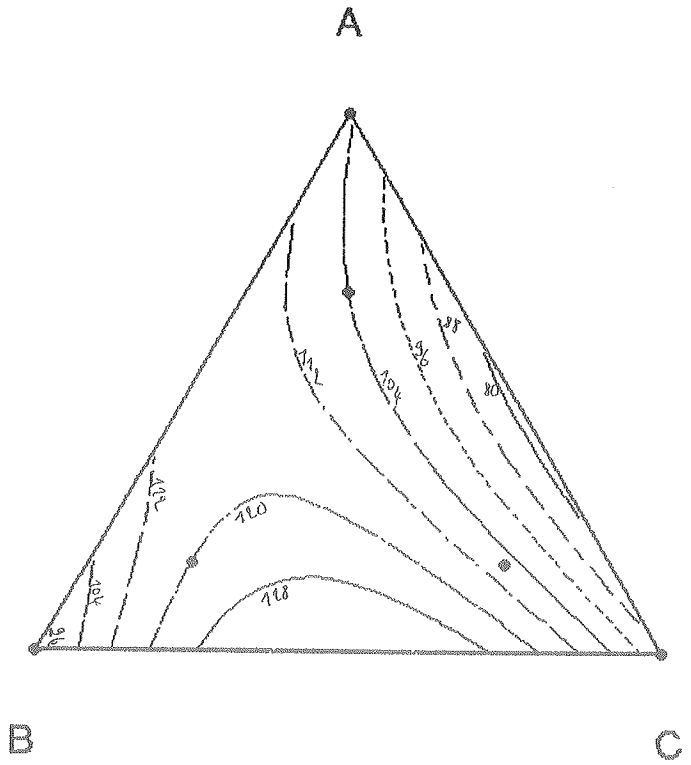
1/ D'après les 6 résultats expérimentaux suivants, en déduire les coefficients du modèle du second degré qui convient.

Composé A	Composé B	Composé C	Sensibilité
0,5	0,5	0	90
0	0	1	92
1	0	0	105
0	0,5	0,5	120
0,5	0	0,5	107
0	1	0	104

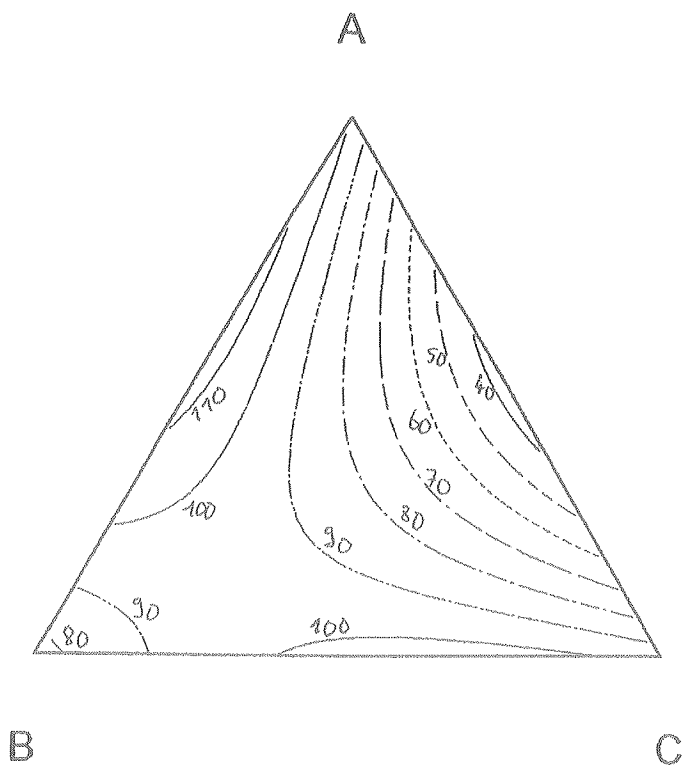
2/ En admettant que l'incertitude de mesure relative soit de ± 2, conclure sur le modèle en sachant qu'un essai au centre du domaine a montré une sensibilité de 106.

3/ On étudie maintenant un autre mélange de trois émulsions. Sur les diagrammes de surface de réponse fournis ci-dessous, noter la zone permettant d'obtenir un optimum satisfaisant c'est-à-dire à la fois une sensibilité élevée du film et un voile (exprimé également en unités arbitraires) faible.

SENSIBILITE



VOILE



LICENCE PROFESSIONNELLE
"BPL & BPF"
2003 – 2004

7 septembre 2004

EXAMEN OPTION
1 heure 30 minutes
Tous documents autorisés

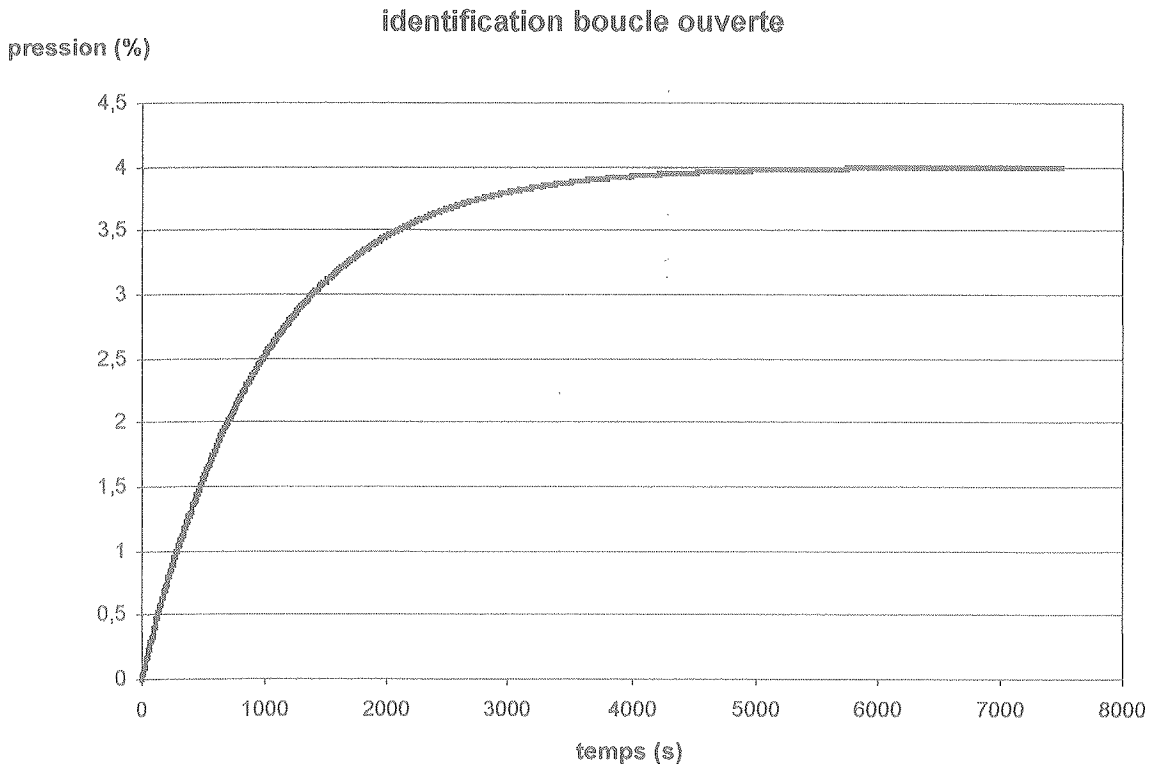
Les 3 parties du sujet sont complètement indépendantes.
L'énoncé est à rendre avec les exploitations des courbes réalisées.

PARTIE A Régulation de pression d'une colonne

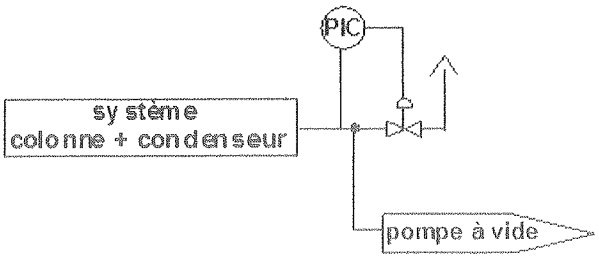
On étudie la régulation de pression en tête d'une colonne de rectification fonctionnant sous vide (pression réduite). La régulation s'effectue par entrée d'air: cette entrée d'air est commandé par une vanne.

1/ La première étape est l'identification du procédé en boucle ouverte. A partir de la réponse indicielle du procédé pour une variation en échelon d'amplitude E = 10 % du signal Y_R (voir figure ci-dessous), on se propose de modéliser la fonction de transfert réglante H(p) sous la forme d'un modèle du premier ordre.

En utilisant la méthode d'identification, donner l'expression de la fonction de transfert H(p).



2/ Dans cette régulation quand la pression en tête de colonne diminue, la vanne doit s'ouvrir pour laisser entrer de l'air extérieur et ainsi remonter la valeur de la pression à la consigne. La vanne utilisée est de type FPMA (NF). Indiquer en justifiant brièvement si le régulateur à choisir est de type direct ou inverse.

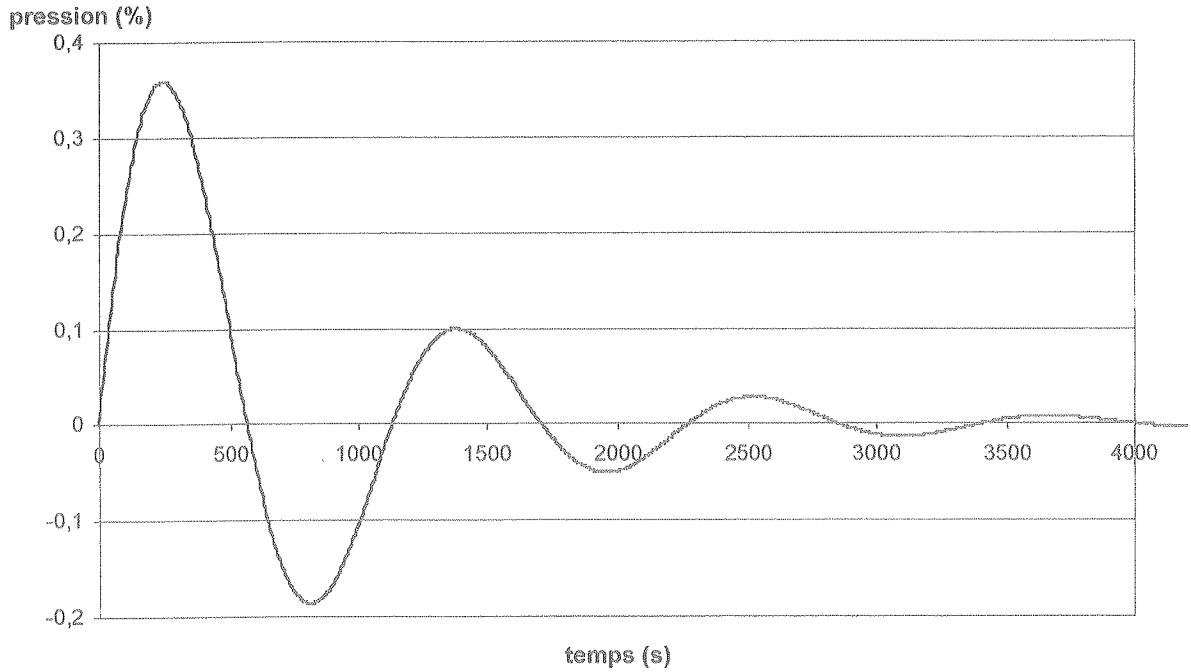


3/ On utilise pour ce système un régulateur proportionnel de gain A égal à 4.

a/ En admettant que la fonction de transfert réglante H(p) est du premier ordre, donner l'expression de la fonction de transfert en boucle fermée F(p) et montrer qu'elle est aussi du premier ordre.

b/ Quelle est la valeur de la bande proportionnelle ?

4/ On utilise maintenant pour ce système un régulateur proportionnel intégral (type PI). La pression représentée est en fait la variation par rapport à la consigne. Soumis à une perturbation à l'instant t = 0, on obtient la réponse du second ordre suivante:



a/ Indiquer pourquoi on peut être certain que le régulateur est de type PI et non P.

b/ Déterminer graphiquement la pseudo-période T puis le premier dépassement D_1 et le deuxième dépassement D_2: en déduire l'amortissement λ.

c/ Quel est le défaut de cette régulation ?
Faut-il augmenter ou diminuer l'amortissement ?

d/ Quel est le risque si la valeur du terme intégrale Ti est trop diminuée ?

PARTIE B Choix d'un réacteur

Soit la réaction A → B menée en phase liquide. La solution initiale que l'on désire traiter contient 4 $mol.L^{-1}$ de A et le débit est de 120 $L.h^{-1}$.

Après une étude de cette réaction au laboratoire, la loi de vitesse a été déterminée:

$$r = k \cdot C_A^2$$

r: vitesse en $mol.h^{-1}$ $k = 6{,}9 \times 10^{-2}\ L^2.mol^{-1}.h^{-1}$

1/ On dispose d'un réacteur agité continu de 600 L. Calculer le temps de passage puis le taux de conversion en sortie.

2/ On dispose maintenant de trois réacteurs continus de volume identique égal à 600 L et supposés parfaitement agités. Ces réacteurs sont montés en série. On demande alors de déterminer le taux de conversion de A à la sortie de ces trois réacteurs.

3/ Si on augmente le nombre de réacteurs en série, à quel modèle de réacteur aboutit-on ?

4/ Calculer le volume d'un réacteur tubulaire dans le cas où le taux de conversion en A serait égal à celui de la question 2/.

5/ Quelle conclusion pouvez-vous tirer des résultats obtenus ?

PARTIE C Plan de mélange

Une fibre est élaborée avec 3 constituants:

A: polyéthylène
B: polystyrène
C: polypropylène

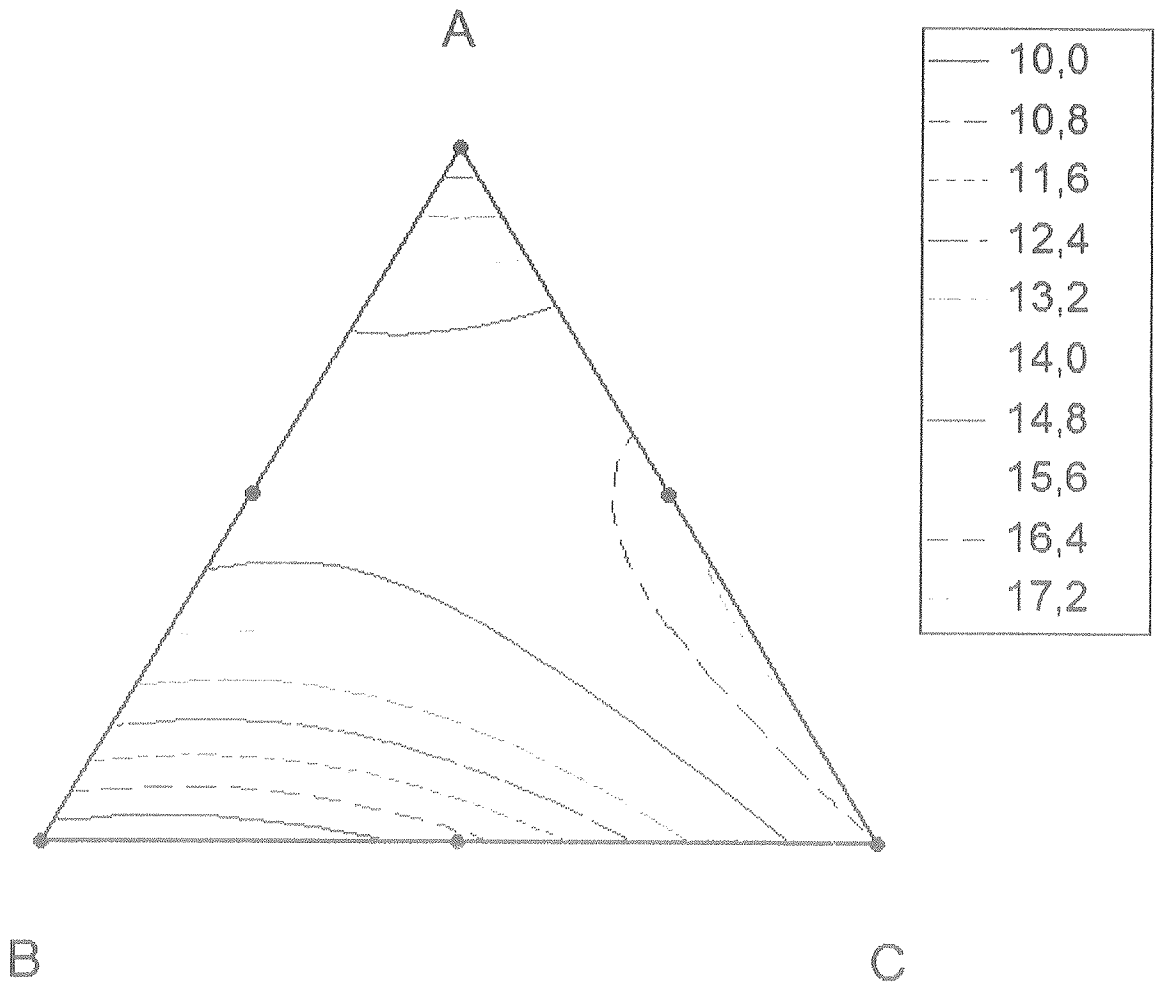
La caractéristique étudiée de la fibre est sa résistance mécanique à l'élongation. L'unité du tableau suivant est une unité arbitraire.

1/ D'après les 6 résultats expérimentaux suivants, en déduire les coefficients du modèle du second degré qui convient.

Composé A	Composé B	Composé C	élongation
0,5	0,5	0	15,3
0	0	1	16,4
1	0	0	11,7
0	0,5	0,5	10,5
0,5	0	0,5	16,9
0	1	0	9,4

2/ Un essai au centre du domaine expérimental a permis d'obtenir la valeur de 15. En admettant que l'incertitude de mesure relative soit de ± 0,6, indiquer si le modèle est satisfaisant en vous servant du diagramme de surface de réponse fourni.

3/ Indiquer à l'aide du diagramme de surface de réponse fourni, la zone permettant d'obtenir une résistance à l'élongation maximale sachant qu'on ne souhaite pas utiliser moins de 30 % de propylène.



LICENCE PROFESSIONNELLE
"BPL & BPF"
2004 – 2005

27 juin 2005

EXAMEN OPTION

2 heures

Tous documents autorisés

Les 4 parties du sujet sont complètement indépendantes.
L'énoncé est à rendre avec les exploitations des courbes réalisées.

PARTIE A CINETIQUE HETEROGENE

Les deux exercices sont indépendants

Exercice 1 :

Les données ci-dessous sont relatives à la chimisorption du dihydrogène sur du cuivre en poudre à 25°C. On souhaite vérifier qu'elles suivent l'isotherme de Langmuir pour les faibles recouvrements.

p (Torr)	0,19	0,97	1,90	4,05	7,50	11,95
V (cm^3)	0,042	0,163	0,221	0,321	0,411	0,471

1) Indiquer la régression linéaire à réaliser pour vérifier l'isotherme de Langmuir. Indiquer dans un tableau les valeurs des grandeurs utilisées pour votre régression linéaire.

2) Indiquer le résultat de votre régression linéaire. L'isotherme de Langmuir est-il vérifié ?
Déduire de vos résultats la valeur du volume de dihydrogène correspondant à une monocouche adsorbée et la valeur de K, la constante de l'équilibre d'adsorption. Attention, étant donné l'unité utilisée pour p, il faudra indiquer l'unité de K, ce qui n'est pas habituel.

Exercice 2 :

Natta et ses collaborateurs ont étudié au laboratoire la réaction de synthèse du méthanol CH_3OH à partir de monoxyde de carbone CO et de dihydrogène H_2 :

$$CO_{(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)}$$

On cherche à déterminer l'expression de la vitesse de cette réaction catalysée par un métal.

On fait les hypothèses suivantes :

- il n'y a qu'une seule sorte de sites d'adsorption
- la réaction en surface entre espèces adsorbées est l'étape limitative du phénomène (réaction inverse négligeable)
- la réaction en surface traduit l'équation-bilan
- les espèces adsorbées (CO, H_2 et CH_3OH) le sont sous forme moléculaire (non dissociées)
- les équilibres d'adsorption-désorption des espèces sont instantanés.

1) Dans ces conditions, écrire les différentes équations intervenant dans le mécanisme.

2) En déduire l'expression de la vitesse de réaction.

3) Industriellement, on réalise la réaction à partir d'un mélange non-stœchiométrique entre H_2 et CO, H_2 étant en excès. Pour expliquer cela, on donne les constantes d'équilibre d'adsorption-désorption:

   $K_{CO} = 2{,}5.10^{-2}$ atm $\qquad$ $K_{H2} = 3{,}0.10^{-3}$ atm

   Proposer une raison expliquant le choix de l'excès de H_2.

PARTIE B DIMENSIONNEMENT DE REACTEURS

Les dérivés phénoliques peuvent être détruits par des bio-procédés (boues activées) qui ont l'inconvénient de produire une large quantité de matière solide organique dont le traitement ultérieur reste très problématique. Pour cette raison on cherche de nouveaux procédés chimiques qui oxydent ces composés jusqu'à CO_2 et H_2O. L'oxydation du catéchol $C_6H_4(OH)_2$ avec un excès de peroxyde d'hydrogène a été réalisée à 27°C avec 22 ppm de sulfate ferreux comme catalyseur.

La réaction est alors dans ces conditions pratiquement du second ordre:

$r = k \,.\, C_A^2$, A étant le catéchol

On souhaite traiter 200 m^3 par jour de rejet liquide contenant 500 $mg.L^{-1}$ de catéchol. L'épuration souhaitée est de 98 %.

1/ On dispose d'un réacteur agité fonctionnant en discontinu de volume égal à 15 m^3. Indiquer s'il est possible de réaliser le traitement souhaité après avoir calculé le temps de séjour nécessaire.

2/ Calculer le temps de passage nécessaire pour un réacteur piston puis le volume qui en découle. Conclure brièvement en sachant que pour travailler avec ce type de réacteur dans des conditions hydrodynamiques satisfaisantes le diamètre du tube devra être inférieur à 30 cm.

3/ Finalement on décide d'utiliser une cascade de réacteurs agités en s'imposant des temps de passage pour chaque réacteur inférieurs à 5 heures. Indiquer le nombre de réacteurs agités à utiliser pour satisfaire cette condition.

<u>données:</u> $M_{catéchol} = 110\ g.mol^{-1}$ $k = 15{,}4\ L.mol^{-1}.min^{-1}$

Les données sont extraites de l'article suivant
Mandal et al. , Chem. Eng. J., 102, 203-208, 2004

PARTIE C PLAN DE MELANGE

La formulation d'un médicament nécessite l'étude des propriétés de dispersion en solution aqueuse de nanosphères de polymères. Le but consiste à obtenir les particules les plus petites possibles. On réalise des mélanges de trois surfactants:

- Poloxamer 188 NF A
- Polyoxyéthylène 40 monostearate NF B
- Polyoxyéthylène sorbitan fatty acid ester NF C

On mesure la taille des particules obtenues. On réalise un plan de mélange avec les trois surfactants en recherchant un modèle du second degré.

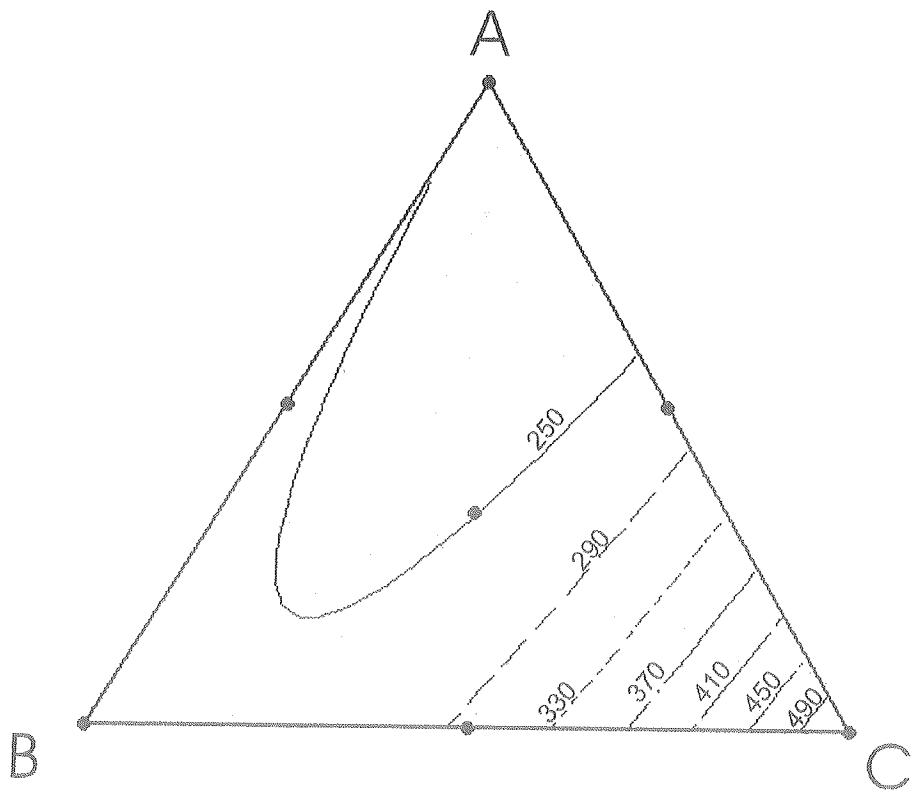
1/ D'après les 6 résultats expérimentaux suivants, en déduire les coefficients du modèle.

A	B	C	Taille (µm)
1	0	0	250,1
0	1	0	274,1
0	0	1	533,5
0,5	0,5	0	255,2
0,5	0	0,5	267,3
0	0,5	0,5	294,3

2/ Deux points au centre du domaine ont été réalisés: les tailles mesurées sont de 250,5 et 255.

Que pensez-vous de la validité de ce modèle d'après les renseignements dont vous disposez ? Que peut-on suggérer de faire ?

3/ On décide d'exploiter ces résultats. Pour des raisons inhérentes à d'autres études on veut privilégier les mélanges où le polymère A ne constitue pas plus de 25 % du mélange.



Le tracé de surface de réponse fournit le graphique suivant. Indiquer sur un graphique l'allure de la zone de mélange qui convient.

Les données sont extraites de l'article suivant (publication sur internet)

"Find the optimal formulation for mixtures"
Mark J. Anderson and Patrick J. Whitcomb
Stat-Ease , INC.

PARTIE D DIMENSIONNEMENT D'UNE COLONNE A GARNISSAGE

On souhaite effectuer le dimensionnement d'une colonne à garnissage pour purifier un mélange d'hydrocarbures. La rectification a lieu à pression atmosphérique. On choisit comme garnissage de colonne des anneaux de Raschig en céramique de diamètre extérieur : d_{ext} = 38,1 mm.

Le débit de distillat estimé est de 720 $kg.h^{-1}$ et une étude préalable a permis de choisir un taux de reflux de 2,5.

1/ Déterminer le débit de vapeur et le débit de liquide circulant dans la colonne dans ces conditions.

2/ Pour la suite, on choisit les débits de vapeurs et de liquide respectivement de 2530 $kg.h^{-1}$ et 1810 $kg.h^{-1}$.

a- Déterminer la plage de diamètre que l'on peut utiliser pour la colonne

b-Choisir un des diamètres standards proposés. Calculer alors à quel pourcentage de l'engorgement on se situe.

c- Déterminer la perte de charge linéique de la colonne.

d- Déterminer le taux de mouillage. Peut-on alors affirmer que le diamètre de colonne choisi est correct. Si non, proposer des solutions.

Données :

Caractéristiques du liquide :

$\rho_L = 839\ kg.m^{-3}$ $\eta = 0{,}3.10^{-3}\ Pa.s$

Caractéristiques du gaz :

$\rho_L = 2{,}72\ kg.m^{-3}$

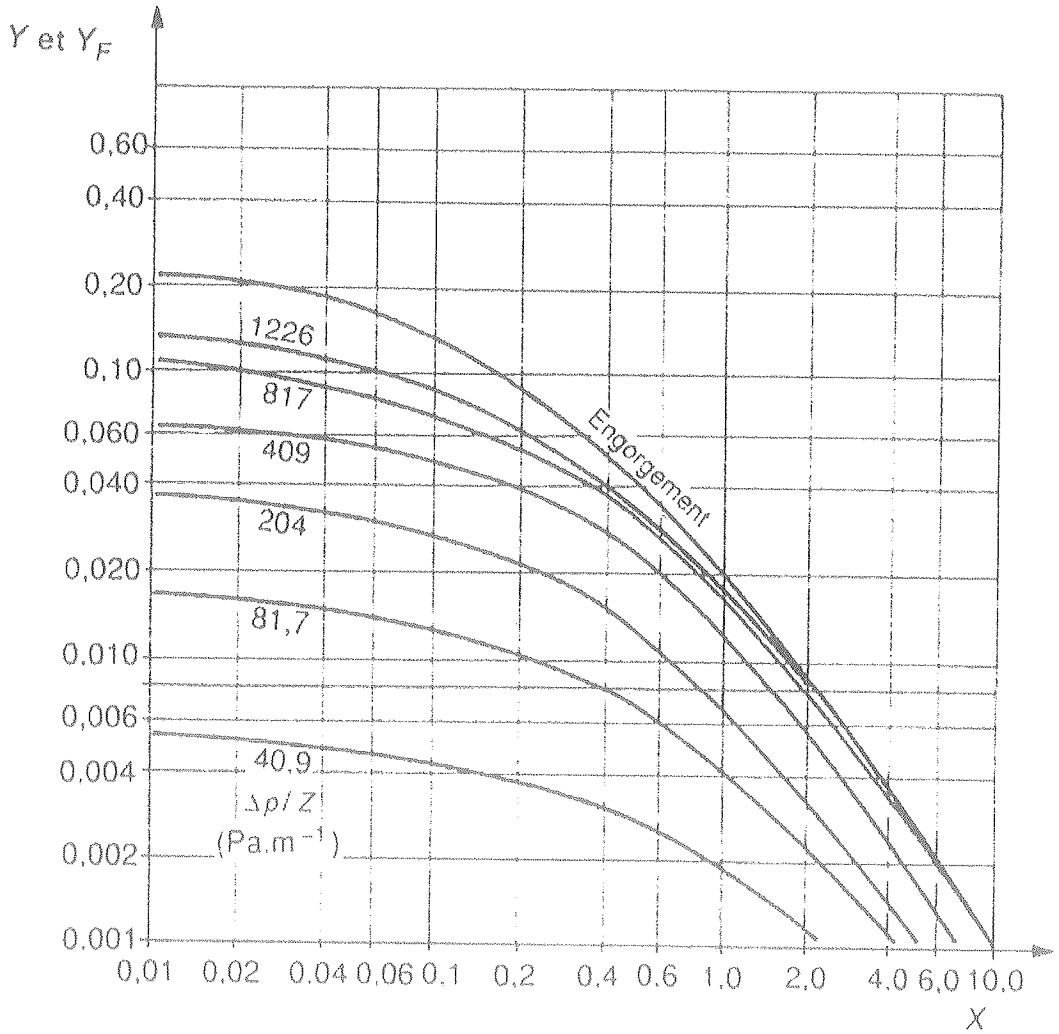
Diamètre extérieur standard de colonne en cm :

55 – 60 – 65 – 70 – 75

Taux de mouillage = $\dfrac{Ls}{a_c.\rho_L}$ avec Ls : débit spécifique du liquide ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)

a_c : aire spécifique du garnissage ($m^2.m^{-3}$)

CORRELATION GRAPHIQUE DE PERTE DE PRESSION



$$X = \frac{Ls}{Gs}.\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \qquad Y = \frac{Gs^2}{\rho_G.g}.\frac{1}{\rho_L}.F.\left(\frac{\rho eau}{\rho_L}\right)^{0,2}.\left(\frac{\eta_L}{\eta eau}\right)^{0,2}$$

Caractéristiques des garnissages en vrac.

d ..... (m)		0,00635	0,0127	0,0159	0,0191	0,0254	0,0381	0,0508	0,0762	0,0889	0,1016
d ..... (in)		1/4	1/2	5/8	3/4	1	1 1/2	2	3	3 1/2	4
Anneaux *Raschig*											
Céramiques	*e* .....(m)	0,0016	0,0024	.....	0,0024	0,0032	0,0048	0,0064	0,0095	.....	0,0095
	a ..... (m^2/m^3)	710	370	.....	240	190	120	92	62	.....	46
	F ..... (m^2/m^3)	5 250	2 000	.....	840	510	310	215	120		
	ε	0,62	0,64	.....	0,72	0,74	0,68	0,74	0,75	.....	0,80
	N..... (m^{-3})	3.02×10^6	378 000	.....	109 000	47 700	13 500	5 800	1 700	.....	700
	ρ ..... ($kg.m^{-3}$)	960	880	.....	800	670	740	660	590	.....	580
Acier	*e* .....(m)	.....	.....	.....	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016		
	a ..... (m^2/m^3)	.....	.....	.....	245	185	130	95	66		
	F ..... (m^2/m^3)	.....	.....	.....	730	450	270	187	105		
	ε	.....	.....	.....	0,80	0,86	0,90	0,92	0,95		
	N..... (m^{-3})	.....	.....	.....	111 000	46 300	14 100	5 900	1 800		
	ρ ..... ($kg.m^{-3}$)	.....	.....	.....	1 500	1 140	785	590	400		
Anneaux *Pall*											
Céramiques	*e* .....(m)	.....	.....	.....	.....	0,0031	0,0046	0,0051	.....	0,0076	
	a ..... (m^2/m^3)	.....	.....	.....	.....	220	154	125	.....	75	
	F ..... (m^2/m^3)	.....	.....	.....	.....	278	158	112	.....	58	
	ε	.....	.....	.....	.....	0,73	0,76	0,78	.....	0,80	
	N..... (m^{-3})	.....	.....	.....	.....	47 700	13 500	5 800	.....	1 500	
	ρ ..... ($kg.m^{-3}$)	.....	.....	.....	.....	640	575	545	.....	480	
Acier	*a* ..... (m^2/m^3)	.....	.....	341	.....	205	130	115	.....	92	
	F ..... (m^2/m^3)	.....	.....	230	.....	157	92	66	.....	53	
	ε	.....	.....	0,92	.....	0,94	0,95	0,96	.....	0,97	
	N..... (m^{-3})	.....	.....	210 000	.....	49 600	13 000	6 040	.....	1 170	
	ρ ..... ($kg.m^{-3}$)	.....	.....	592	.....	480	415	385	.....	270	
Plastiques	*a* ..... (m^2/m^3)	.....	.....	340	.....	205	130	100	.....	85	
	F ..... (m^2/m^3)	.....	.....	310	.....	170	105	82	.....	52	
	ε	.....	.....	0,87	.....	0,90	0,91	0,92	.....	0,92	
	N..... (m^{-3})	.....	.....	214 000	.....	50 100	13 600	6 360	.....	1 170	
	ρ ..... ($kg.m^{-3}$)	.....	.....	116	.....	88	76	72	.....	68	
Selles *de Berl*											
Céramiques	*a* ..... (m^2/m^3)	900	465	.....	285	250	150	105			
	F ..... (m^2/m^3)	2 950	790	.....	555	360	215	150			
	ε	0,60	0,62	.....	0,66	0,68	0,71	0,72			
	N..... (m^{-3})	3 780 000	590 000	.....	176 500	77 000	22 800	8 800			
	ρ ..... ($kg.m^{-3}$)	900	865	.....	785	720	640	625			
Selles *Intalox*											
Céramiques	*a* ..... (m^2/m^3)	984	625	.....	335	255	195	118	92		
	F ..... (m^2/m^3)	2 380	660	.....	475	320	170	130	70		
	ε	0,75	0,78	.....	0,73	0,77	0,80	0,79	0,80		
	N..... (m^{-3})	4 150 000	730 000	.....	199 000	84 000	25 000	9 400	1 870		
	ρ ..... ($kg.m^{-3}$)	865	720	.....	705	675	670	760	590		
d ..... (m)		0,00635	0,0127	0,0159	0,0191	0,0254	0,0381	0,0508	0,0762	0,0889	0,1016
d ..... (in)		1/4	1/2	5/8	3/4	1	1 1/2	2	3	3 1/2	4

a surface volumique d'un garnissage en vrac.
e épaisseur de paroi des anneaux.
F facteur de garnissage.
N nombre d'éléments par unité de volume.
ε fraction de vide volumique.
ρ masse volumique apparente du garnissage (§ 3,4).

LICENCE PROFESSIONNELLE **26 juin 2006**
"BPL & BPF"
2005 – 2006

EXAMEN OPTION

2 heures Tous documents autorisés

PARTIE A ADSORPTION DU RUTILE

Les données ci-dessous sont relatives à l'adsorption de N_2 sur 1,00 g de rutile (TiO_2) à 75 K.

p (mm de Hg)	1,20	14,0	45,8	87,5	127,7	164,4	204,7
V_{N2} (mm^3)	601	720	822	935	1046	1146	1254

Les volumes de N_2 adsorbé sont rapportés aux conditions normales de température et de pression (1,00 atm et 273 K) pour lesquelles le volume molaire est de 22,414 $L.mol^{-1}$.

A 75 K, la pression de vapeur saturante de N_2 est P_s = 570,0 mm de Hg.
La surface occupée par une molécule de N_2 est de σ = 0,16 nm^2.

On veut vérifier que cette adsorption suit l'isotherme B.E.T. et on veut déterminer C, V_{max} le volume de N_2 correspondant à une monocouche et la surface du rutile.

1) Que faut-il représenter pour vérifier que cette adsorption suit l'isotherme B.E.T. ?
   Remplir un tableau avec les valeurs des deux grandeurs utilisées.

2) Donner le résultat de la régression linéaire à effectuer (équation de la droite et coefficient de corrélation) et en déduire V_{max} et C.

3) En déduire la surface correspondant aux 1,00 g de rutile utilisé.

On rappelle que $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}.

PARTIE B REACTEURS CHIMIQUES

On considère une réaction chimique du premier ordre de type : $A \rightarrow B$ où $k = 4\ h^{-1}$.

1/ **Etude de différents réacteurs possibles :**

a/ Pour un réacteur fermé parfaitement agité, de concentration initiale en A égale à C_{A0}, déterminer le taux de conversion en A après 1 heure.

Quel est l'intérêt d'augmenter le volume du réacteur ?

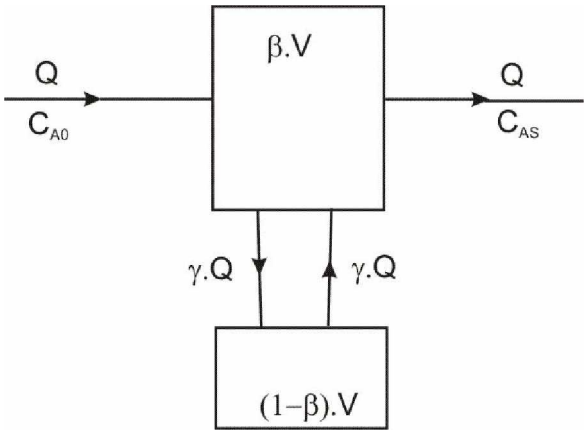
b/ Pour un réacteur tubulaire de longueur L et de section S alimenté avec un débit volumique F (concentration C_{A0} à l'entrée), déterminer le taux de conversion en A à la sortie du réacteur.

Quelle est l'influence d'une augmentation de la longueur sur le taux de conversion ?

<u>AN :</u> $L = 10$ m $S = 0{,}2\ m^2$ $F = 2\ m^3.h^{-1}$

2/ **Hydrodynamique d'un réacteur continu parfaitement agité :**

Une analyse de la DTS du réacteur a montré qu'une zone stagnante existait dans le réacteur. Le réacteur peut être modélisé à partir du schéma suivant :



Ecrire les expressions littérales des bilans matière en A sur les deux réacteurs modélisés. Vous pourrez utiliser d'autres variables pour compléter le schéma si nécessaire.

Calculer la fraction résiduelle attendue si $\beta = 0{,}8$ et $\gamma = 0{,}10$. Le temps de passage sera pris égal à 1 h.

3/ **Réaction concurrente avec un réacteur continu parfaitement agité:**

En réalité il existe une réaction concurrente du second ordre telle que :

$$A \rightarrow C \quad k' = 0{,}3\ h^{-1}$$

La sélectivité en B notée $\phi_{B/A}$ est donnée dans ce cas par la relation :

$$\phi_{B/A} = \frac{1}{1+\frac{k'}{k}\cdot C_{A0}\cdot(1-X_A)}$$ où X_A est le taux de conversion de A en sortie.

a/ La fraction résiduelle obtenue en A étant égale à 0,25 à la sortie du réacteur, déterminer la sélectivité puis le rendement en B.

<u>AN :</u> $C_{A0} = 5$ mol.L^{-1}

b/ Si le débit molaire de A à l'entrée du réacteur est de 2500 mol.h^{-1}, en déduire le débit molaire de B à la sortie du réacteur.

c/ Indiquer une condition opératoire permettant d'améliorer dans notre cas la sélectivité.

PARTIE C ANALYSE D'UN PROCEDE DE CROISSANCE D'UN FILM D'OXYDE

On étudie un procédé de fabrication d'une pièce constituée d'un support en silicium sur lequel on fait croître dans un four une couche d'oxyde. Les spécifications pour le client sont de 56,0 ± 1,9 nm.

1/ Suivant la zone où la pièce se trouve à l'intérieur du four il est noté par l'ingénieur responsable une variation de l'épaisseur de la couche. Pour convaincre sa hiérarchie de réaliser des modifications dans la conception du four, il décide de réaliser une étude expérimentale en mesurant l'épaisseur pour 3 zones (répertoriées 1,2 et 3) avec à chaque fois trois essais ; les résultats de l'étude sont regroupés dans le tableau suivant.

zone	**1**	**2**	**3**
Essai 1	55,4	54,9	56,1
Essai 1	55,4	55,3	55,4
Essai 1	55,8	55,6	55,9

Avec une analyse de variance déterminer si la position dans le four influence réellement l'épaisseur du film (construire le tableau de l'analyse de variance).

2/ La production est analysée après 3 mois afin de déterminer les capabilités du procédé. On fournit les données suivantes :

- Etude sur des échantillons collectées pendant 1 journée sans qu'il y ait eu de modifications du réglage du four.

Moyenne : 55,8 nm
Ecart type estimé : 0,2 nm

- Etude sur l'ensemble des valeurs d'épaisseurs collectées pendant 3 mois

Moyenne : 55,2 nm
Ecart type estimé : 0,4 nm

En déduire les capabilités Cp, Cpk, Pp et Ppk.

Conclure et proposer des actions.

PARTIE D EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU GLYCOL

On souhaite traiter un mélange eau-glycol, afin de récupérer le glycol, en réalisant une extraction liquide-liquide à l'aide de furfural. La solution à traiter contient 15 % de glycol et la solution de furfural utilisée est à 5 % de glycol. Ces deux solutions alimentent à co-courant une série de 2 décanteurs avec un débit de 6000 $kg.h^{-1}$ pour la solution aqueuse de départ et un débit de 2000 $kg.h^{-1}$ de solution de furfural dans chaque décanteur.
On souhaite un rendement d'extraction de plus de 90 %.
On considère que les solutions sortant de chaque appareil sont en équilibre.

A- En supposant que eau et furfural sont partiellement miscibles :

1- Réaliser un schéma des flux de l'opération décrite.

2- Pour chaque décanteur, déterminer le titre en glycol de la solution aqueuse sortante ainsi que son débit.

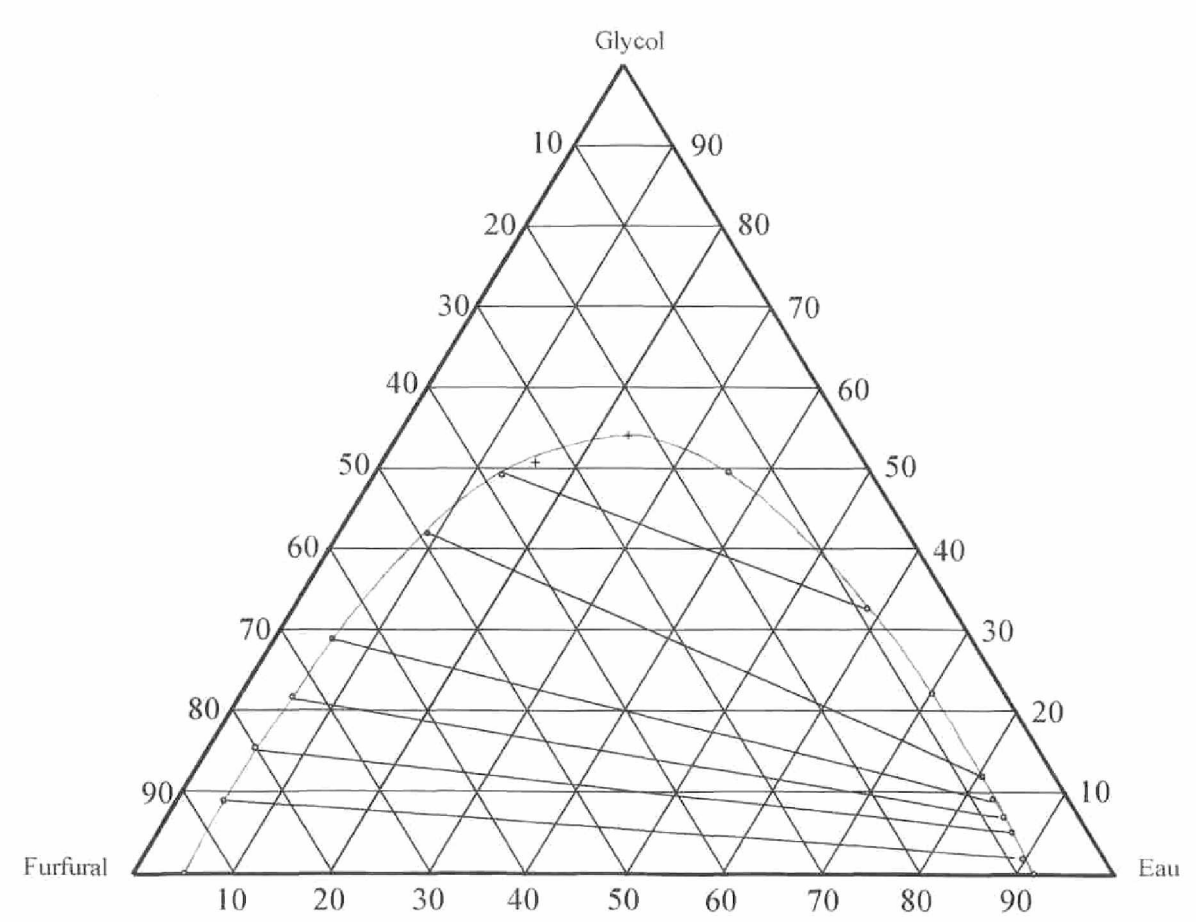
3- Calculer le rendement d'extraction de l'opération. Comparer avec la valeur souhaitée et donner des solutions possibles.

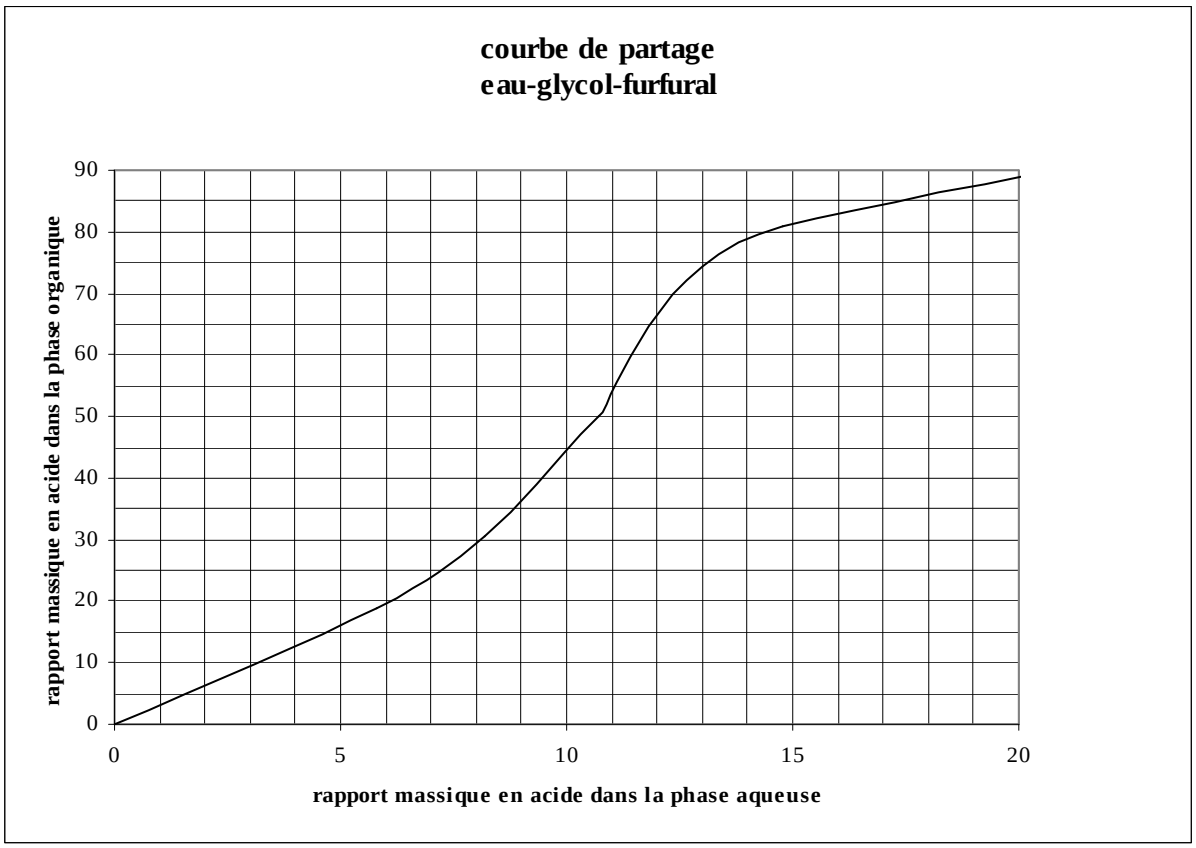
B- En supposant que eau et furfural sont totalement non miscibles :

1- Réaliser un schéma des flux de l'opération décrite.

2- Calculer les rapports massiques des solutions d'alimentations ainsi que les débits en solvant et diluant purs.

4- Graphiquement, déterminer le titre final de la solution aqueuse traitée. Comparer avec le résultat précédent.


Glycol
Furfural
Eau
10
20
30
40
50
60
70
80
90


courbe de partage
eau-glycol-furfural
rapport massique en acide dans la phase organique
rapport massique en acide dans la phase aqueuse
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
0
5
10
15
20

LICENCE PROFESSIONNELLE **25 juin 2007**
"BPL & BPF"
2006 – 2007

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

PARTIE A ESSAIS INTERLABORATOIRES

Un organisme international effectue des tests interlaboratoires sur la teneur en soufre des feuilles de frênes en Belgique. On admet que les tests préalables de recherche de valeurs aberrantes et d'homogénéité des variances ont déjà été effectués.

Déterminer les limites de répétabilité et de reproductibilité (pour k = 2)

laboratoire	essais			
1	2,15	2,23	1,98	2,05
2	2,03	2,14	2,26	2,1
3	2,25	2,22	2,18	2,2
4	2,24	2,21	2,22	2,2
5	2,38	2,28	2,39	2,41
6	2,43	2,43	2,42	2,43
7	2,49	2,42	2,53	2,45
8	2,55	2,57	2,53	2,55
9	2,55	2,52	2,58	2,57
10	2,57	2,58	2,58	2,57
11	2,59	2,63	2,6	2,67
12	2,66	2,65	2,63	2,62
13	2,6	2,68	2,67	2,67
14	2,72	2,63	2,7	2,61
15	2,75	2,63	2,7	2,68
16	2,67	2,71	2,64	2,75
17	2,67	2,69	2,71	2,72
18	2,73	2,76	2,73	2,74
19	2,73	2,77	2,76	2,75
20	2,75	2,73	2,78	2,77
21	2,76	2,8	2,84	2,78
22	2,8	2,81	2,79	2,79
23	2,8	2,8	2,8	2,8
24	2,8	2,81	2,81	2,81
25	2,96	2,87	2,65	2,76
26	2,8	2,81	2,83	2,82
27	2,83	2,85	2,84	2,79

Les résultats utilisés proviennent de "7th Needle/Leaf Interlaboratory - Comparison Test 2004/2005". Ils ont été réalisés par "Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft – Forest Foliar Co-ordinating Centre" A-1131 Wien.

PARTIE B ETABLISSEMENT CARTE DE CONTROLE

Dans une laiterie, un nouveau processus de production de plaquettes de 250 g de beurre est mis en service. On a prélevé successivement vingt échantillons de quatre plaquettes chacun et on a pesé chaque plaquette avec une balance de précision.

L'intervalle de tolérance se situe entre 240 et 260 g.

Échantillon	**masse**			
1	252	249	249	249
2	249	247	252	253
3	253	247	246	247
4	247	253	253	248
5	249	253	247	252
6	246	253	250	253
7	253	247	254	251
8	255	255	248	252
9	254	248	255	246
10	249	246	253	255
11	254	249	252	251
12	249	250	246	249
13	253	247	247	250
14	252	249	251	247
15	249	252	255	252
16	248	246	248	249
17	250	247	249	252
18	247	247	252	251
19	254	249	252	247
20	250	252	250	250

1/ Donner les limites supérieures et inférieures d'une carte $\overline{X}/S$ en utilisant les carrés des écarts types estimés.

2/ Tracer la carte de contrôle.

2/ Déduire des données les capabilités Pp et Pk sur la période étudiée.

3/ Que peut-on déduire des résultats de cette carte d'observation ?

PARTIE C DEBITMETRE

1/ On cherche à déterminer l'incertitude d'une mesure de débit. Le débitmètre utilisé a été étalonné (voir la valeur d'incertitude issue du certificat d'étalonnage) au préalable et aucune erreur de justesse n'a été relevée. Il n'y a donc pas de correction à effectuer sur les valeurs mesurées.

On dispose des renseignements suivants :

- résolution du débitmètre : 0,001 $m^3.h^{-1}$
- mesures de répétabilité : 6 valeurs successives ont été relevées dans les conditions de répétabilité.

n° mesure	1	2	3	4	5	6
débit ($m^3.h^{-1}$)	2,795	2,805	2,801	2,794	2,802	2,811

- certificat d'étalonnage : I = ± 0,0024 $m^3.h^{-1}$ (k = 2)

On ne considère pas dans cette étude l'incertitude due à la température car celle-ci est régulée pour le liquide étudié.

Calculer l'incertitude composée puis l'incertitude élargie (à 95 %).

2/ On effectue ensuite un mesurage ; la valeur obtenue est de 3,214 $m^3.h^{-1}$. Donner l'expression complète de la valeur du débit.

PARTIE D REACTEURS CHIMIQUES

On considère une réaction chimique du premier ordre de type :

$$A \rightarrow B \text{ où } k = 0{,}3\ h^{-1}.$$

1/ Production de B :

a/ Pour un réacteur fermé parfaitement agité, de concentration initiale en A égale C_{A0}, déterminer le taux de conversion atteint pour une fabrication si la réaction dure 5 h.

Déterminer alors la production en $mol.h^{-1}$ de B possible en 24 h en comptant 1 h entre chaque cycle pour la vidange et le chargement du réacteur.

On utilisera un réacteur de 800 litres de volume et une concentration initiale C_{A0} de 3 $mol.L^{-1}$.

b/ Un réacteur agité continu de $1m^3$ est également disponible ; on se fixe un taux de conversion de 0,85 pour des raisons de sélectivité.

Calculer le temps de passage puis le débit volumique d'alimentation nécessaire.

En déduire alors la concentration C_{AE} nécessaire à l'entrée du réacteur pour obtenir une production journalière de B de 1870 moles.

c/ Une analyse de la DTS du réacteur agité continu a montré qu'un "court-circuit" de l'alimentation existait dans une proportion d'environ 20 % du débit d'alimentation. Que peut-on en déduire par rapport aux hypothèses du b/ ?

En déduire par un bilan sur le réacteur le taux de conversion qu'on obtiendra.

2/ Température du réacteur continu parfaitement agité :

a/ On choisit finalement le réacteur continu agité muni d'une double enveloppe. A l'aide du bilan thermique calculer la température à l'intérieur du réacteur. Vous utiliserez les données suivantes.

Surface d'échange :	$4\ m^2$
Coefficient de transfert thermique global :	$1500\ kJ.h^{-1}.m^{-2}.K^{-1}$
Température moyenne du fluide refroidissement :	20 °C
Température de l'alimentation du réacteur :	25 °C
Débit molaire de l'alimentation :	$92\ mol.h^{-1}$
Débit volumique de l'alimentation :	$0,052\ m^3.h^{-1}$
Masse volumique de l'alimentation :	$800\ kg.m^{-3}$
Chaleur massique moyenne du mélange réactionnel :	$2,5\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
Taux de conversion de A :	0,70
Enthalpie molaire de la réaction :	$-\ 150\ kJ.mol^{-1}$

b/ A cause d'une panne de la pompe permettant la circulation du fluide de refroidissement, le réacteur passe en régime quasi adiabatique.

- Calculer alors la température prise par le mélange réactionnel à la sortie du réacteur.
- Que faut-il alors vérifier sur le plan de la sécurité ?
- Indiquer les imperfections au niveau des hypothèses de votre calcul précédent.

LICENCE PROFESSIONNELLE
"BPL & BPF"
2007 – 2008

30 juin 2008

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

PARTIE A ETUDE DE LINEARITE

On étudie dans un laboratoire pharmaceutique la réponse (exprimée en surface) par chromatographie HPLC de différents échantillons de concentrations exprimées en % théorique de principe actif. On effectue pour l'étude 3 essais pour un même échantillon.

1/ Indiquer la relation obtenue par régression linéaire.

2/ Etudier la linéarité de la méthode d'analyse.

Vous utiliserez pour conclure la valeur donnée par l'instruction :

INVERSE.LOI.F(0,01;p-2,N-p)

% théorique de principe actif	Surface HPLC
60	76626
60	75154
60	76049
80	103197
80	101786
80	101858
100	128105
100	126865
100	127788
120	155967
120	153848
120	153608
140	181879
140	180355
140	180909

PARTIE B ETABLISSEMENT CARTE DE CONTROLE

Sur une chaîne d'embouteillage d'eau minérale, on prélève 25 échantillons de 5 bouteilles. Le cahier des charges indique que la quantité d'eau contenue dans les bouteilles doit être de 150 ± 15 centilitres.

Le tableau ci-dessous donne, en centilitres, la quantité d'eau contenue dans chacune des bouteilles.

1/ Donner les limites supérieures et inférieures d'une carte $\overline{X}/R$ établie à partir de ces mesures.

2/ Déduire des données les capabilités Pp et Pk sur la période étudiée. Que concluez vous sur ces valeurs ?

n° échantillon	bouteille 1	bouteille 2	bouteille 3	bouteille 4	bouteille 5
1	153	156	148	147	148
2	149	150	148	151	148
3	151	148	151	155	153
4	151	150	155	151	154
5	153	150	154	147	152
6	150	150	154	154	151
7	150	155	147	156	147
8	153	148	148	150	156
9	150	150	149	154	147
10	154	156	152	147	154
11	147	153	152	152	149
12	150	151	150	154	151
13	150	155	147	150	147
14	155	149	150	148	149
15	151	153	150	151	154
16	154	150	149	150	151
17	153	156	154	154	147
18	148	151	148	153	154
19	155	155	149	152	152
20	148	148	153	148	156
21	147	153	150	156	151
22	151	149	155	156	154
23	156	151	148	154	153
24	154	155	156	151	150
25	152	156	148	155	152

PARTIE C REACTEURS CHIMIQUES

On considère une réaction chimique du premier ordre de type :

$$A \rightarrow P \text{ où } k = 1{,}7\ h^{-1}.$$

En utilisant des réacteurs continus on cherche à obtenir un taux de conversion égal à 0,80 avec une concentration C_{AE} à l'entrée égale à 1,5 $mol.L^{-1}$.

Le débit d'alimentation Q est de 2 $m^3.h^{-1}$.

1/ Production de P dans un réacteur continu

a/ Calculer le débit de production de P en $mol.h^{-1}$.

b/ Déterminer le volume nécessaire pour un réacteur continu parfaitement agité.

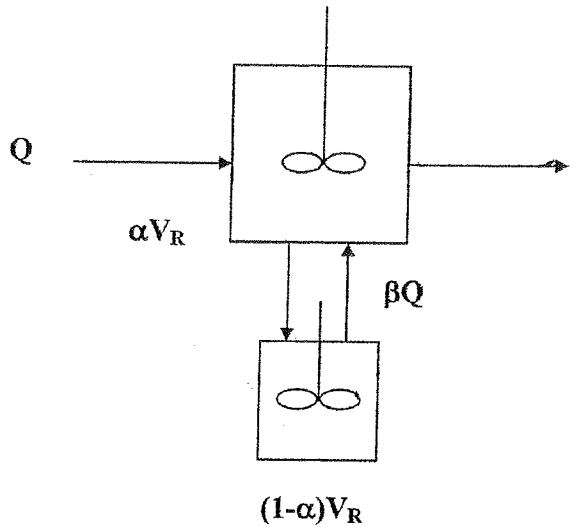
c/ Même question pour un réacteur piston.

2/ Prévision de taux de conversion du réacteur réel agité continu

Une analyse de la DTS du réacteur agité continu a montré qu'une zone stagnante existait. La modélisation mathématique a permis l'estimation des valeurs $\alpha = 0{,}85$ et $\beta = 0{,}05$.

On admet un temps de passage égal à 2,2 h.

En déduire par des bilans le taux de conversion qu'on obtiendra.



PARTIE D EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

On dispose d'un mélange d'eau et de glycol et on souhaite récupérer le glycol, en réalisant une extraction liquide-liquide à l'aide de furfural.

La solution à traiter contient 25 % de glycol et la solution de furfural utilisée est une solution recyclée à 5 % de glycol.

Le mélange eau-glycol alimente une série de mélangeurs - décanteurs avec un débit de 4000 $kg.h^{-1}$. La solution de furfural circule à co-courant dans les mélangeurs – décanteurs. Le débit de solvant recyclé est choisi de telle sorte que le raffinat (phase aqueuse) contienne 15 % de glycol à la sortie du premier étage.

On considère que les solutions sortant de chaque appareil sont en équilibre.

En utilisant le diagramme triangulaire équilatéral fourni, répondre aux questions suivantes :

1- Réaliser un schéma des flux du premier étage d'extraction.

2- Placer les points correspondants aux compositions des solutions entrantes (solution et solvant) et sortantes (raffinat et extrait) sur le diagramme triangulaire fourni.

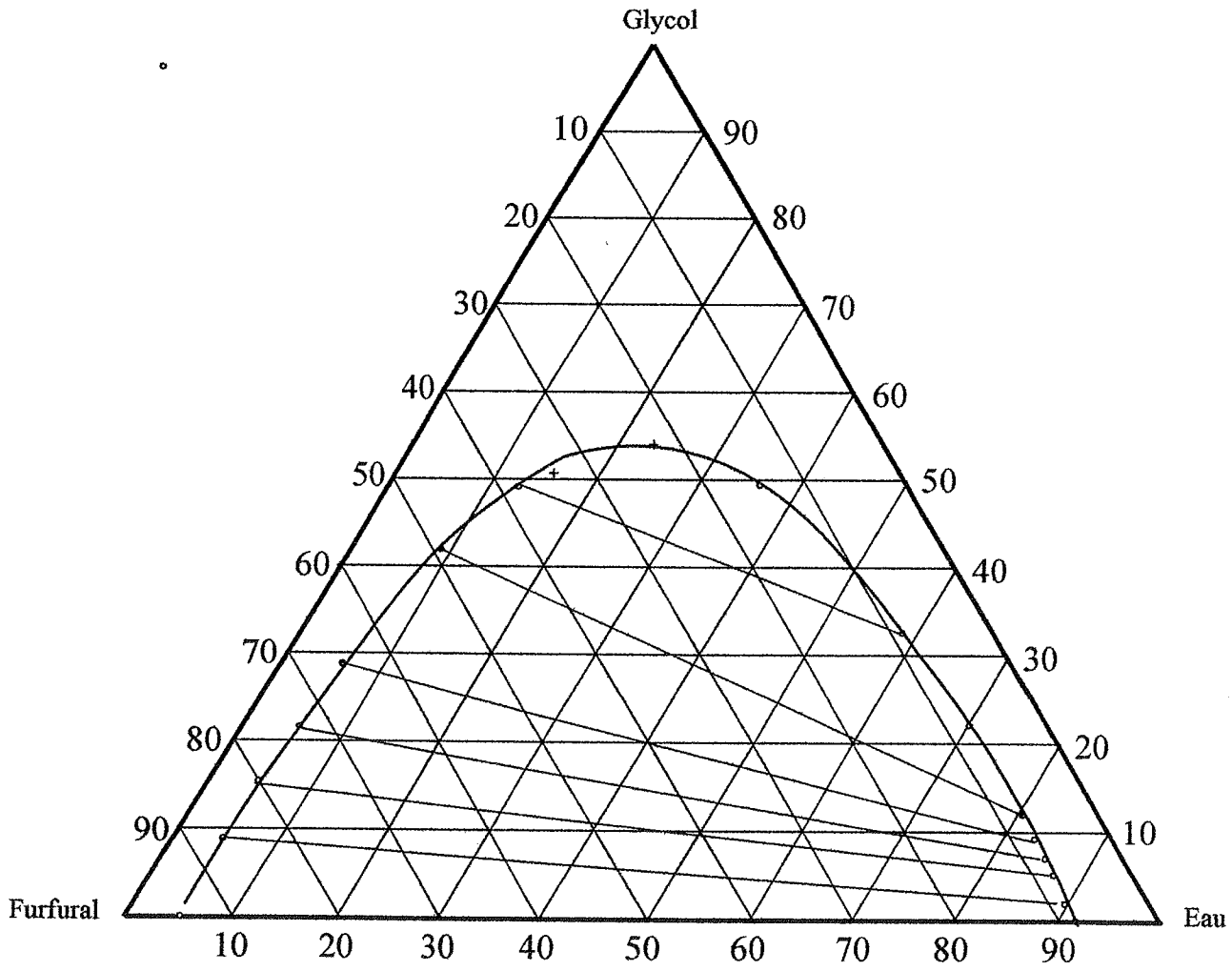
3- Déterminer, à l'aide des segments inverses, le débit de furfural nécessaire pour obtenir 15 % de raffinat à la sortie de l'étage 1.

Calculer le rendement d'extraction de ce premier étage.

4- Chaque mélangeur – décanteur est alimenté par le même débit de solvant recyclé (pour la suite, on choisit de prendre un débit égal à 570 $kg.h^{-1}$). Déterminer le nombre d'étages nécessaire pour obtenir un raffinat final contenant 7 % de glycol au maximum. Détailler le raisonnement.

5- Calculer le rendement d'extraction de l'opération.

6- Si on avait réalisé cette étude à l'aide de la courbe d'équilibre, quelles sont les hypothèses qu'il aurait fallu émettre pour son utilisation ?


Glycol
Furfural
Eau
10
20
30
40
50
60
70
80
90

LICENCE PROFESSIONNELLE **23 juin 2009**
"BPL & BPF"
2008 – 2009

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

Vous remettrez à la fin le fichier EXCEL correspondant à votre travail en vous efforçant de le rendre le plus clair possible.

PARTIE A VALIDATION D'UNE NOUVELLE METHODE D'ANALYSE

Un laboratoire viticole met au point une nouvelle méthode de dosage du soufre libre. Il souhaite comparer la justesse et la fidélité de cette méthode par rapport à la méthode de référence nommée OIV.

1/ Examiner la justesse de la nouvelle méthode.

2/ Comparer la fidélité des deux méthodes.

On dispose des résultats suivants d'analyses réalisées sur des prélèvements de vins différents. Ils sont exprimés en $mg.L^{-1}$.

essais	méthode nouvelle		méthode OIV	
	n°1	**n°2**	**n°1**	**n°2**
1	29	28	30	31
2	15	17	18	18
3	9	10	11	11
4	3	3	6	6
5	19	20	17	18
6	14	11	14	14
7	31	29	23	23
8	32	30	28	27
9	18	20	21	20
10	16	16	18	19
11	31	31	31	31
12	22	22	24	24
13	25	25	24	25

Vous pourrez utiliser pour conclure la valeur donnée par l'instruction :

INVERSE.LOI.F(0,01; p(n-1) ; p(n-1))

PARTIE B ETABLISSEMENT D'UNE CARTE DE CONTROLE

Un laboratoire pharmaceutique veut suivre l'évolution d'une concentration en principe actif à la sortie d'une chaîne de production. Les limites de tolérance sont de 13,5 ± 3 $mg.L^{-1}$.

Le tableau ci-dessous (concentration exprimée en $mg.L^{-1}$) a été réalisé après avoir collecté des valeurs quotidiennes pendant 83 jours.

1/ Justifier l'utilisation de moyennes et étendues **glissantes**.

2/ Tracer les cartes $\overline{X}/R$ (avec moyennes et étendues glissantes pour des échantillons de 5 valeurs) établie à partir de ces mesures. Tracer ensuite la carte des valeurs individuelles.

3/ Donner les limites supérieures et inférieures de ces trois cartes de contrôle. Vous prendrez pour base de calcul l'étendue moyenne des échantillons.

4/ Conclure si pour la période étudiée on note des différences dans les informations données par les cartes moyenne glissante et valeurs individuelles.

5/ Déduire des données les capabilités Pp et Pk sur la période étudiée. Que concluez vous sur ces valeurs ?

jour	concentration	jour	concentration	jour	concentration	jour	concentration
1	12,6	*22*	13,75	*43*	13,82	*64*	13,47
2	13,08	*23*	13,76	*44*	13,56	*65*	13,38
3	12,58	*24*	12,29	*45*	14,38	*66*	13,71
4	12,4	*25*	13,07	*46*	13,88	*67*	13,71
5	13,4	*26*	13,36	*47*	13,8	*68*	13,86
6	12,96	*27*	13,17	*48*	13,46	*69*	14,15
7	13,11	*28*	13,05	*49*	14,22	*70*	12,2
8	12,46	*29*	12,25	*50*	13,6	*71*	13,89
9	13,23	*30*	13,55	*51*	13,97	*72*	13,33
10	13,46	*31*	13,4	*52*	14,11	*73*	13,97
11	14,43	*32*	12,15	*53*	14,45	*74*	13,45
12	13,87	*33*	12,24	*54*	13,74	*75*	13,3
13	13,3	*34*	12,5	*55*	13,46	*76*	14,01
14	13,45	*35*	14,56	*56*	13,8	*77*	13,38
15	12,95	*36*	14,37	*57*	14,41	*78*	13,25
16	14,59	*37*	14,87	*58*	14,16	*79*	13,2
17	13,45	*38*	13,73	*59*	13,86	*80*	14,04
18	14,3	*39*	14,28	*60*	13,32	*81*	12,53
19	13,9	*40*	13,93	*61*	13,44	*82*	12,49
20	14,21	*41*	14,1	*62*	14	*83*	12,83
21	14,53	*42*	14,29	*63*	14		

PARTIE C REACTEURS CHIMIQUES

Une société spécialisée dans la conception de réacteurs de laboratoire entreprend de mesurer la distribution des temps de séjour (DTS) d'un réacteur agité continu dans deux conditions de vitesse de rotation de l'agitateur. La DTS est mesurée par conductimétrie.

Le volume du réacteur est de 1,29 L et le débit d'alimentation est de 110 $mL.min^{-1}$.

Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus pour la DTS dans le cas où la vitesse d'agitation est fixée à 40 $t.min^{-1}$.

temps (min)	concentration ($mol.L^{-1}$)
0	0
2	0,960
4	0,810
6	0,670
8	0,520
10	0,420
12	0,330
14	0,300
16	0,270
18	0,230
20	0,200
22	0,160
24	0,130
26	0,110
28	0,90
30	0,75
32	0,60
34	0,45
38	0,30
42	0,20
46	0,10
50	0

A/

1/ Calculer le temps de passage.

2/ Déterminer le temps de séjour moyen. Comparer la valeur obtenue avec le résultat du 1/ et conclure.

3/ Si on réalise la même expérience de détermination de DTS en utilisant cette fois une vitesse d'agitation fixée à 290 $t.min^{-1}$, on obtient dans ce cas une valeur de temps de séjour moyen égal à 12,9 minutes. Conclure sur l'influence de la vitesse d'agitation et l'idéalité des réacteurs.

B/ On considère une réaction chimique du premier ordre de type :

$$A \rightarrow P \text{ où } k = 0{,}30 \text{ min}^{-1}$$

1/ Calculer la fraction résiduelle à la sortie de ce réacteur en supposant un réacteur idéal.

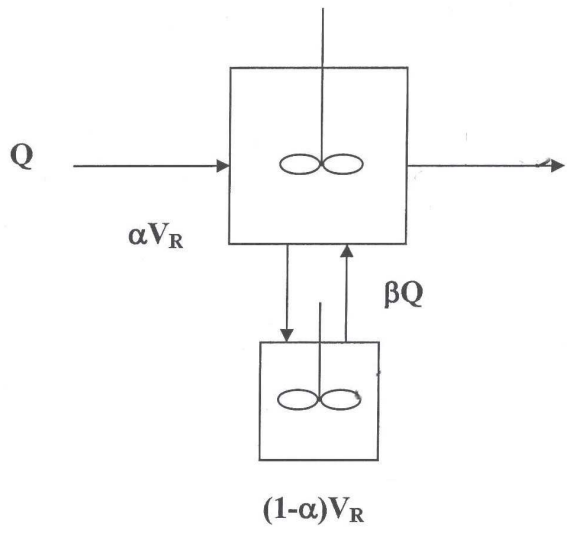
2/ Calculer la fraction résiduelle à la sortie de ce réacteur en utilisant le modèle des filets parallèles à partir de la DTS mesurée pour une vitesse d'agitation fixée à 40 $t.min^{-1}$.

3/ Une analyse de la DTS du réacteur agité continu a montré qu'une zone stagnante existait. La modélisation mathématique a permis l'estimation des valeurs $\alpha = 0{,}80$ et $\beta = 0{,}05$.

a/ Justifier en une phrase pourquoi l'analyse de la DTS est en accord avec l'étude expérimentale sur les conditions d'agitation.

b/ Calculer la fraction résiduelle à partir de ce modèle.

c/ Conclure sur les calculs de fraction résiduelle.



PARTIE D METROLOGIE : UTILISATION D'UN DEBITMETRE

On cherche à déterminer l'incertitude d'une mesure de débit. Le débitmètre utilisé a été étalonné au préalable et aucune erreur de justesse n'a été relevée. Il n'y a donc pas de correction à effectuer sur les valeurs mesurées.

On dispose des renseignements suivants :

- résolution du débitmètre : 0,001 $m^3.h^{-1}$
- mesures de répétabilité : 6 valeurs successives ont été relevées dans les conditions de répétabilité.

n°mesure	1	2	3	4	5	6
débit ($m^3.h^{-1}$)	2,795	2,805	2,801	2,794	2,802	2,811

- certificat d'étalonnage : I = ± 0,0024 $m^3.h^{-1}$ (k = 2)

On ne considère pas dans cette étude l'incertitude due à la température car celle-ci est régulée pour le liquide étudié.

1/ Calculer l'incertitude composée puis l'incertitude élargie (à 95 %). Vous utiliserez 1 chiffre significatif.

2/ Budgétiser les sources d'incertitude et en déduire comment diminuer l'incertitude de la mesure.

3/ On effectue ensuite un mesurage : la valeur lue est de 3,236 $m^3.h^{-1}$. Donner l'expression complète de la valeur du débit.

4/ La tolérance pour la mesure précédente est donnée par l'intervalle [3,23 - 3,28] $m^3.h^{-1}$. Indiquer si la valeur de débit est conforme à la spécification.

LICENCE PROFESSIONNELLE **28 juin 2010**
"BPL & BPF"
2009 – 2010

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

Vous remettrez à la fin le fichier EXCEL correspondant à votre travail.

PARTIE A SPECIFICITE DE L'ANALYSE DE L'ACIDE SALICYLIQUE

La mesure de la concentration en acide salicylique dans les vins est effectuée par analyse infra-rouge à transformée de Fourier.

L'étude suivante a pour but de déterminer si la méthode de dosage de l'acide salicylique est spécifique. Pour cela on réalise avec différents vins des mesures sans et avec un ajout connu d'acide salicylique

Le tableau suivant indique les résultats des tests en $mg.L^{-1}$. En déduire si la méthode est spécifique.

vin	teneur mesurée avant ajout	ajout	teneur mesurée après ajout
rouge 1	12,53	12,6	24,84
rouge 2	13,56	13,3	26,61
rouge 3	13,06	13,1	26,48
rouge 4	15,71	15,2	30,82
rouge 5	11,15	11	21,96
rouge 6	13,95	13,8	27,89
blanc 1	14,43	14,5	29,13
blanc 2	11,47	11,5	23,12
blanc 3	14,65	14,8	29,77
rosé 1	11,85	12,3	24,44

Vous utiliserez pour conclure la valeur donnée par l'instruction :

LOI.STUDENT.INVERSE(0,01; p-2)

PARTIE B UTILISATION D'UNE MICROPIPETTE ELECTRONIQUE

Une micropipette de valeur nominale 200 µL est utilisée afin de réaliser un ajout de l'ordre de 100 µL dans un procédé de formulation.

1/ Dans un premier temps on déterminera l'incertitude de cet ajout.

La division de l'affichage est de 1 µL.

La justesse tirée de l'étalonnage est de ± 2 µL (95 %) dans le cas d'un volume de 100 µL.

Dix mesures sont effectuées pour évaluer la répétabilité dans le cas de volumes de 100 µL en utilisant une balance de précision compatible avec le but recherché. On obtient les valeurs suivantes recalculées en volume (µL) :

99,5	100,1	100,5	100,4	99,7
100,3	99,9	99,6	100,1	100,0

Après avoir calculé les trois incertitudes types, calculer l'incertitude composée puis l'incertitude élargie (à 95 %). Vous utiliserez 1 chiffre significatif.

2/ Dans le procédé habituel, après l'ajout effectué avec la micropipette, les concentrations de la substance ajoutée sont contrôlées par colorimétrie. La valeur cible est de 13,20 $mg.L^{-1}$.

Afin de mettre sous contrôle le procédé, on cherche à établir des cartes de contrôles provisoires $\overline{X}/S$. Pour cela 5 mesures sont effectuées dans des bidons obtenus dans un intervalle de 5 minutes. Le processus dure 2 heures.

a/ Déterminer les limites supérieures et inférieures de ces cartes de contrôle. Vous prendrez pour base de calcul l'écart-type moyen des échantillons calculé par la méthode de votre choix que vous préciserez

b/ Tracer les cartes $\overline{X}/S$

c/ Le procédé apparaît-il sous contrôle pour ces cartes d'observation ? Justifier.

Les mesures effectuées sont indiquées dans le tableau suivant.

temps (min)	M1	M2	M3	M4	M5
5	13,20	13,21	12,99	12,87	13,08
10	13,01	13,01	12,89	12,80	12,75
15	13,27	13,26	13,18	13,06	13,14
20	12,98	12,98	12,87	12,84	12,93
25	12,70	12,70	12,65	12,61	12,68
30	13,25	13,25	12,97	12,90	13,11
35	12,76	12,77	12,71	12,69	12,74
40	13,45	13,46	13,36	13,29	13,41
45	12,84	12,83	12,70	12,61	12,77
50	13,30	13,29	13,15	13,01	13,22
55	12,53	12,53	12,52	12,53	12,53
60	13,56	13,56	13,52	13,54	13,54
65	13,06	13,07	13,06	13,08	13,07
70	13,30	13,31	13,31	13,29	13,30
75	13,11	13,10	13,13	13,13	13,31
80	13,35	13,34	13,36	13,36	13,11
85	14,43	14,42	14,39	14,40	14,15
90	13,36	13,36	13,38	13,34	13,20
95	14,65	14,66	14,63	14,34	14,70
100	11,85	11,85	11,81	11,84	11,90
105	13,74	13,73	13,64	13,64	13,54
110	13,03	13,03	12,91	12,93	13,20
115	13,61	13,62	13,50	13,52	13,49
120	14,18	14,18	14,07	14,08	14,05

PARTIE C REACTEURS CHIMIQUES

Une réaction mise en œuvre dans un réacteur agité continu de production nécessite des essais dans un réacteur pilote. Le volume du réacteur est de 150 L et le débit d'alimentation en réactif A est de 30 $L.min^{-1}$.

La constante cinétique k de cette réaction du premier ordre de type $A \rightarrow P$ est égale à 0,25 min^{-1}.

1/ Calculer le temps de passage.

2/ Calculer la fraction résiduelle en A à la sortie de ce réacteur en supposant un réacteur idéal.

3/ La distribution des temps de séjour (DTS) du réacteur a été mesurée. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant. La première mesure est effectuée après 2 minutes.

temps (min)	concentration en A ($mol.L^{-1}$)
2	0,126
4	0,118
6	0,089
8	0,057
10	0,038
12	0,019
14	0,014
16	0,07
18	0,07
20	0
22	0

a/ Tracer la courbe C = f(t) et indiquer ce qu'on pourrait en déduire.

b/ Calculer le temps de séjour moyen et en déduire si le réacteur est idéal.

c/ En appliquant le modèle des filets parallèles, calculer la fraction résiduelle. Conclure sur ce résultat en vous aidant notamment de la courbe du a/.

4/ La conclusion d'études sur cette réaction exothermique par analyse thermique différentielle est la présence d'un pic résultant de réactions de décompositions à 175 °C.

Sachant que la réaction s'effectue normalement à une température de 140 °C, que peut-on en déduire sur le plan de la sécurité du procédé ?

<u>données :</u> $\Delta_r H° = -80\ kJ.kg^{-1}$ Cp (milieu réactionnel) = $2,8\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

PARTIE D EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

Un étudiant se voit proposer un sujet d'étude sur la faisabilité de l'extraction avec le mélange suivant : eau – acétone – chlorobenzène.

Après réflexion, il choisit de réaliser une solution eau-acétone et d'extraire l'acétone grâce à l'introduction du solvant (le chlorobenzène).

1/ Questions préliminaires

a/ Son choix concernant l'acétone comme soluté est il judicieux ?

b/ En ne regardant que le côté faisabilité de l'extraction, le choix du chlorobenzène comme solvant (et non l'eau) est-il intéressant ?

2/ Il décide dans un premier temps de réaliser une extraction simple dans un mélangeur – décanteur en partant de 30 kg d'une solution à 65 % en acétone (titre massique). Il introduit 2 kg de chlorobenzène pour réaliser cette extraction.

a/ Placer le point correspondant sur le diagramme triangulaire.

b/ Indiquer ce que l'on obtient en fin d'extraction.

3/ On part ensuite de 25 kg d'un mélange à 30 % d'acétone et on extrait à co-courant avec deux charges successives de 15 kg de chlorobenzène.

Pour la première charge de solvant :

a/ Placer les points correspondants aux compositions des solutions entrantes (solution et solvant).

b/ Déterminer, à l'aide des segments inverses, la position du point M correspondant au mélange contenu dans le mélangeur.

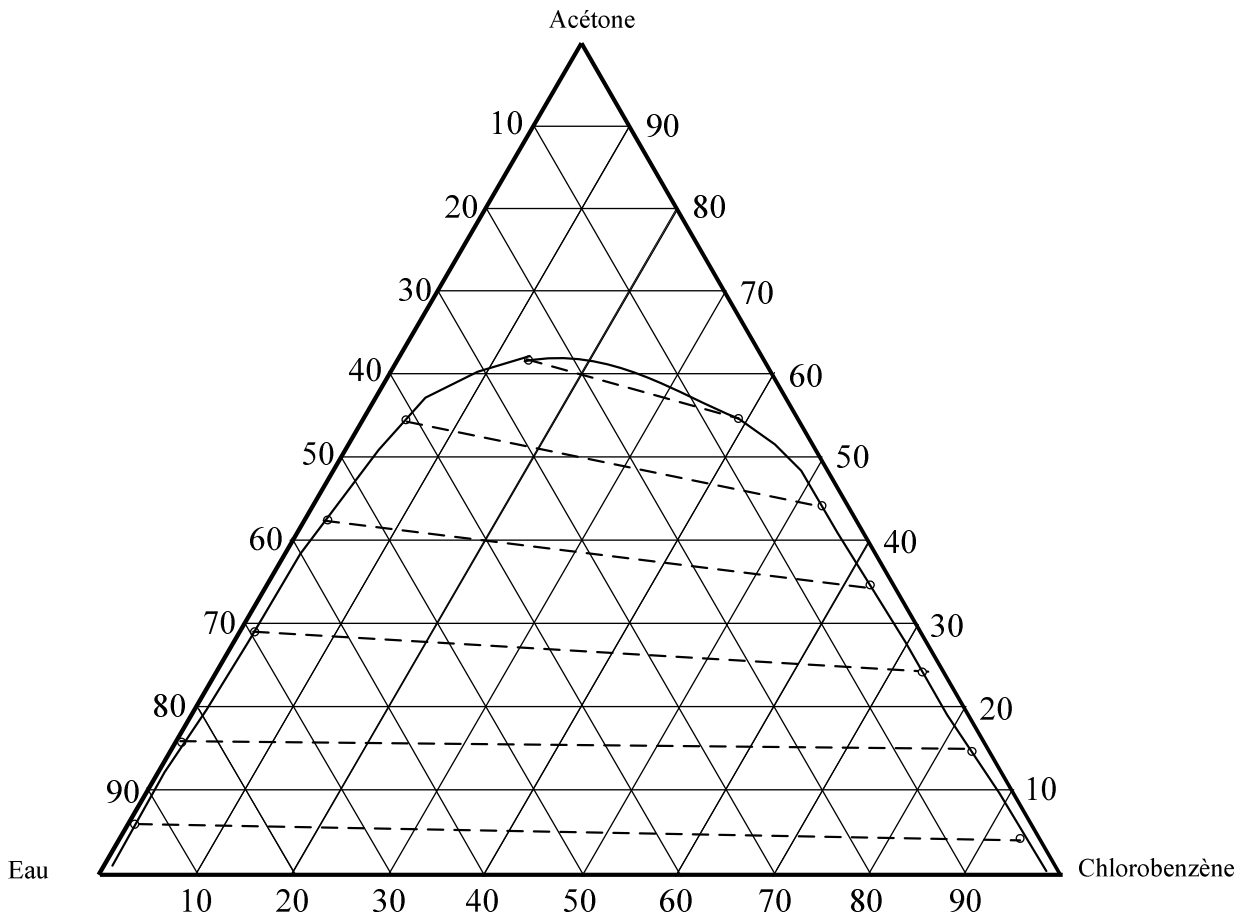
c/ Déterminer la composition du raffinat et de l'extrait sortant de cette étape d'extraction. En déduire les quantités de raffinat et d'extrait sortant de cet étage.

Pour la seconde charge de solvant :

d/ Déterminer la quantité finale de raffinat ainsi que sa composition.

e/ En déduire le rendement d'extraction.

f/ Comparer qualitativement ce rendement avec celui obtenu si on avait utilisé le chlorobenzène comme diluant et l'eau comme solvant.


Acétone
Eau
Chlorobenzène
10
20
30
40
50
60
70
80
90
10
20
30
40
50
60
70
80
90
10
20
30
40
50
60
70
80
90

LICENCE PROFESSIONNELLE **29 juin 2011**
"BPL & BPF"
2010 – 2011

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

Vous remettrez à la fin le fichier EXCEL correspondant à votre travail.

PARTIE A ANALYSE DU TRIBUTYLETAIN PAR GC/MS

Données : Techniques de l'ingénieur – J4010 – S. Amarouche

Le tributylétain présent dans des sédiments marins est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Dix points de mesures (correspondant à différents rapports de concentrations) répétés chacun trois fois ont été réalisés pour tracer une courbe d'étalonnage. L'appareil fournit une réponse exprimée en nombre de coups.

Le tableau suivant indique les valeurs obtenues.

1/ Représenter les points obtenus sur une courbe et indiquer la droite de régression linéaire obtenue.

2/ Etudier la linéarité de la méthode d'analyse.

3/ Le résultat du 2/ était-il prévisible ?

Vous utiliserez pour conclure la valeur donnée par l'instruction :

INVERSE.LOI.F(0,01;p-2,N-p)

PARTIE B ANALYSE DE DIOXYDE DE CARBONE DE L'AIR INTERIEUR

D'après : Guide spécifique d'évaluation des incertitudes sur les résultats d'analyse du CO_2, rapport décembre 2004, LNE, M. Priel, T. Mace, M. Desenfant, C. Chmieliewski

Cette étude a été réalisée lors d'une campagne de mesure en CO_2 à l'intérieur des logements pour étudier les facteurs de risque associés à la pollution intérieure.

Les sources d'incertitude sont les suivantes :

- Répétabilité : 5 mesures ont été effectuées.

  Elles sont répertoriées dans le tableau suivant en $\mu mol.mol^{-1}$.

1554	1558	1558	1557	1576

- Résolution de l'enregistreur : elle est de 1 $\mu mol.mol^{-1}$.

- Linéarité de l'enregistreur : écart maximal toléré de ± 4,6 $\mu mol.mol^{-1}$.
- Dérive de l'enregistreur : écart maximal toléré de ± 10,2 $\mu mol.mol^{-1}$.
- Incertitude élargie du mélange gazeux étalon donnée par le certificat d'étalonnage

  ± 30 $\mu mol.mol^{-1}$ (k=2)

- Justesse de l'enregistreur déterminée avec le mélange gazeux étalon :

  écart maximal toléré de ± 45 $\mu mol.mol^{-1}$

En absence de précision, on utilisera une distribution uniforme si nécessaire.

1/ Déterminer chacune des incertitudes types.

2/ En déduire l'incertitude composée puis l'incertitude élargie à 95 % avec 2 chiffres significatifs.

PARTIE C REACTEUR TUBULAIRE

Une réaction mise en œuvre dans un réacteur tubulaire de production nécessite des essais dans un réacteur pilote. Le volume du réacteur est de 46 L et le débit d'alimentation en réactif A est de 36 $m^3.h^{-1}$.

La constante cinétique k de cette réaction du premier ordre de type A → P est égale à 1 s^{-1}.

1/ Calculer le temps de passage.

2/ Calculer la fraction résiduelle en A à la sortie de ce réacteur en supposant un réacteur tubulaire idéal.

3/ La distribution des temps de séjour (DTS) du réacteur a été mesurée. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant. La première mesure est effectuée après 2 minutes.

temps (s)	concentration en A ($mol.L^{-1}$)
1,0	0,0
2,0	0,0
3,0	0,0
3.5	2.5
4,0	5,0
4.5	4.2
5,0	3.4
5.5	2.6
6,0	1.7
6.5	0.9
7,0	0,0
7.5	0,0

a/ Tracer la courbe C = f(t).

b/ Après avoir calculé E(t), déterminer le temps de séjour moyen et en déduire si le réacteur semble idéal.

c/ Calculer la variance de la DTS.

d/ Déterminer alors le nombre de réacteurs en cascade parfaitement agités pouvant modéliser ce réacteur tubulaire.

e/ En déduire alors la fraction résiduelle à partir de cette modélisation.

PARTIE D EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

Lors de la synthèse de l'acide acétique, on obtient une solution aqueuse à 15 % en acide acétique. L'acide acétique ne peut pas être récupéré par distillation, cette opération ayant un coût de traitement trop important. On se décide donc de procéder à une extraction liquide-liquide de cette solution aqueuse d'acide acétique dont le débit est de 1500 $kg.h^{-1}$.

Divers choix sont possibles pour la réalisation de cette extraction liquide-liquide :

- Possibilité d'utiliser plusieurs solvants : l'éther isopropylique, l'acétate d'éthyle et la MIBC.
- Possibilité de travailler en une seule extraction, de réaliser plusieurs étages à co ou à contre courant.

L'étude suivante va permettre de conclure sur les différents choix proposés.

1- A partir des diagrammes triangulaires fournis (ANNEXES 2), déterminer lequel des trois solvants mis à disposition est le plus efficace pour extraire l'acide acétique contenu dans l'eau. Justifier la réponse.

2- On dispose de MIBC comme solvant d'extraction. Celui-ci est du solvant pur et ne contient donc ni eau ni acide acétique.

2-1- Dans le cas d'une extraction simple, sachant que le rendement d'extraction souhaité est de 90 %, déterminer le titre massique du raffinat obtenu et le débit de solvant nécessaire pour l'opération. Pour cette question, on considèrera que solvant et diluant sont partiellement miscibles.

2-2- Pour obtenir le même rendement (considérer un titre massique du raffinat de 1,7 %), déterminer le débit de solvant utilisé dans le cas d'une extraction à 3 étages à co-courant. Pour cette question, on considèrera que solvant et diluant sont totalement non miscibles. Conclure sur le résultat obtenu.

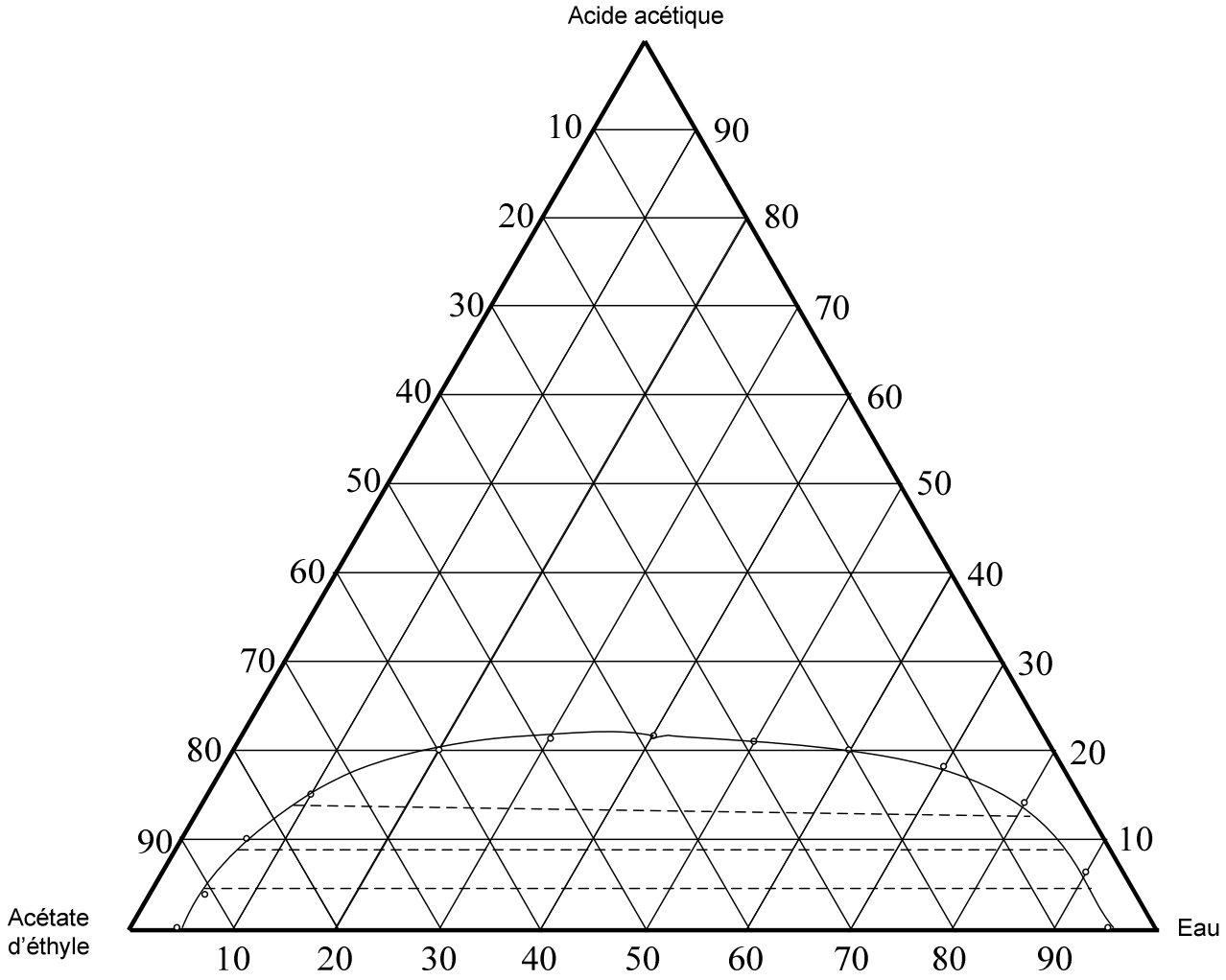
2-3- Pour obtenir le même rendement avec le même débit de solvant que précédemment, le nombre d'étages nécessaires dans le cas d'une extraction à contre courant est de 2 étages. Conclure sur ce résultat.

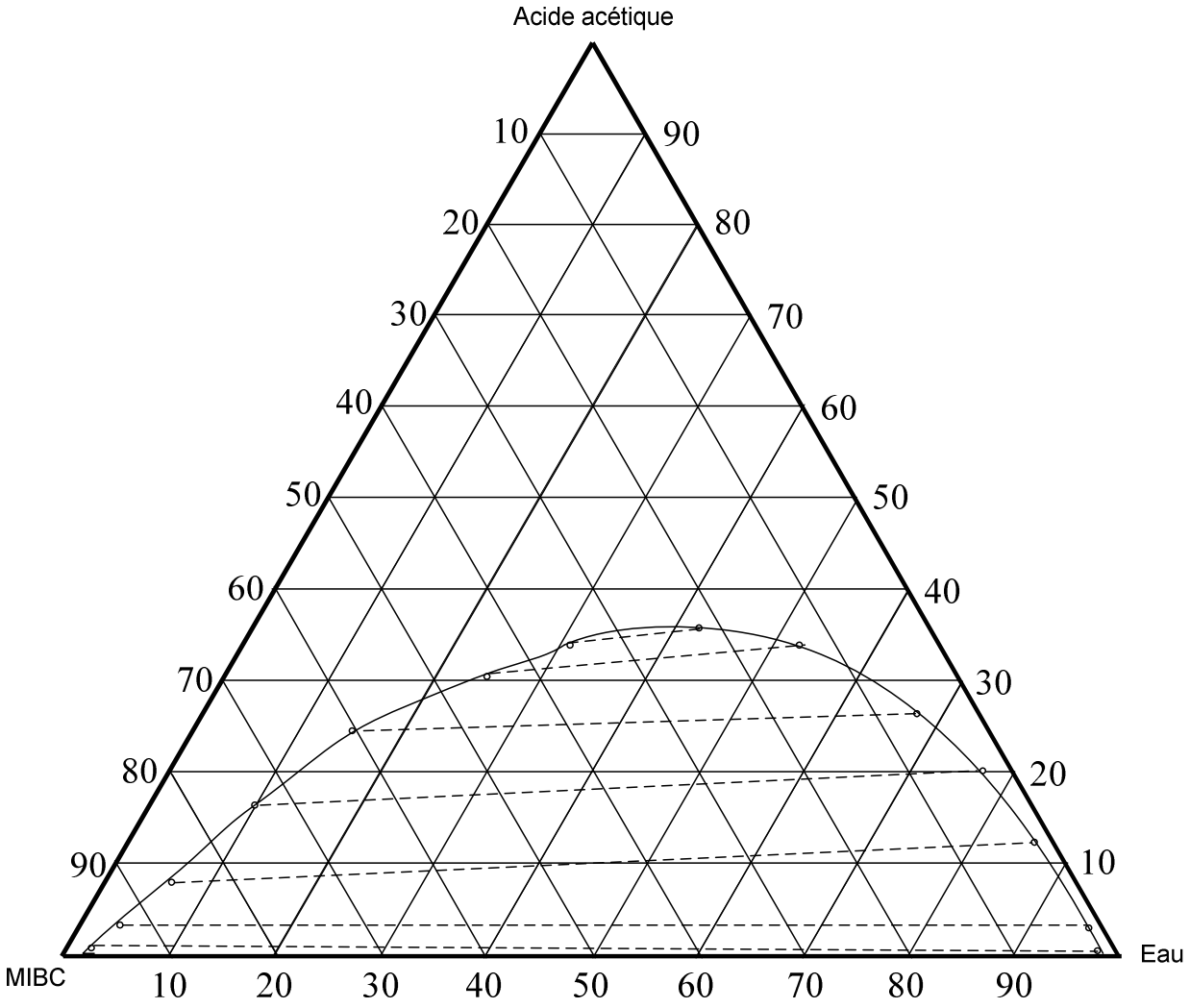
Remarque : pour répondre aux questions, une construction graphique est nécessaire.

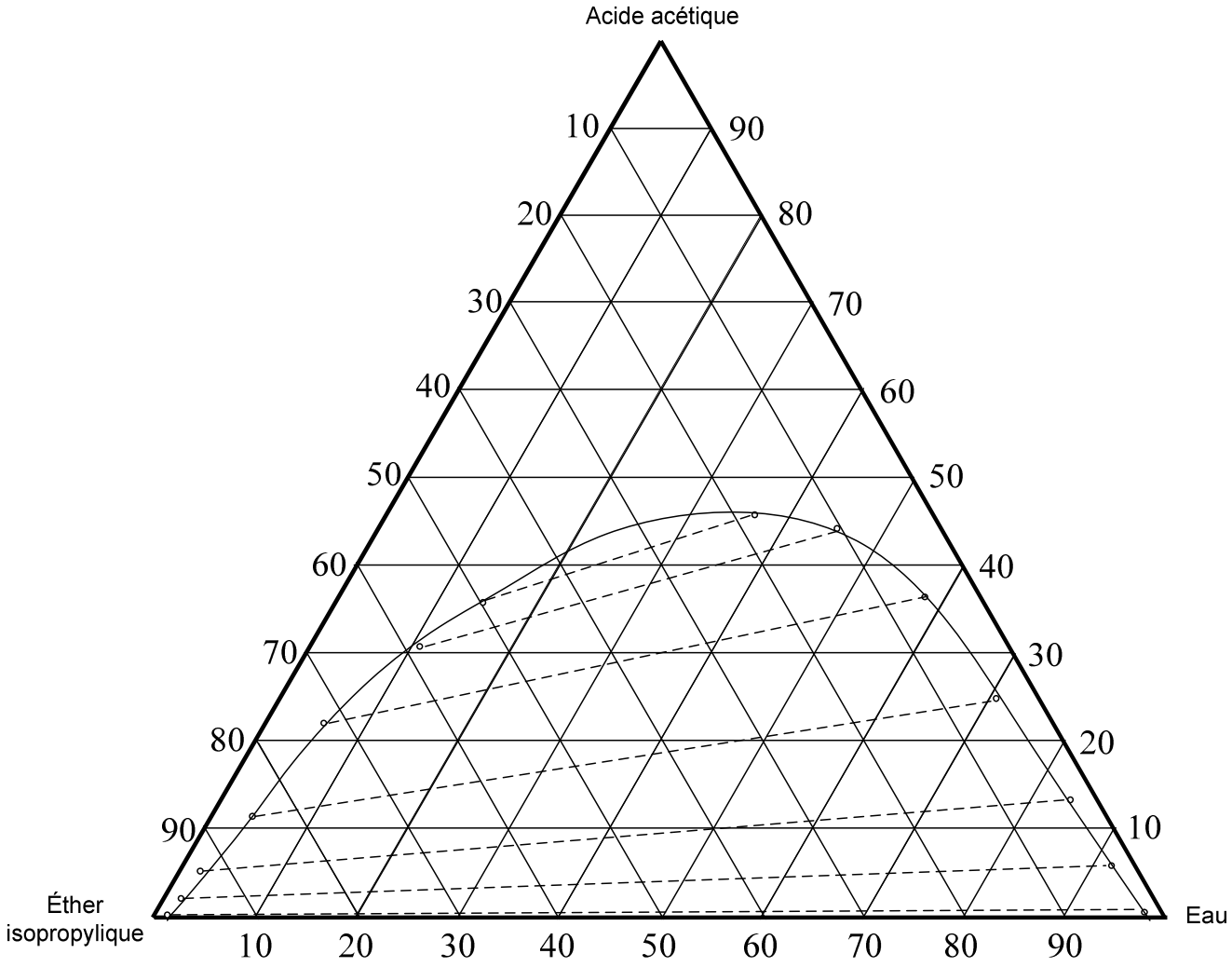
ANNEXE 1 ANALYSE TRIBUTYLETAIN

Rapport de concentration	Nombre de coups
0	0,00645
0	0,00389
0	0,00854
0,0317	0,04676
0,0317	0,04199
0,0317	0,03810
0,0819	0,07532
0,0819	0,07564
0,0819	0,07513
0,1653	0,13934
0,1653	0,13625
0,1653	0,14331
0,3246	0,27947
0,3246	0,27767
0,3246	0,27910
0,6549	0,59766
0,6549	0,58711
0,6549	0,60636
1,6147	1,24898
1,6147	1,25893
1,6147	1,22586
2,3572	2,15636
2,3572	2,13641
2,3572	2,14444
3,352	2,97297
3,352	2,99551
3,352	2,98900
4,307	4,86080
4,307	4,77360
4,307	4,75770

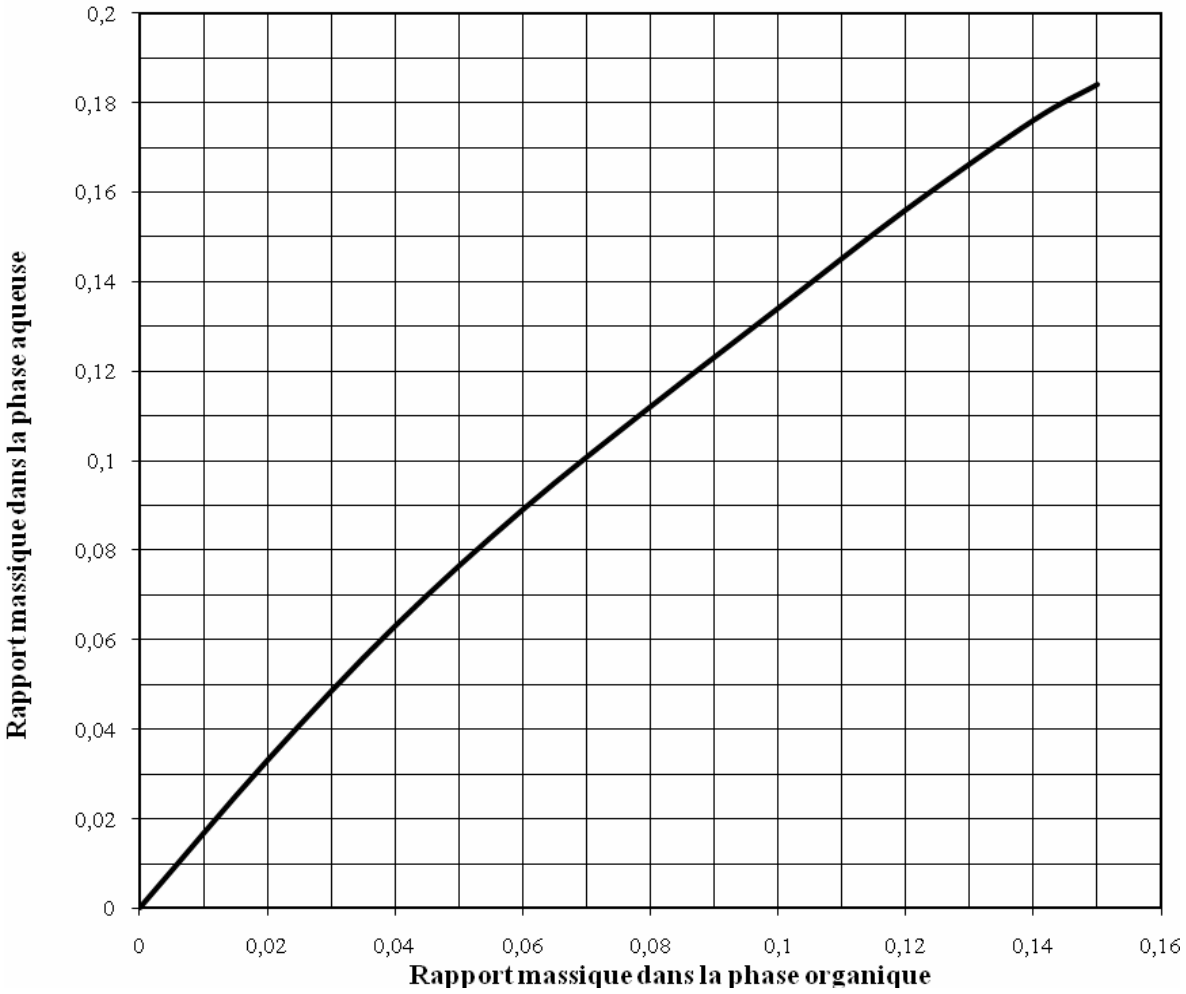
ANNEXES 2 : EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE




Acide acétique
10
20
30
40
50
60
70
80
90
90
80
70
60
50
40
30
20
10
MIBC
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Eau


Acide acétique
10
90
20
80
30
70
40
60
50
50
60
40
70
30
80
20
90
10
Éther
isopropylique
Eau
10
20
30
40
50
60
70
80
90

COURBE DE PARTAGE EAU-ACIDE ACETIQUE-MIBC



LICENCE PROFESSIONNELLE **27 juin 2012**
"BPL & BPF"
2011 – 2012

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

Vous remettrez à la fin le fichier EXCEL correspondant à votre travail.

PARTIE A COMPARAISON DE LA JUSTESSE DE DEUX METHODES D'ANALYSE

Le phosphore contenu dans les eaux de rivière doit rester dans des normes acceptables pour la santé publique.

Une méthode usuelle consiste en un dosage séparé du phosphore dissous et du phosphore particulaire. Une nouvelle méthode est mise en œuvre consistant à une adaptation de la méthode au persulfate.

Une étude de validation est entreprise.

A l'aide des résultats indiqués dans le tableau suivant en ppm, indiquer la justesse de la nouvelle méthode par rapport à la méthode usuelle.

N° échantillon	méthode usuelle		nouvelle méthode	
	essai 1	essai 2	essai 1	essai 2
1	2,9	2,9	2,6	3,0
2	3,0	2,6	3,2	3,0
3	3,7	3,2	3,4	3,5
4	4,3	4,8	4,8	4,4
5	5,2	5,2	5,3	5,3
6	5,6	5,3	5,3	5,8
7	6,1	6,5	6,6	6,7
8	7,5	7,3	7,6	7,7
9	8,3	8,5	8,5	9,1
10	15,0	16,2	15,7	15,4
11	17,8	18,5	17,3	17,5
12	25,9	25,0	24,5	24,7

PARTIE B ETUDE D'UNE CARTE DE CONTROLE PROVISOIRE

Une chaîne de production de sucre en paquets de 5 kg est conçue dans une nouvelle unité de fabrication. Pour obtenir une masse aussi identique que possible, il est envisagé de le suivre à l'aide d'une carte de contrôle.

Pendant 24 h, toutes les heures, 5 paquets sont prélevés ; la masse est mesurée et notée par l'opérateur.

Les résultats obtenus sont les suivants :

temps (h)	**masse (g)**				
1	5070	5045	5037	5050	4997
2	4919	5074	5062	4938	5049
3	5092	4989	5050	5034	5005
4	5040	4976	4954	4942	4997
5	4922	4969	4959	5063	5095
6	5008	5039	4917	5054	4932
7	5038	5022	4972	5096	4975
8	4948	5007	5005	5023	5017
9	5100	4908	5054	4918	5071
10	4936	4933	5059	4981	5047
11	5018	4935	4920	4925	4918
12	4921	5023	5037	4955	5002
13	5052	5045	4998	5081	5061
14	5071	4988	4994	5082	4950
15	5072	5093	5044	5048	5069
16	5051	4956	4979	5019	5006
17	5071	5055	5049	4902	5100
18	4956	5097	5004	4914	4954
19	4906	5024	5072	4942	5014
20	4982	5053	4944	4929	5040
21	5068	4948	4970	5046	4965
22	5022	5074	5099	4914	4924
23	4932	5041	5079	4906	5089
24	5041	5033	4930	4987	4938

1/ Tracer la carte de contrôle provisoire $\overline{X}/S$

2/ Indiquer pour une cible de 5000 g, quelles sont les limites de cette carte de contrôle provisoire. Vous avez le choix de la méthode pour le calcul de l'écart-type moyen.

PARTIE C REACTEUR TUBULAIRE

Un réacteur tubulaire a été récemment construit pour effectuer une réaction industrielle d'ordre 1 modélisable sous la forme :

$$A \rightarrow B$$

dont la constante cinétique k est égale à 0,1 $Lmol^{-1}min^{-1}$ à la température choisie.

La distribution des temps de séjour (DTS) du réacteur a été mesurée en utilisant de l'hytane. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

temps (min)	concentration en hytane ($g.m^{-3}$)
0	0
1	1
2	5
3	8
4	10
5	8
6	6
7	4
8	3
9	2,2
10	1,5
12	0,6
14	0

1/ Tracer la courbe d'évolution de la concentration en hytane. Que peut-on en déduire sur l'idéalité d'un tel réacteur (justifier la réponse) ?

2/ Après avoir déterminé la fonction E(t), en déduire le temps de séjour moyen puis la variance de la DTS.

3/ Quelle est la fraction en hytane qui reste dans le réacteur entre 3 et 5 minutes ?

4/ Déterminer le nombre de réacteurs en cascade parfaitement agités pouvant modéliser ce réacteur tubulaire.

5/ On admet que la modélisation précédente est validée. En déduire alors la fraction résiduelle à partir de cette modélisation.

6/ Comparer la fraction résiduelle précédente à celle qu'on obtiendrait pour un réacteur tubulaire idéal de temps de passage égal à 25 minutes. En déduire une hypothèse sur le fonctionnement de ce réacteur tubulaire.

PARTIE D EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

Dans une unité de synthèse de solvants, on souhaite récupérer l'acétone contenu dans un mélange aqueux. Pour se faire, on réalise une extraction liquide liquide, le solvant choisi étant la méthylisobutylcétone (MIBK). La solution fabriquée titre 35 % massique en acétone.

L'extraction est effectuée en continu dans une colonne d'extraction, dont le nombre d'étage théorique est de 4. Cette colonne est alimentée par la solution aqueuse d'acétone avec un débit de 950 $kg.h^{-1}$.

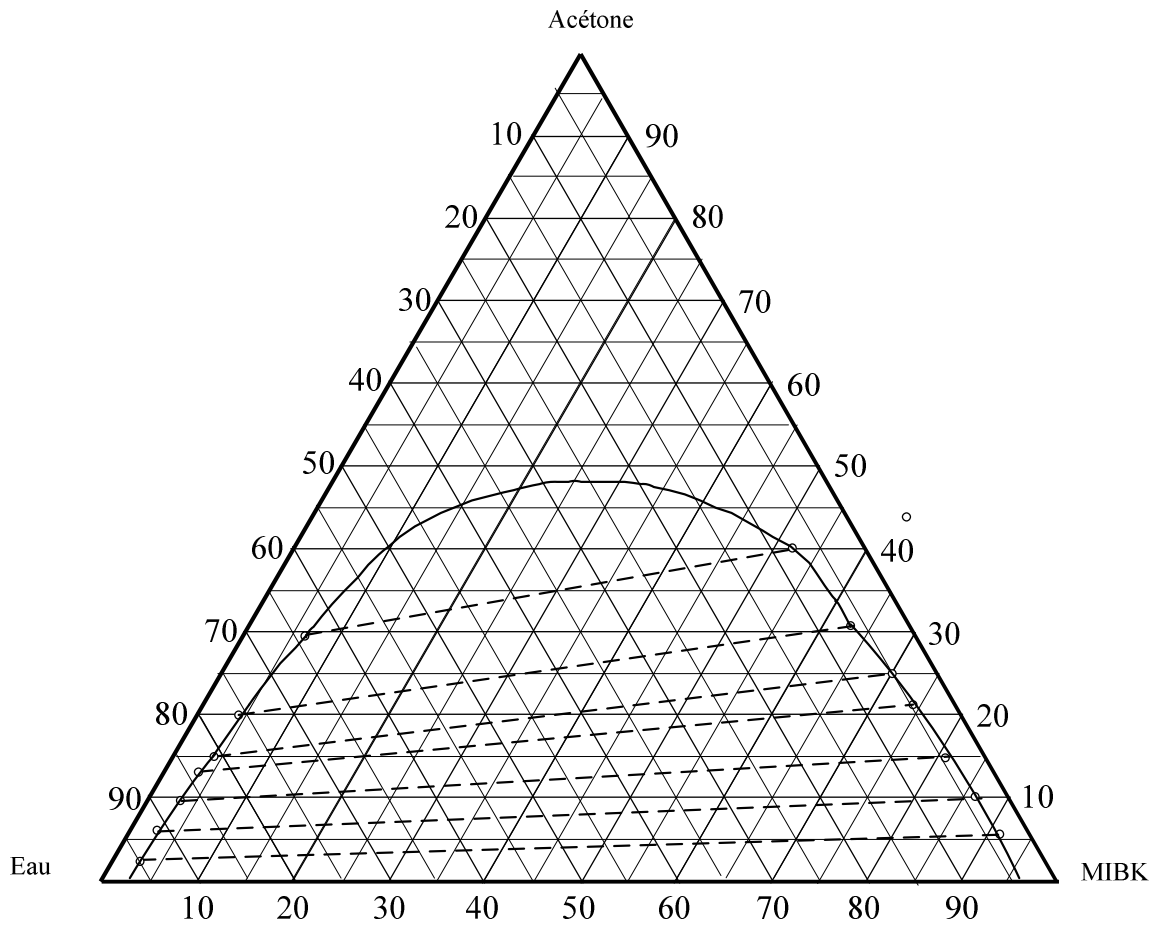
L'acétone sera par la suite séparée de la méthylisobutylcétone par rectification. La MIBC récupérée après cette étape de rectification pourra être réutilisée dans l'opération d'extraction. Pour que l'étape de rectification soit rentable, l'extrait doit contenir au minimum 25 % d'acétone.

Lors de l'une de ces extractions, une erreur de manipulation s'est produite et l'extrait obtenu en sortie de colonne ne titrait que 5 % en acétone. L'opérateur a alors jugé bon de ne pas distiller ce mélange mais de le réutiliser tel quel dans l'extraction suivante. On alimente alors la colonne avec ce mélange organique à raison de 1000 $kg.h^{-1}$.

Le but est de vérifier s'il est possible de réaliser l'extraction dans les conditions détaillées ci-dessus.

Pour cela, le diagramme triangulaire du mélange eau- acétone-MIBK est fourni. Les constructions graphiques effectuées seront expliquées précisément.

Détailler également le raisonnement permettant de conclure sur la possibilité ou non de réaliser l'extraction demandée dans la colonne mise à disposition.


Acétone
Eau
MIBK
10
20
30
40
50
60
70
80
90
10
20
30
40
50
60
70
80
90
10
20
30
40
50
60
70
80
90

LICENCE PROFESSIONNELLE **26 juin 2013**
"BPL & BPF"
2012 – 2013

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

Vous remettrez à la fin le fichier EXCEL correspondant à votre travail.

PARTIE A INCERTITUDE D'UNE MESURE DE DCO

Un nouvel appareil de DCO est acheté par un laboratoire. Une gamme d'étalonnage est réalisée pour une méthode d'analyse par spectrophotométrie. Les résultats d'absorbance sont indiqués dans le tableau suivant.

concentration mg.L^{-1}	**essai 1**	**essai 2**	**essai 3**	**essai 4**	**essai 5**
0	1,378	1,386	1,363	1,383	1,383
10	1,126	1,126	1,132	1,122	1,138
20	0,890	0,878	0,882	0,874	0,862
30	0,657	0,638	0,658	0,648	0,647
40	0,390	0,378	0,400	0,379	0,383

1/ Indiquer l'expression de la droite d'étalonnage obtenue.

2/ Une eau de rivière analysée a permis d'obtenir les trois mesures de DCO suivantes en mg.L^{-1} :

1,173 1,181 1,175

Déterminer l'incertitude-type sur la DCO due à l'ajustement par la méthode des moindres carrés.

3/ Après avoir indiqué l'incertitude élargie (prendre k égal à 2), donner l'expression du résultat en utilisant les règles habituelles.

PARTIE B UTILISATION D'UN pH-METRE

Un pH-mètre vient d'être acquis récemment dans un laboratoire. Une étude visant à déterminer son incertitude est entreprise dans le cadre d'une accréditation qualité par un organisme extérieur.

Les principales sources d'incertitude relevées sont :

- les solutions tampons d'étalonnage
- la résolution de l'affichage
- la répétabilité

Les indications sur le flacon des solutions étalons indique :

pH = 7,02 ± 0,02 (k=2)

Pour simplifier l'étude, vous utiliserez cette donnée pour déterminer l'incertitude due à la justesse de l'étalonnage.

L'affichage du pH-mètre indique les 1/100ème d'unité pH.

Une étude de repétabilité a fourni les 10 mesures de pH suivantes :

5,22	5,23	5,22	5,21	5,24	5,19	5,20	5,21	5,22	5,19

1/ Calculer l'incertitude de répétabilité.

2/ Calculer l'incertitude due à la résolution.

3/ Calculer l'incertitude due à l'étalonnage de l'appareil.

4/ Calculer alors l'incertitude composée u_C puis l'incertitude élargie U (95 %).

5/ Budgétiser les sources d'incertitude.

6/ Le pH-mètre est utilisé pour contrôler des détergents dont les spécifications en pH sont de 7,80 ± 0,20.

Déterminer la capabilité de mesure et interpréter ce résultat.

PARTIE C REACTEUR

Un réacteur agité continu de 950 litres est utilisé pour effectuer une réaction de dimérisation d'ordre 2 :

$$2\,A \rightarrow B$$

La constante cinétique k est égale à 0,01 $Lmol^{-1}min^{-1}$ à la température choisie de 320 K.

L'alimentation en A est de 25 $L.min^{-1}$ avec une concentration à l'alimentation de 8 $mol.L^{-1}$.

La distribution des temps de séjour (DTS) du réacteur a été mesurée avec un traceur. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

temps (min)	concentration ($mg.L^{-1}$)
0	112
5	95,8
10	82,2
15	70,6
20	60,9
30	45,6
40	34,5
50	26,3
70	15,7
100	7,67
150	2,55
200	0,90

1/ Calculer le temps de passage pour ce réacteur.

2/ En supposant ce réacteur idéal, déterminer le taux de conversion de A pour cette réaction d'ordre 2

3/ Tracer la courbe d'évolution de la concentration du traceur.

4/ A partir de la DTS, déterminer la fonction E(t).

5/ Calculer ensuite le temps de séjour moyen.

6/ A partir des résultats précédents, que peut-on déduire sur l'idéalité d'un tel réacteur (justifier la réponse) ?

PARTIE D EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

Lors d'un travail pratique en groupe, il vous est demandé de réaliser une extraction liquide-liquide et de déterminer le rendement dans des conditions opératoires bien définies.

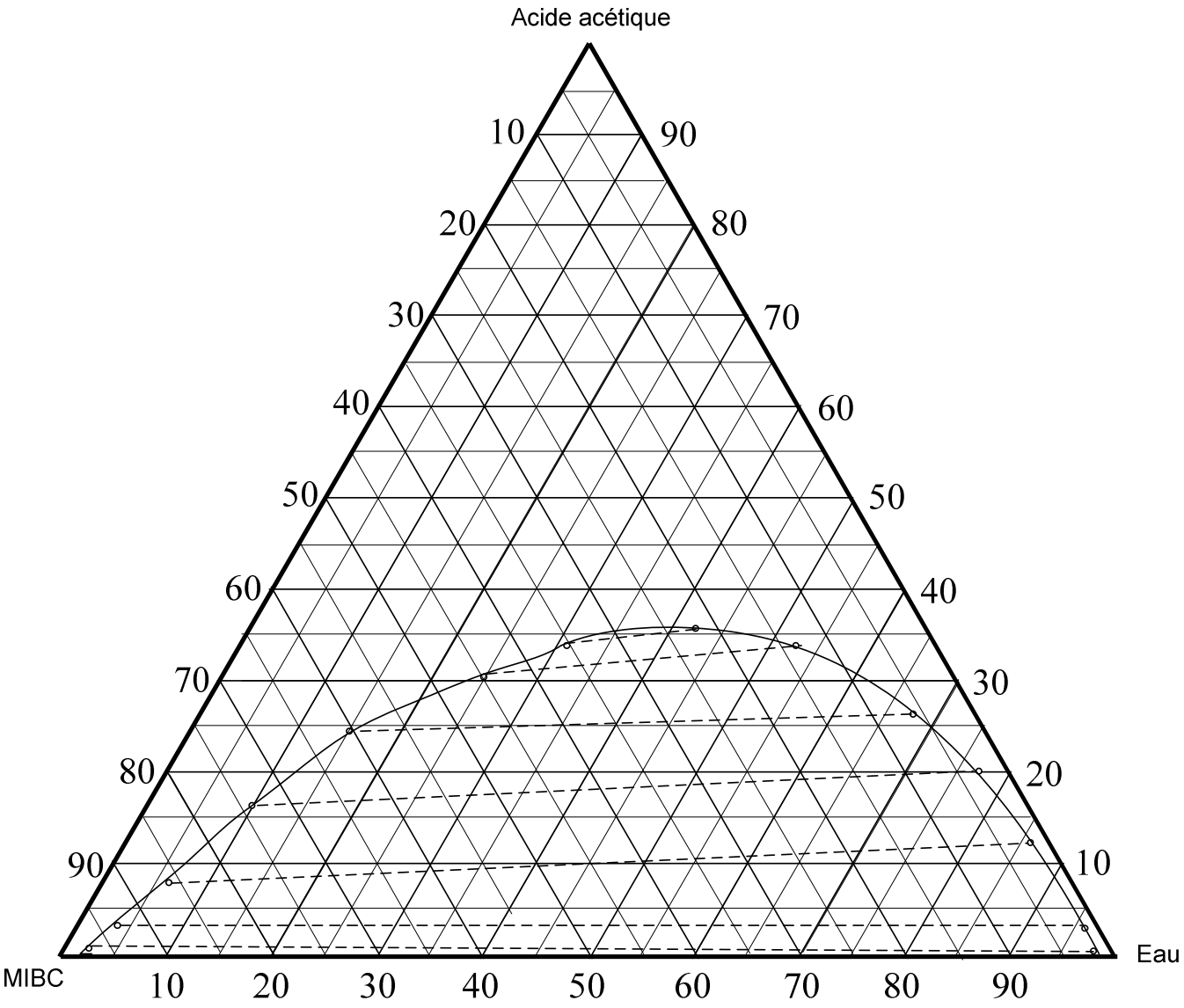
Pour cela, vous disposez de deux solutions : une solution aqueuse d'acide acétique à 70 % en acide et une solution de méthylisobutylcétone à 5 % en acide.

1/ Votre binôme préconise de diluer la solution aqueuse d'acide acétique à 30 % avant de procéder à l'extraction. Etait-il nécessaire de réaliser cette dilution ? Justifiez votre réponse.

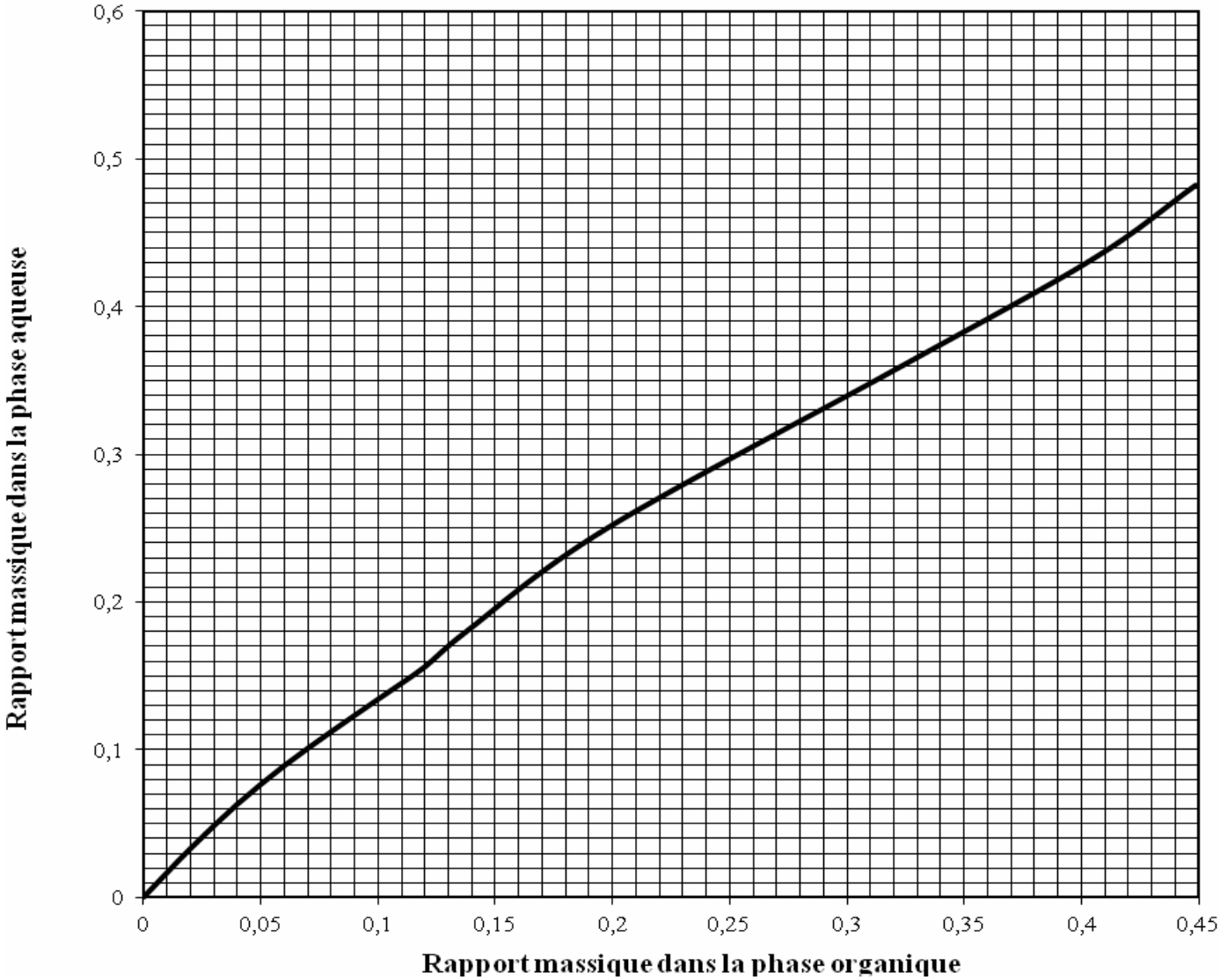
2/ La solution à 30 % ainsi fabriquée est introduite dans un mélangeur décanteur. La masse à traiter est de 7 kg. Déterminez la masse de MIBC minimal à introduire pour réaliser l'extraction. Pour répondre à cette question, effectuer entre autre la construction graphique sur le diagramme isobare fourni.

3/ Vous réalisez alors l'extraction des 7 kg de solution à 30 % en acide acétique à co-courant dans 2 étages dans une masse de solvant dans chaque étage égale à 3,5 kg. Calculer le rendement de l'opération. Pour cette question, vous utiliserez la méthode qui vous convient.

4/ Indiquez les modifications des conditions opératoires à apporter pour améliorer le rendement.


Acide acétique
10
20
30
40
50
60
70
80
90
90
80
70
60
50
40
30
20
10
MIBC
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Eau

COURBE DE PARTAGE EAU-ACIDE ACETIQUE-MIBC



LICENCE PROFESSIONNELLE **25 juin 2014**
"BPL & BPF"
2013 – 2014

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

Vous remettrez à la fin le fichier EXCEL correspondant à votre travail.

PARTIE A LINEARITE D'UNE METHODE D'ANALYSE

Dans le cadre d'une validation de méthode de dosage du plomb dans des eaux résiduelles, on souhaite vérifier la linéarité de la courbe d'étalonnage par ICP.

Une gamme d'étalonnage est réalisée et on obtient les réponses suivantes répertoriées dans le tableau suivant.

concentration ppm	essai 1	essai 2	essai 3
0	0,023	0,019	0,021
0,5	0,348	0,345	0,351
1	0,680	0,677	0,681
1,5	1,008	1,012	1,013
2	1,355	1,352	1,347

Déterminer si la méthode d'étalonnage est linéaire pour la gamme de concentrations utilisée.

PARTIE B SUIVI PAR CARTE DE CONTROLE

Le dosage de faibles teneurs en plomb dans l'eau par ICP MS nécessite un suivi par carte de contrôle.

Une mesure pour un matériau de référence certifié est réalisée chaque jour afin d'établir les limites d'une carte de contrôle de type valeurs individuelles (carte de position) et étendues glissantes sur 3 valeurs (carte de dispersion).

La valeur admise de la teneur en plomb du matériau de référence est de 0,293 ppb.

On obtient les mesures suivantes.

Jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Plomb (ppb)	0,292	0,294	0,293	0,287	0,287	0,296	0,288	0,278	0,279

Jour	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Plomb (ppb)	0,290	0,294	0,281	0,283	0,294	0,307	0,294	0,297	0,300

Jour	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Plomb (ppb)	0,305	0,291	0,304	0,303	0,295	0,296	0,295	0,289	0,281

Déterminer les limites de contrôle pour chacune des cartes.

PARTIE C REACTEUR

Dans un laboratoire industriel, on dispose d'un réacteur pilote de type piston dont le volume est de 40 litres.

On étudie une réaction d'ordre 1 de type :

$$A \rightarrow 2\ B$$

L'étude expérimentale a montré que la constante cinétique k vaut à 0,2 min^{-1} à la température imposée de 380 K.

L'alimentation en A est de 2 $L.min^{-1}$ avec une concentration à l'alimentation de 2 $mol.L^{-1}$. On obtient un taux de conversion pour A égal à 95 %.

La détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour (DTS) a montré que le réacteur pilote était assimilable avec un très bon coefficient de corrélation à une cascade de 6 réacteurs agités continus.

1/ Calculer le temps de passage pour ce réacteur.

2/ En supposant ce réacteur idéal, déterminer le taux de conversion de A pour cette réaction

3/ En utilisant la modélisation obtenue à partir de la DTS, déterminer le taux de conversion de A. Que peut-on en conclure ?

4/ Calculer la production de B en une heure.

PARTIE D Etude d'un échangeur thermique

On se propose d'étudier un échangeur utilisé pour la pasteurisation d'un jus de pomme.

Les pommes, après lavage, sont broyées et pressées pour en extraire le jus brut. Ce jus brut est ensuite chauffé à 50°C afin d'obtenir un jus clarifié. Le jus clarifié est stocké puis envoyé dans un échangeur afin d'y être pasteurisé. Après pasteurisation, le jus est mis en bouteille.

Le jus de fruit entre à un débit de 12000 $L.h^{-1}$ dans les tubes intérieurs d'un l'échangeur à faisceaux tubulaires (dont les caractéristiques sont définies dans les données). Le jus de pomme entre à une température de 35°C et la pasteurisation s'effectue à 80°C.

Pour cette opération, on utilise de l'eau chaude, qui entre à 90°C et ressort à 50°C.

1/ La circulation à co-courant dans cet échangeur est elle possible ?

2/ Calculer la valeur du coefficient global d'échange K nécessaire à l'échangeur pour assurer la pasteurisation du jus de fruit (défini par rapport à la surface intérieure du tube).

3/ A partir des données fournies, déterminer la valeur du coefficient global d'échange K réel de l'échangeur. Comparer avec la valeur précédente.

4/ Quelles modifications auraient on pu apporter à la conception de l'échangeur pour améliorer la valeur de K ?

Données :

jus de fruit :	densité = 1,050
	capacité thermique massique = 3,9 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
	conductivité thermique : 0,412 $W.m^{-1}.K^{-1}$
	viscosité dynamique : $1,3.10^{-3}$ Pa.s
eau chaude :	densité = 0,988
	capacité thermique massique = 4,2 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
échangeur :	diamètre des tubes intérieurs : 14,83/19 (en mm)
	nombre de tubes : 42
	surface d'échange : 6,1 m²
	longueur du tube : 2,44 m
	valeur du coefficient de convection externe : he = 1750 $W.m^{-2}.K^{-1}$
	conductivité thermique de l'acier : 45 $W.m^{-1}.K^{-1}$

LICENCE PROFESSIONNELLE **25 juin 2015**
"BPL & BPF"
2014 – 2015

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

Vous remettrez à la fin le fichier EXCEL correspondant à votre travail.

PARTIE A ANALYSE DE CARBONE DANS LES ACIERS

Une entreprise métallurgique souhaite commercialiser un nouvel acier codé X0125 dont la teneur en carbone est un paramètre critique pour les applications envisagées.

Les spécifications en carbone de cet acier sont de 0,30 à 0,50 %.

1/ Dans le laboratoire, on souhaite développer une méthode par ICP pour doser le carbone de cet acier. La méthode de référence utilise un analyseur infra-rouge.

Six aciers différents ont été analysés à trois reprises par les deux méthodes. Le tableau suivant récapitule les essais réalisés avec les valeurs exprimées en pourcentage de carbone.

N° acier	ICP			analyseur IR		
	essai 1	essai 2	essai 3	essai 1	essai 2	essai 3
1	0,741	0,734	0,751	0,75	0,76	0,77
2	0,714	0,690	0,676	0,68	0,66	0,69
3	0,587	0,569	0,558	0,54	0,53	0,54
4	0,323	0,337	0,354	0,29	0,32	0,33
5	0,250	0,265	0,265	0,27	0,29	0,26
6	0,251	0,245	0,239	0,24	0,21	0,22

Déterminer si la méthode par ICP présente un biais par rapport à la méthode de référence.

2/ La méthode par ICP est maintenant implantée au laboratoire. Le carbone est mesuré sur l'acier codé X0125.

L'incertitude élargie (k= 2) de la méthode a été déterminée comme étant égale à ± 0,021 % de carbone.

Que pensez-vous de la capabilité de mesure de la méthode ?

3/ Un matériau de référence certifié a été acheté par l'entreprise. Le certificat porte la mention suivante :

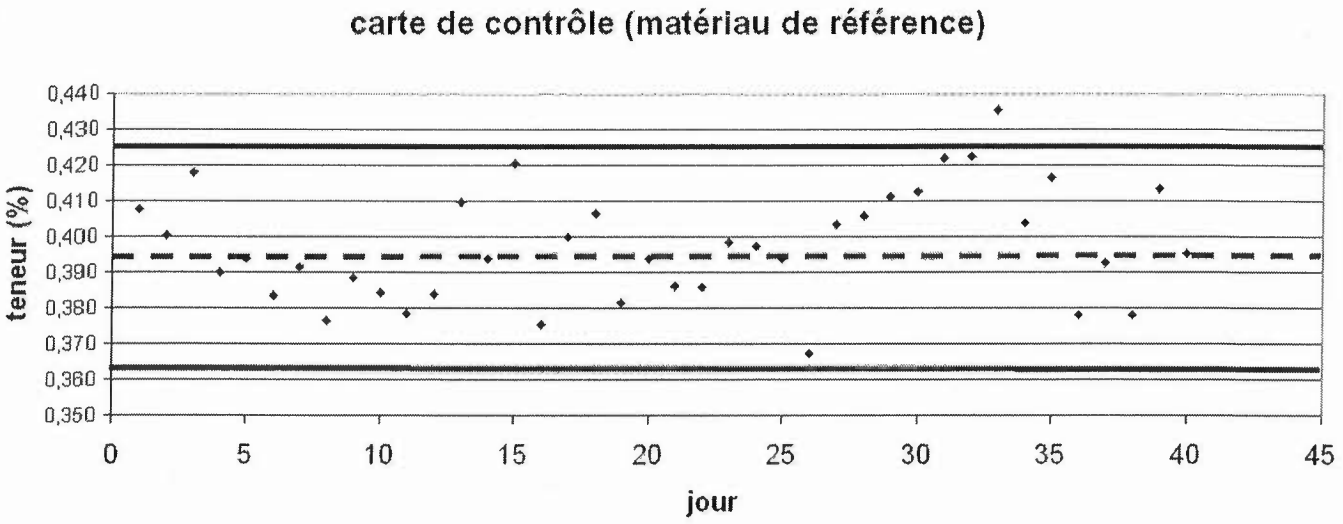
teneur en carbone : 0,3940 ± 0,0014 % (CI à 95 %)

Le suivi journalier de la méthode sera effectué à l'aide d'une carte de contrôle.

Justifier le choix de ce matériau de référence.

4/ **a/** Analyser la carte de contrôle suivante réalisée au laboratoire en utilisant le matériau de référence de façon journalière.

b/ Vous justifierez les limites de contrôle de cette carte.



5/ Le procédé de fabrication de l'acier X0125 est en phase d'essai. On utilise cette phase d'observation pour mettre en place une carte de contrôle du procédé en suivant la moyenne. La base de calcul sera l'étendue moyenne de la carte d'observation.

Toutes les six heures, on effectue des analyses sur un échantillon de trois prélèvements. Les teneurs en carbone obtenues sont fournies dans un fichier.

A partir de ces données, tracer la carte (prendre une cible de 0,40 %) et déterminer les limites de contrôle de la carte $\overline{X}$ (ne pas les représenter).

Quelle est la capabilité court terme de ce procédé si on se base sur la carte d'observation ?

PARTIE B UTILISATION D'UNE DISTRIBUTION DE TEMPS DE SEJOUR

Un traceur est injecté au temps zéro dans l'alimentation d'un réacteur. Le tableau ci-après donné l'évolution en fonction du temps de la concentration en $g.L^{-1}$ du traceur à la sortie du réacteur.

temps (min)	concentration ($g.L^{-1}$)
0	0,00
2	1,80
4	3,00
6	3,00
8	2,40
10	1,20
12	0,45
14	0,15
16	0,00

La réaction est du type : $A \rightarrow B + C$

La constante cinétique k est égale à 0,45 min^{-1} à la température de la réaction.

1/ Tracer la courbe d'évolution de la concentration du traceur.

2/ A partir de la DTS, déterminer la fonction E(t).

3/ Déterminer ensuite le temps de séjour moyen.

4/ En supposant que le modèle des filets parallèles est applicable, déterminer le taux de conversion prévisible de A.

PARTIE C EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE L'ACETONE DU CHLOROFORME

Le chloroforme, produit en Europe est utilisé pour l'essentiel (80 %) comme intermédiaire de synthèse, notamment pour la préparation de Téflon® et autres PTFE.

On vous demande de réaliser la synthèse du chloroforme et d'en obtenir une solution contenant au moins 90 % massique de chloroforme.

Une méthode efficace de synthèse consiste à chlorer l'acétone CH_3COCH_3 en milieu basique fort, car elle fournit le seul chloroforme : c'est la réaction haloforme, une des plus anciennes réactions chimiques connues. Pour une raison inconnue, un de vos essais ne s'est pas déroulé comme prévu, le rendement obtenu est faible et la solution obtenue, de masse totale égale à 4,5 kg, est constituée d'un mélange acétone-chloroforme à 60 % de chloroforme.

Il est donc nécessaire de retraiter cette solution. Votre choix se porte soit sur une distillation de la solution, soit l'extraction de l'acétone par de l'eau pure.

Afin de vous aider à choisir, vous réalisez une étude bibliographique, qui donne les renseignements suivants :

- Le diagramme isobare d'un mélange acétone-chloroforme est donné en annexe.
- Le diagramme triangulaire du mélange ternaire eau-acétone-chloroforme est donné en annexe. La courbe de partage obtenue à partir de ces données est également fournie en annexe.
- Le chloroforme est peu soluble dans l'eau, il est possible de le considérer totalement non miscible dans l'eau si besoin est.

1/ A partir de l'étude du diagramme isobare, la distillation du mélange pour concentrer la solution au titre voulu est elle possible ? Justifier la réponse.

2/ Vous réalisez une extraction discontinue en utilisant de l'eau pure comme solvant. Est-il possible d'atteindre les objectifs demandés (titre massique de 90% massique minimum de la solution obtenue) en réalisant deux extractions avec à chaque fois 3 kg d'eau pure ?

Pour cette question, vous utiliserez la méthode qui vous convient.

Si non, est-il possible de modifier le protocole pour atteindre l'objectif ? Aucune étude quantitative n'est demandée.

3/ Calculez le rendement d'extraction obtenu.

Masses molaires : acétone = 58 $g.mol^{-1}$

Chloroforme = 119,4 $g.mol^{-1}$

Annexes

Diagramme isobare

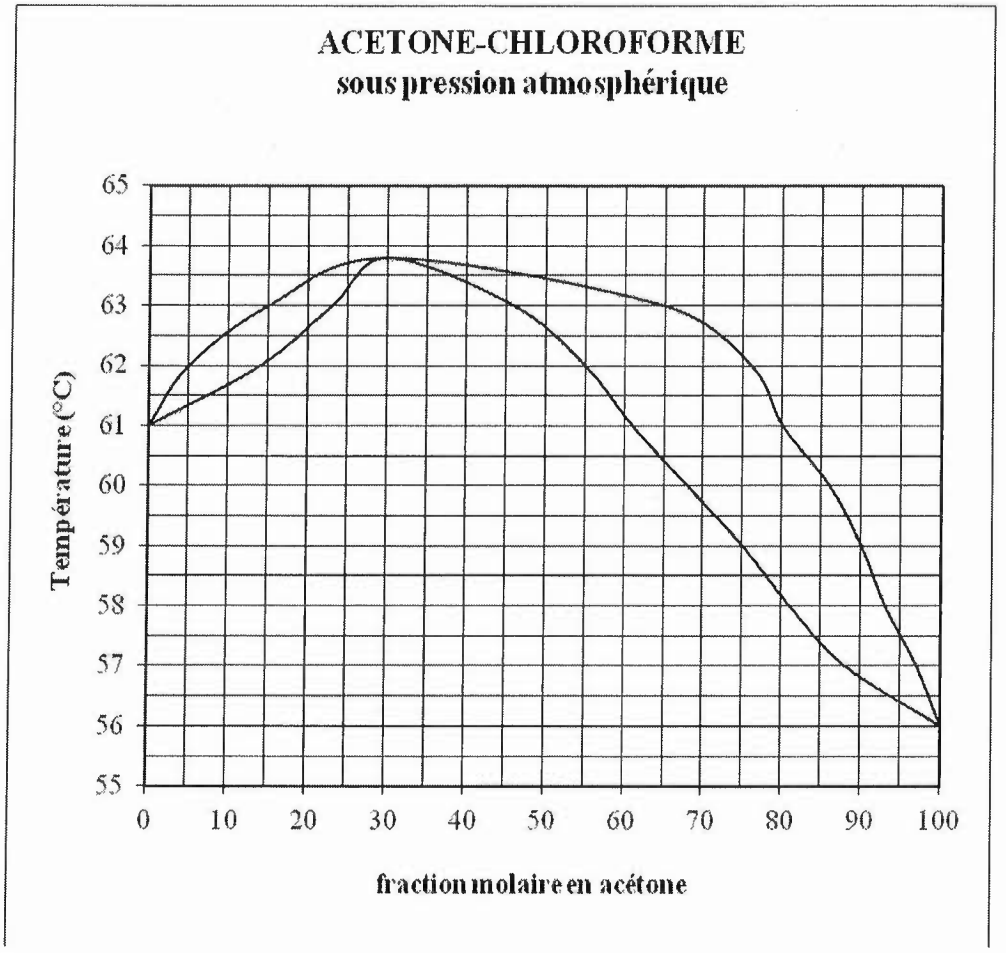
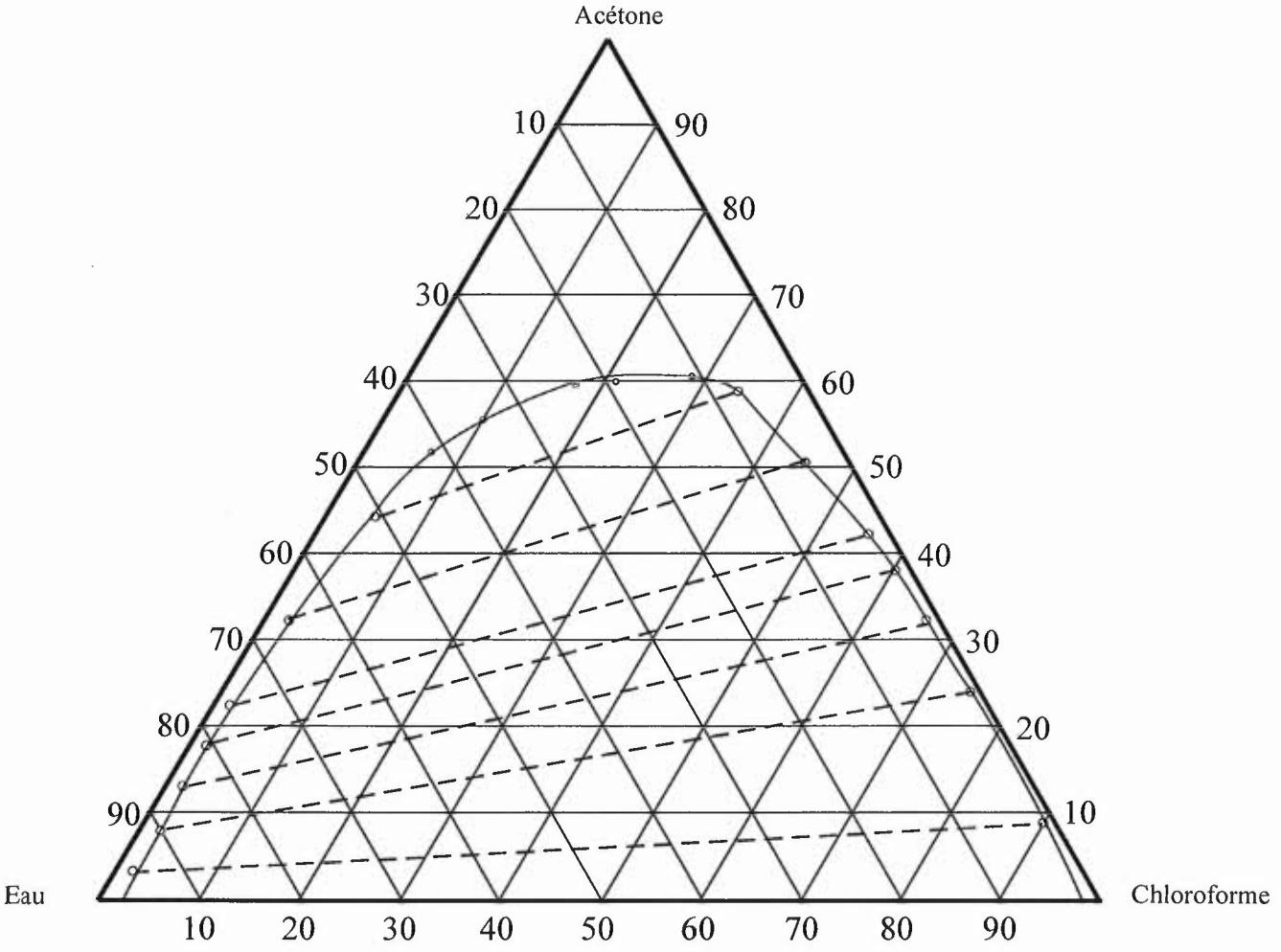
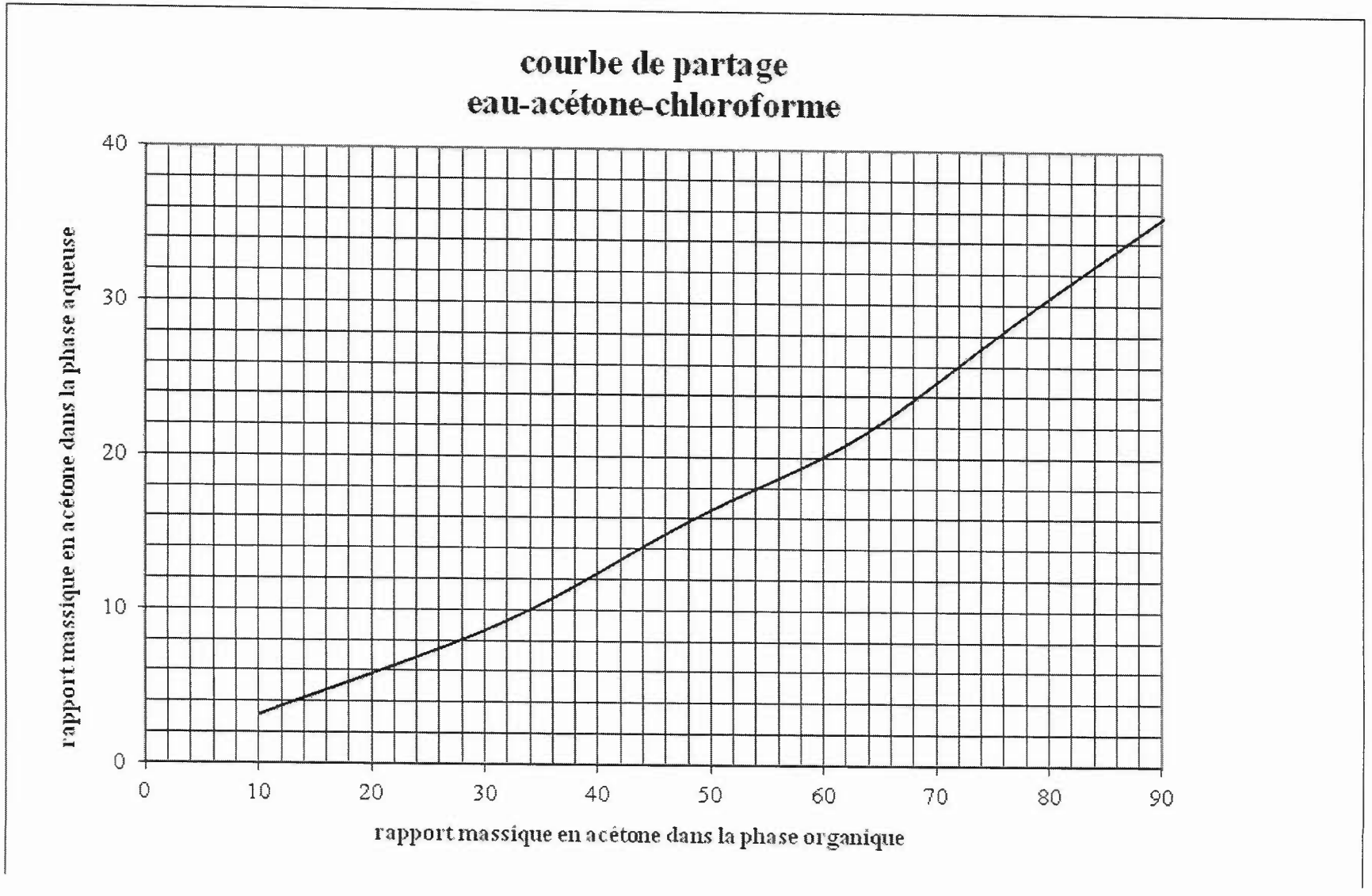


Diagramme triangulaire eau-acétone-chloroforme



Courbe d'équilibre



LICENCE PROFESSIONNELLE **23 juin 2016**
"BPL & BPF"

EXAMEN OPTION ASSURANCE QUALITE EN PRODUCTION

2 heures Tous documents autorisés

Vous remettrez à la fin le fichier EXCEL et le fichier MINITAB correspondant à votre travail.

PARTIE A TENEUR EN SOUFRE DE FEUILLES DE FRENES

Un organisme international effectue des tests interlaboratoires sur la teneur en soufre des feuilles de frênes en Belgique.

laboratoire	Essais (mg/g)			
1	2,43	2,43	2,42	2,43
2	2,49	2,42	2,53	2,45
3	2,55	2,57	2,53	2,55
4	2,55	2,52	2,58	2,57
5	2,57	2,58	2,58	2,57
6	2,59	2,63	2,6	2,67
7	2,66	2,65	2,63	2,62
8	2,6	2,68	2,67	2,67
9	2,72	2,63	2,7	2,61
10	2,75	2,63	2,7	2,68
11	2,67	2,71	2,64	2,75
12	2,67	2,69	2,71	2,72
13	2,73	2,76	2,73	2,74
14	2,73	2,77	2,76	2,75
15	2,75	2,73	2,78	2,77
16	2,76	2,8	2,84	2,78
17	2,8	2,81	2,79	2,79
18	2,8	2,8	2,8	2,8

Les résultats utilisés proviennent de "7th Needle/Leaf Interlaboratory - Comparison Test 2004/2005". Ils ont été réalisés par "Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft – Forest Foliar Co-ordinating Centre" A-1131 Wien.

1/ Indiquer à l'aide des tests sur les valeurs aberrantes si certains laboratoires sont à exclure pour l'étude interlaboratoire.

2/ Déterminer les limites de répétabilité et de reproductibilité.

3/ Un technicien du laboratoire 14 a effectué ce type de mesure sur des feuilles d'autres types d'arbres. Après deux analyses dans un intervalle d'une heure, Il obtient les deux mesures suivantes sur la même feuille en mg/g : 3,25 3,41

Que pensez-vous de la qualité de ces mesures ?

PARTIE B UTILISATION D'UNE DISTRIBUTION DE TEMPS DE SEJOUR

Un traceur est injecté au temps zéro dans l'alimentation d'un réacteur tubulaire. Le tableau ci-après donné l'évolution en fonction du temps de la concentration en $mol.L^{-1}$ du traceur à la sortie du réacteur. Le but de l'étude est de rechercher si ce réacteur peut-être modélisé par une cascade de réacteurs agités continus idéaux.

temps (s)	concentration ($mol.L^{-1}$)
0	0,00
50	0,00
70	0,04
90	0,18
110	0,36
130	0,58
150	0,41
170	0,26
190	0,18
210	0,10
230	0,06
250	0,00
270	0,00

1/ Tracer la courbe d'évolution de la concentration du traceur.

2/ Déterminer la fonction de la distribution de temps de séjour E(t) expérimentale.

3/ Déterminer ensuite le temps de séjour moyen puis la variance de la distribution.

4/ En déduire le nombre J de la cascade de réacteurs agités idéaux.

5/ Déterminer la fonction de la distribution de temps de séjour E(t) de cette cascade de J réacteurs idéaux. Tracer la courbe obtenue.

6/ Examiner la qualité de la modélisation en calculant le coefficient r.

PARTIE C PRODUCTION DE CHARBON ACTIF À PARTIR DE FIBRES DE PALMIERS À HUILE

Les résultats sont tirés et adaptés de : "Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology", *B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad. Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 324-332.*

Les industries du cuir, les industries textiles et les industries papetières rejettent dans l'environnement des quantités de colorant non négligeables ce qui entraîne des conséquences graves pour l'environnement et la santé publique. D'un autre côté, l'utilisation industrielle du palmier à huile génère un excédent important de fibres qu'il serait intéressant de transformer en charbon actif susceptible d'être utilisé pour ses propriétés adsorbantes.

Un double objectif pourrait être atteint : recycler des déchets industriels et participer au traitement des eaux industrielles en permettant l'adsorption des colorants. On choisit le bleu de méthylène (BM) comme colorant test.

Une étude par plan d'expériences est donc conçue pour optimiser les conditions de production du charbon actif : le but est à la fois d'obtenir un haut rendement de fabrication mais également d'atteindre le taux d'adsorption en colorant le plus élevé possible.

Deux critères sont donc testés : le rendement (%) de fabrication en charbon actif et le taux d'adsorption en BM (mg de BM / g de charbon actif).

Trois facteurs sont sélectionnés :

- Température du processus d'activation (A)
- Durée du processus d'activation (B)
- Rapport d'imprégnation en potasse (C)

Ce dernier facteur est le rapport entre la masse de potasse solide et la masse de carbone avant imprégnation

Le procédé de fabrication est envisagé avec les niveaux suivants de facteur.

facteur	**variable**	**Niveau -1**	**Niveau +1**	**unit**
A	Température	750	900	°C
B	Durée	1	3	h
C	Rapport d'imprégnation	1,0	3,9	

Pour obtenir une optimisation des conditions de fabrication, il est décidé de concevoir un plan composite centré. La valeur de α choisie est prise égale à 1,68.

Le tableau suivant indique l'ensemble des résultats avec les facteurs exprimés en unités codées.

essai	A	B	C	Rendement (%)	Taux d'adsorption (mg BM / g)
1	-1	-1	-1	**21,3**	**22,6**
2	1	-1	-1	**17,1**	**132,0**
3	-1	1	-1	**20,4**	**24,7**
4	1	1	-1	**8,5**	**210,0**
5	-1	-1	1	**15,4**	**195,3**
6	1	-1	1	**15,0**	**213,6**
7	-1	1	1	**15,2**	**180,4**
8	1	1	1	**7,3**	**213,8**
9	-1,68	0	0	**20,7**	**12,9**
10	+1,68	0	0	**13,4**	**213,8**
11	0	-1,68	0	**21,4**	**130,7**
12	0	+1,68	0	**15,8**	**204,6**
13	0	0	-1,68	**22,5**	**0,1**
14	0	0	+1,68	**15,4**	**204,6**
15	0	0	0	**17,6**	**132,1**
16	0	0	0	**16,5**	**202,4**
17	0	0	0	**16,8**	**202,5**
18	0	0	0	**17,0**	**144,6**
19	0	0	0	**16,6**	**201,8**
20	0	0	0	**16,9**	**202,7**

1/ Déterminer les conditions expérimentales pour l'essai 9.

2/ Réaliser une analyse par régression multilinéaire pour les deux réponses.

3/ Suggérer, en justifiant, les termes d'un modèle simplifié pour les deux réponses.

4/ On decide maintenant de choisir le meilleur modèle.

4-a/ Réaliser alors une nouvelle analyse par régression multilinéaire pour les deux réponses.

4-b/ Réaliser un graphique des résidus.

4-c/ Choisir un modèle pour chacune des réponses en indiquant votre raisonnement.

5/ On souhaite maintenant optimiser les conditions permettant de satisfaire les objectifs.

5-a/ Optimiser les conditions pour le rendement.

5-b/ Optimiser les conditions pour le taux d'adsorption.

5-c/ Que peut-on conclure ?