

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Application de la chromatographie en phase
gazeuse pour l'étude de l'adsorption de quelques
hydrocarbures sur la bentonite algérienne

PROPOSÉ PAR :
M^r R. GRZYWNA

ÉTUDIÉ PAR :
M^r M. A. KESSOUM

DIRIGÉ PAR :
M^r R. GRZYWNA

PROMOTION: JUIN 1986

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Application de la chromatographie en phase
gazeuse pour l'étude de l'adsorption de quelques
hydrocarbures sur la bentonite algérienne

PROPOSÉ PAR :
M^r R. GRZYWNA

ÉTUDIÉ PAR :
M^r M. A. KESSOUM

DIRIGÉ PAR :
M^r R. GRZYWNA

PROMOTION: JUIN 1986

-oOo- MEMBRES DE JURY -oOo-

Président :

M. R. BELABBES

Professeur à l'E.N.P.A

Examineurs :

M^{elle} N. ABSI

Maitre assisrante à l'E.N.P.A

M. R. BENAZOUZ

Maitre assistant à l' E.N.P.A

M. A. TYCKOWSKI

Maitre de Conférences à l'E.N.P.A

M. R. GRYZNA

Maitre de Conférences à l'E.N.P.A

REMERCIEMENTS:



Je pris monsieur le professeur R. BELABBES d'agréer mes sincères remerciements pour avoir accept er d'assurer la présidence de ce jury.

Je remercie également tous les membres du jury qui m'ont honor es par leur présence.

Ce travail s'est effectu e sous la conduite de Monsieur GRYZNA qu'il trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour l'aide qui m'a prodigu e.

Je tiens   remercier enfin tous ce qui ont particip es   l'élaboration de ce polycop e, de près ou de loin en particulier Monsieur BOUHRAOUA et Monsieur F. MERRAH.

PLAN

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction .

A/ ETUDE THEORIQUE .

I. Généralités .

I.1. Définition de l'absorption .

I.2. Paramètres thermodynamiques de surface .

I.3. Etats des couches adsorbées .

I.3.1. Encombrement moléculaire .

I.3.2. Orientation des molécules .

II. Isothermes d'absorption .

II.1. Equations des isothermes d'absorption .

II.2. Classification des isothermes d'absorption .

II.3. Interprétation des isothermes d'absorption .

III. Etude caractéristique des adsorbants .

III.1. Interactions moléculaires non spécifiques et spécifiques .

III.2. Classification des molécules et des adsorbants suivant
le caractère des interactions moléculaires .

III.3. Rôle de la structure géométrique des adsorbants .

III.3.1. Relation entre l'efficacité d'une colonne et
la structure géométrique de l'adsorbant .

III.3.2. Classification des adsorbants d'après leur
structure géométrique .

III.3.3. Modification géométrique des adsorbants .

III.3.4. Structure des pores de l'adsorbant et Elargisse-
ment des pics .

B/ TECHNIQUE DE MESURE ET APPAREILLAGE .

I. Chromatographie "phase gazeuse" . Application à l'étude de l'absorption.

I.1. Principe .

I.2. Domaines d'application de la chromatographie "phase gazeuse"
en chimie physique .

I.3. Calcul de l'isotherme de l'équilibre d'absorption à partir
d'un chromatogramme d'équilibre (méthode de GLUECKAUF).

I.4. Détermination par chromatographie en phase gazeuse des
enthalpies d'absorptions .

I.4.1. Cas des pics étroits .

I.4.2. Cas des pics non symétriques .

II. Détails de l'appareillage et de la manipulation .

II.1. Appareillage .

II.1.1. Colonne .

II.1.2. Détecteur .

II.1.3. Manipulation .

C/ INTERPRETATION .

I. Résultats expérimentaux .

I.1. Isothermes .

I.2. Chaleur d'absorption .

II. Exploitation des résultats .

II.1. Limite de l'interprétation des résultats .

II.2. Sens général de variation des fonctions thermodynamiques .

III. DISCUSSION DES RESULTATS .

III.1. Evolution des isothermes .

III.1.1. Influence de la température .

III.1.1.1. Observation .

III.1.1.2. Etude thermodynamique .

III.1.2. Influence de la nature du soluté .

III.1.3. Relation entre la partie diffuse d'un pic et la forme de l'isotherme .

III.1.3.1. Comparaison avec les résultats pratiques .

III.2. Evolution de l'enthalpie différentielle d'absorption .

III.2.1. Influence du taux de recouvrement .

III.2.2. Influence du soluté .

CONCLUSION .

ANNEXE . CARACTERISTIQUES DES PRODUITS .

I. Bentonite .

I.1. Composition chimique .

I.2. Structure cristallographique .

I.3. Propriétés physiques .

I.4. Propriétés chimiques .

I.5. Caractéristique de la bentonite employée .

I.5.1. Thermogravimétrie .

I.5.1. Porosité .

I.5.2. Texture des grains .

II. Hydrocarbure .

LISTE DES SYMBOLES UTILISES

Nous ne donnerons que la valeur générale de chaque symbole , leur signification sera donné au moment de leur emploi .

- V_o : volume de retention .
- P : pression partielle .
- W : débit volumique .
- S_{pic} : surface .
- S_{ads} : surface .
- R : constante de gaz parfaits .
- T : température .
- Q_a : enthalpie différentielle d'absorption .
- V : volume de phase gazeuse .
- V_a : volume de la couche absorbée .
- C : concentration de l'absorbat dans la phase gazeuse .
- C_a : concentration de l'absorbat dans la couche absorbée .
- L : longueur .
- u_o : vitesse linéaire du gaz vecteur .
- t : temps .
- x : distance .
- m : masse de l'absorbant .
- a : quantité absorbée .
- h : hauteur .
- K : coefficient constant pour un absorbat donné .
- n_a : nombre de mole .
- q : vitesse du déroulement de papier .
- s : surface spécifique .
- d_i : diamètre .



INTRODUCTION

Pour l'étude de l'absorption, il existe deux grands types de méthodes de mesure des quantités absorbées : une première méthode que l'on appelle " statique " et la seconde dite " dynamique " .

La méthode " statique " consiste à mélanger intimement un solide sec, avec un soluté . La répartition du soluté entre la surface du solide et la phase liquide est connue par dosage de la solution surnageante . Cela nécessite une méthode de dosage pour chaque type de composé étudié . Cette méthode devient imprécise lorsque la différence de concentration du soluté avant et après absorption est faible ou lorsque l'étude porte des solutions diluées (*) .

(*) Il est actuellement fait de plus en plus appel dans cette méthode aux éléments marqués . Lorsque cela est possible un des composés qui sera absorbé est marqué avec un isotope émettant une radiation β douce, par exemple ^3H , ^{14}C , ^{35}S ou ^{45}Ca . Le dosage s'effectue en mesurant l'intensité de la radiation émise par unité de volume de solution avant et après absorption, d'où un étalonnage préalable et une étude statique du nombre de coups par unité de volume pour chaque solution .

La méthode dynamique consiste à utiliser la chromatographie soit gaz-solide , soit gaz-liquide (*) où même frontale (**) .

L'absorption s'effectue à mesure que la solution ou soluté traverse un lit de solide ou un solide sous forme de poudre . Un détecteur est nécessaire pour déterminer l'instant où la solution et soluté ou le soluté en phase gazeuse et le soluté en phase absorbé sont en équilibre .

Pour notre étude nous avons employé la chromatographie en phase gazeuse qui porte l'avantage de permettre de mesurer l'absorption dans un large intervalle de température ce qui est très important lorsqu'on étudie l'absorption de corps ayant une faible pression de vapeur à la température ordinaire ainsi que lorsqu'on étudie l'absorption sur des catalyseurs .

A la différence de ce qui se passe pour les mesures statiques , les mesures chromatographiques sont faites dans ce cas dans des conditions très voisines de celles où ont lieu les phénomènes réels d'absorption sur les catalyseurs, c'est à dire de l'absorption à des températures élevées dans des conditions dynamiques et à partir de mélanges de substances .

(*) Dans la chromatographie " gaz-liquide " , le matériau solide du granulé-remplissage ne sert en fait que de support à la phase liquide stationnaire qui l'imprègne . Ce qui veut dire que le processus chromatographique dans ce cas est fondé sur le phénomène de solubilité .

(**) La méthode d'analyse frontale consiste à remplacer le gaz vecteur par un mélange soluté-gaz vecteur à concentration constante C_0 en soluté . Parmi les nombreuses applications de cette méthode signalons la mise en évidence possible d'absorption irréversibles se superposant à l'absorption réversible .

Le but de notre étude a été de déterminer à l'interface bentonite / vapeur d'hydrocarbure (hexane , heptane , octane , benzène , ou toluène) les isothermes d'équilibres d'absorptions et les enthalpies différentielles d'absorptions en utilisant la chromatographie en phase gazeuse .

Avant de décrire la méthode expérimentale utilisée et de présenter les résultats qui en découlent nous abordons tous d'abord l'étude théorique de l'absorption .

A : - PARTIE THEORIQUE -

L'étude théorique de l'adsorption sera abordée par quelques généralités où seront rappelées successivement :

- la définition de l'adsorption
- les Paramètres thermodynamiques de surface que l'adsorption peut modifier de manière sensible
- les résultats concernant l'état des couches adsorbées déduits d'études faites par différents auteurs
- quelques théories établissant les équations des isothermes d'adsorption.

Puis les différentes classifications des adsorbants suivant le caractère des interactions moléculaires seront envisagées. Et enfin une sorte de généralité reliant l'efficacité d'une colonne et la structure géométrique de l'adsorbant dans le cas de chromatographie d'adsorption.

I - GENERALITES

I - 1 Définition de l'adsorption

On appelle adsorption la fixation de molécules d'un composé à une interface solide-gaz, liquide-gaz, liquide-solide, liquide-liquide. On peut d'une manière plus générale la définir comme, l'augmentation de la population de certaines molécules dans l'une des deux phases en présence, le phénomène d'adsorption peut avoir lieu à toutes, s'il existe dans l'une des deux phases, des molécules ou atomes mobiles selon les types de liaisons mises en jeu au cours du phénomène, on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui correspondent généralement à des énergies différentes, l'adsorption physique est spontanée et ne nécessite pas d'énergie d'activation, l'énergie mise en jeu est de l'ordre de $40 \text{ kJ} / \text{mole}$, l'adsorption chimique nécessite une énergie d'activation, par conséquent, est gouvernée par une cinétique lente et met en jeu une énergie de l'ordre

de 400 kj/ mole. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est en fait pas nette, et ce n'est qu'après analyse du phénomène que l'on peut la faire. Sur la " fig.I " est représentée une courbe donnant les variations d'énergie potentielle caractérisant une adsorption chimique précédée d'une adsorption physique. L'énergie est fonction de la distance à la paroi dans le cas où l'adsorption s'effectue sur un solide.

Pour parvenir à l'adsorption chimique il faut franchir une barrière de potentiel correspondant à l'énergie d'activation.

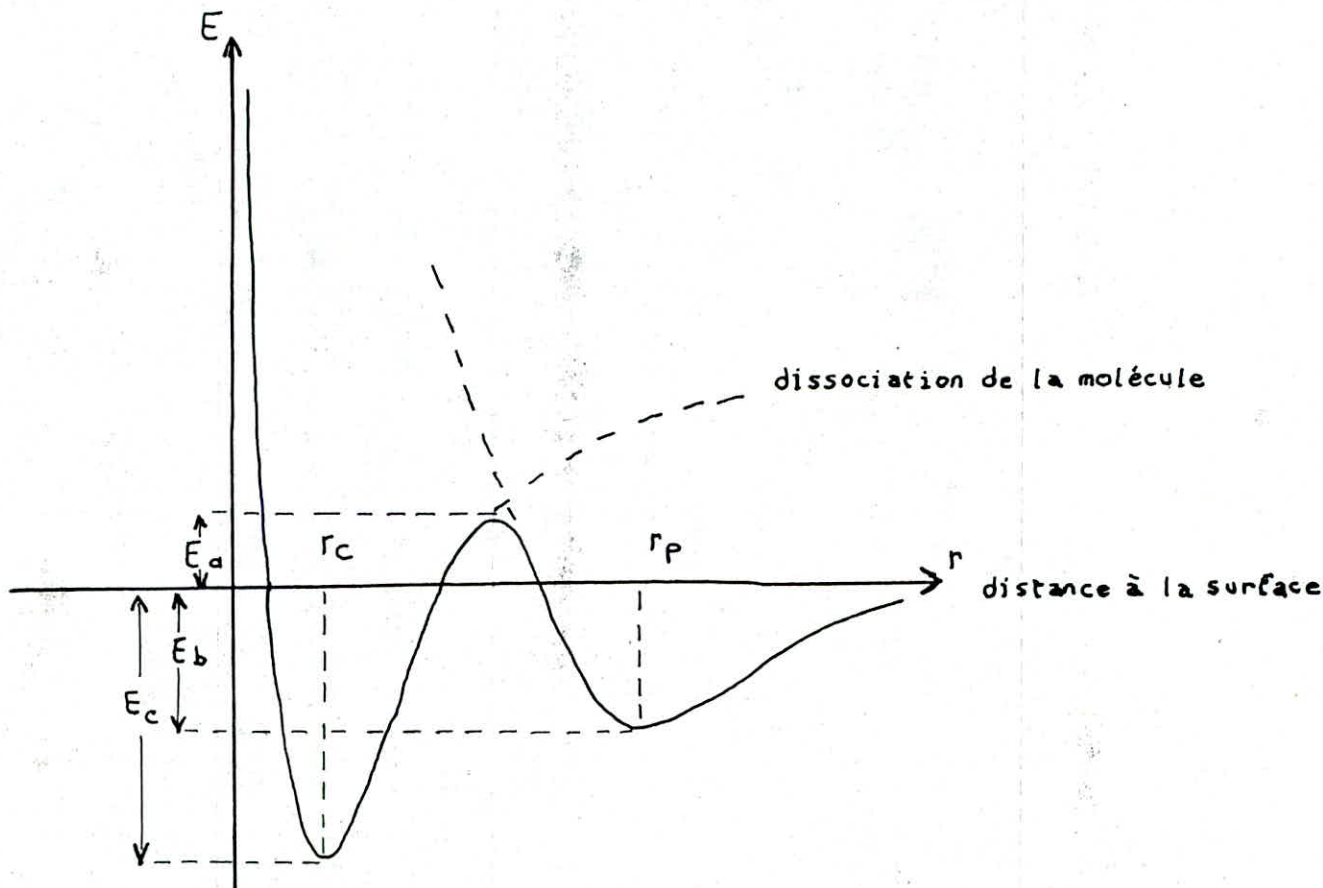
II - 2 Paramètres thermodynamiques de surface.

Une molécule (ou un atome) d'une interface est soumise à un ensemble de forces dont la résultante n'est pas nulle, contrairement à une molécule d'une phase intérieure.

Il en résulte par conséquent une "énergie de surface", pour tous les types d'interface.

Quant l'air d'une surface varie d'une manière réversible (toute chose égale par ailleurs ; température, pression) il y a échange de travail et de chaleur avec le milieu extérieur.

L'ensemble de l'énergie échangée (travail et chaleur) par unité de surface constitue ce que l'on appelle l'énergie totale de surface. Le travail par unité de surface que l'on peut recueillir par une diminution réversible de surface constitue l'enthalpie libre de surface et correspond aussi à la tension superficielle ou à la tension interfaciale (σ) pour les interfaces liquide-Gaz ou liquide-liquide la quantité de chaleur échangée à température constante pour une variation réversible d'une unité de surface correspond à la variation d'entropie de surface.



E_a : énergie d'activation de l'adsorption chimique

E_b : énergie d'adsorption physique

E_c : énergie d'adsorption chimique

r_c et r_p : sont les distances d'équilibre pour chaque étape

Diagramme d'énergie potentielle d'une molécule adsorbée

Fig - 1-

I - 3 Etat des couches adsorbées.

I-3-1- Encombrement moléculaire

La structure des couches adsorbées et l'état des molécules à l'interface constituent sûrement le problème le plus discuté en ce qui concerne l'adsorption en phase liquide.

Une des principales applications de l'adsorption aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse est la mesure de la surface spécifique des solides qui est depuis que les chimistes et physiciens ont pressenti l'importance des propriétés de surface se sont efforcés à déterminer sa valeur absolue.

L'air qu'occupe une molécule est donc une importance capitale. De nombreuses techniques furent proposées allant de l'examen microscopique à l'adsorption de colorant, de solutions radioactives, chromatographique, etc... mais très rapidement, il s'avéra que l'adsorption physique à basse température de gaz relativement inertes tels que l'azote, l'argon, le krypton, présentait des possibilités intéressantes dues essentiellement aux faibles spécificités adsorbant-adsorbé et à la précision qu'il est possible d'atteindre par des moyens simples dans la mesure volumétrique de l'adsorption. Il faut cependant souligner que l'évaluation des surfaces à partir des isothermes d'adsorption n'échappe pas à la règle générale qui vaut pour toute méthode de mesure à savoir que les résultats sont fonctions de l'étalon adopté. En adsorption physique l'étalon est limité par les dimensions de la molécule adsorbée et la surface mesurée est en réalité celle qui est accessible aux molécules utilisées. En d'autres termes dans un solide poreux, la surface des pores dont le diamètre est inférieur au diamètre moléculaire échappe à la mesure. Harkins et Jura ont montré que l'aire occupée par une molécule d'azote variait avec la nature du solide $0,136 \text{ nm}^2$ à $0,169 \text{ nm}^2$.

I-3-2- Orientation des molécules

Lorsque l'adsorption est chimique et irréversible, le groupe fonctionnel de la molécule se trouve à la surface du solide. Si l'espacement entre les sites d'adsorption sur la surface et la taille des molécules sont tels que la monocouche est compacte, l'aire des molécules adsorbées peut être calculée.

Ainsi l'aire des molécules des mono-acides carboxyliques à l'interface solide-liquide a pu être calculée. Elle varie de 0,205 nm à 0,251 nm. Les acides prendraient donc une orientation perpendiculaire à la surface.

Lorsque l'adsorption est de nature physique et s'effectue sur un solide polaire (Al_2O_3 , TiO_2 , MgO_2) les groupes polaires des molécules adsorbées se trouvent certainement à la surface du solide. Ainsi une étude de l'adsorption de l'acide stéarique sur alumine a montré que l'acide stéarique (*) prenait une orientation perpendiculaire à la surface.

Lorsque la surface est apolaire il a été montré que l'acide stéarique prenait une orientation parallèle à la surface et lorsque le solvant était apolaire l'acide était adsorbé sous forme dimérisée.

II - ISOTHERME D'ADSORPTION

II.1 Equations des isothermes d'adsorption

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption relient par une température donnée le nombre de molécules d'un composé situées dans la région de l'interface en fonction d'une grandeur caractéristique de leur population dans la phase en regard de l'interface.

(*) $CH_3 (CH_2)_{16} CO_2 H$.

II-2- Classification Des Isothermes

L'examen de divers résultats publiés par divers chercheurs a permis à BRUNAUER, DEMING et TELLER (1940) de constater qu'aux températures inférieures à la température critique du gaz adsorbé les isothermes sont répertoriées en cinq formes (fig. 2)

II-3- Interprétation Des Isothermes

* L'isotherme du type I représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux où à " microporés " de diamètre inférieur à 25 Å° .

* L'isotherme du type II assez fréquenté s'obtient quand les couches polymoléculaires apparaissent après le recouvrement total de la surface par une couche monomoléculaire.

* L'isotherme du type III peu fréquente indique la formation de couches polymoléculaire, dès le début de l'adsorption: ce comportement suggère que la surface de solide soit hétérogène

* Les isothermes IV (fréquente) et V (rare) s'obtiennent quand la surface du solide est formé de parc ou se produit une condensation capillaire du gaz.

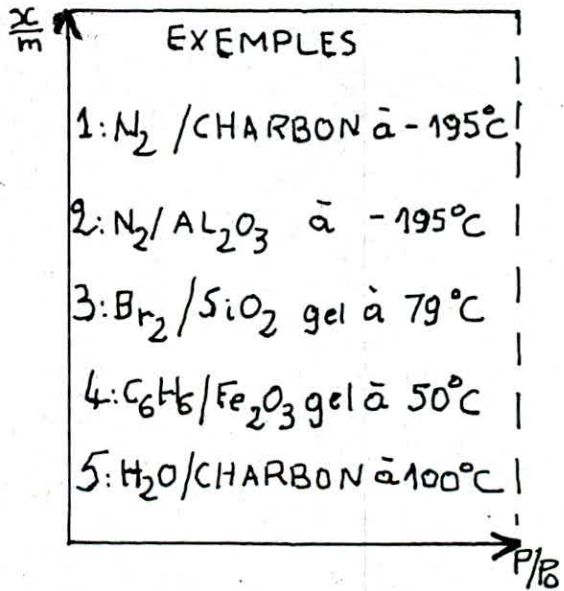
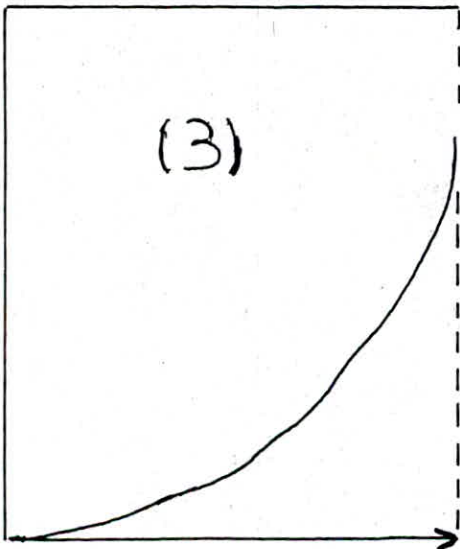
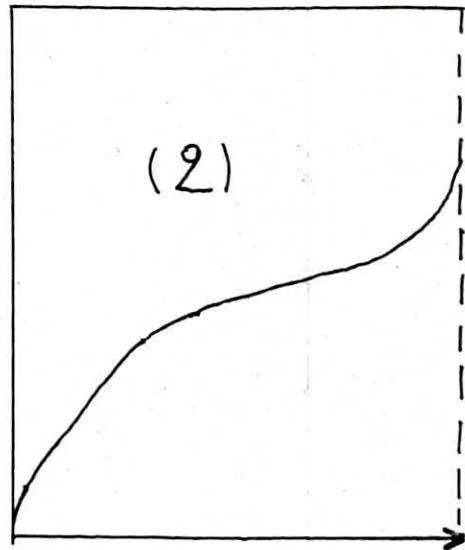
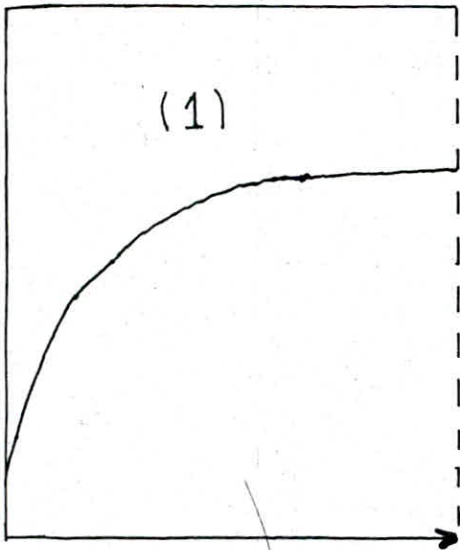
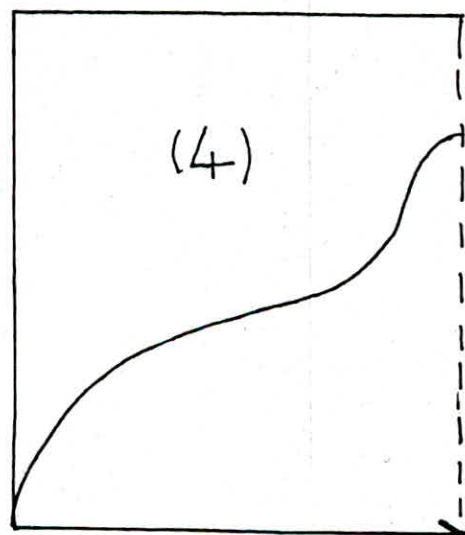
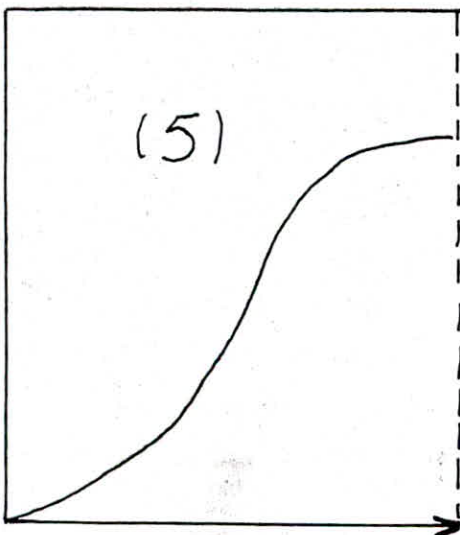


Fig-e.



III. ETUDE CARACTERISTIQUE DES ADSORBANTS

III-1- Interactions moléculaires non spécifiques et spécifiques

Dans une solution toutes les molécules sont mobiles et les molécules d'un composé donné sont entourées de tous côtés par d'autres molécules; dans le cas de l'adsorption sur une surface suffisamment plane d'un solide, les molécules interagissent surtout avec les centres de forces les plus proches de ce solide .

L'interaction non spécifique est universelle, elle se produit entre n'importe quels partenaires. C'est essentiellement une interaction de dispersion qui est liée à la concordance du déplacement des électrons dans les partenaires interagissants.

L'interaction spécifique est provoquée par les particularités de la répartition locale de la densité électronique à la périphérie des molécules interagissant. Ces particularités sont fonction des concentrations locales de la charge négative et de la charge positive à la périphérie des liaisons ou des groupes d'atomes des partenaires interagissant spécifiquement.

III-2- Classification Des molécules et des adsorbants suivant le caractère des interactions moléculaires.

Kiselev (*) a proposé en 1963 - 1965 une classification des interactions moléculaires non chimiques (pas de naissance d'une liaison chimique). En raison des différences du caractère de la répartition de la densité électronique autour des atomes il est bon de subdiviser les molécules en quatre catégories.

Kiselev (*) :

Groupe A : Molécules ayant des couches électroniques de symétrie sphérique ou des liaisons σ (gaz rare, hydrocarbure saturé), ces molécules peuvent interagir avec n'importe quelles autres molécules d'une façon non spécifique.

Groupe B : Molécules ayant une densité électronique concentrée locale autour de liaisons particulières, composés ayant des liaisons π (N_2 , Hydrocarbure non saturés et aromatiques) et composés ayant un doublet électronique non engagé dans une liaison (cétone, éthers ...)

La présence d'une densité électronique concentrée localement sur des liaisons isolées ou sur certains atomes de telles molécules rend possible l'apparition, en plus de l'interaction non spécifique universelle, d'une interaction spécifique venant s'y ajouter.

Groupe C : Molécules ayant une charge positive concentrée localement sur un ou sur des atomes de petites dimensions, au cas où l'excédent de densité électronique correspondant est dispersé sur les atomes voisins de la molécule (composés organo-métalliques). De telles molécules donnent des interactions non spécifiques avec les molécules du groupe A.

Groupe D : Molécules ayant des groupes fonctionnels dans lesquels sont concentrées localement, sur des groupes d'atomes voisins, aussi bien une densité électronique qu'une charge positive (molécules ayant des groupes OH et NH).

Nous étudierons maintenant les interactions des molécules de ces quatre groupes avec les différents adsorbants en plusieurs types principaux suivant les différents caractères de la répartition de la charge sur leur surface.

Type I : Adsorbant ne contenant pas d'ions ou de groupes actifs (noirs de carbone, surface comprenant seulement des groupes saturés), ils ont une action non spécifique sur les molécules des quatre groupes étudiés ci-dessus.

Type II : Adsorbants spécifiques portant sur leur surface des charges positives concentrées localement (hydroxydes acides, cations interchangeables de petit rayon, silice).

Type III : Adsorbants spécifiques portant sur leur surfaces des liaisons ou des groupes d'atomes autour desquels est concentrée une densité électronique (éthers, nitrites, etc ...).
Il est facile d'obtenir des surfaces adsorbantes de ce type en déposant sur la surface d'un adsorbant non spécifique des couches monomoléculaires denses de molécules ou de macromolécules du groupe B, ou en greffant des groupes fonctionnels correspondants; par exemple CN, par modification chimique de la surface des adsorbants.

III-3 Rôle de la structure géométrique des adsorbants.

III-3-1- Relation générale entre l'efficacité d'une colonne et la structure géométrique de l'adsorbant.

Le choix de la structure géométrique grossière d'un adsorbant, c'est à dire la valeur des surfaces spécifiques et des porosités pour une composition chimique donnée des surfaces, dépend de la nature du mélange à analyser.

La durée moyenne de séjour des molécules de gaz et d'hydrocarbures légers en phase adsorbée aux températures usuelles est faible, il faut donc mettre

dans la colonne un adsorbant ayant une surface assez grande. D'autre part, pour les gaz (y compris les hydrocarbures légers) une température ambiante est suffisamment élevée pour que ni l'hétérogénéité de la surface des adsorbants de grande surface spécifique ni la lenteur des échanges dans les micropores ne provoquent de traînées importantes des pics sur les chromatogrammes.

III-3-2- Classification des adsorbants d'après leur structure géométrique.

Kiselev a donné en 1948 une classification des adsorbants non poreux et des adsorbants poreux homogènes et hétérogènes d'après leur structure géométrique et d'après leur porosité.

Il a divisé les adsorbants en quatre types :

Type I: Adsorbant non poreux : le groupe comprend les adsorbants non poreux, mono et polycristallins comme le chlorure de sodium les noirs de carbures graphitisés.

Pour les adsorbants non poreux dont les surfaces ont des compositions chimique semblables les propriétés d'adsorption rapportées à l'unité de surface ne dépendent pratiquement pas de la valeur de la surface spécifique, cela concerne aussi les valeurs du volume de rétention V_s .

Type II : Adsorbants ayant de grands pores homogènes : ce groupe comprend les xérogels à grands pores, les verres microporeux et les poudres constituées de particules non poreuses de dimensions supérieures à 100 \AA et de surface spécifique inférieur à $300 - 400 \text{ m}^2 / \text{g}$. Ces adsorbants sont caractérisés par une hystérésis nette due à la condensation capillaire.

Type III : Adsorbants ayant des pores fins et homogènes : ce sont des xérogels amorphes, de nombreux charbons actifs ainsi que les cristaux poreux comme les Zéolithes A et X.

Si certaines molécules d'adsorbat ne peuvent pas pénétrer dans les orifices des pores d'un cristal poreux, celui-ci se comporte par rapport à elles comme un adsorbant non poreux.

Type IV : Adsorbant ayant des pores hétérogènes : ce sont les xérogels à pores non homogènes tels que les silicogels. Comme ils ont ordinairement beaucoup de pores fins très adsorbants, il ne trouve pas d'application aussi étendue en chromatographie en phase gazeuse que les autres types d'adsorbants.

III-3-3- Modification Géométrique des Adsorbants.

Si l'on chauffe un silicagel ordinaire à des températures assez élevées (700° à 950° c suivant les dimensions de leurs pores), le réseau du silicogel s'agglomère, ce qui diminue fortement le volume de ses pores sous l'action de la vapeur d'eau à des températures élevées (700- 800° C) le volume des pores du silicagel varie peu au début mais la surface spécifique diminue beaucoup. Ceci est la conséquence de la disparition des petites particules de silice et d'une forte augmentation du volume des grosses particules.

Pour d'autre adsorbant comme la montmorillonite une élévation de température d'activation permet non seulement une deshydratation, mais aussi un début de destruction des impuretés telles que les carbonates de calcium (vers 900° C) qui pourront alors se décomposer en chaux et gaz carbonique. A l'issue de cette décomposition on a une transformation des pores ainsi qu'une fusion et contraction des particules des matériaux, ce qui provoque une variation de la surface spécifique et par conséquent la capacité d'adsorption.

III-3-4- Structure des Pores de l'Adsorbant et l'Élargissement de pics

La capacité de séparation d'une colonne est fonction tant de selectivité de l'adsorbant que de l'élargissement des (bandes chromatographiques lorsqu'elles se déplacent)

bandes chromatographiques lorsqu'elles se déplacent dans la couche d'adsorbant. La diffusion des bandes est le principal facteur empêchant une séparation nette. Lorsque les autres conditions sont identiques, la colonne la plus efficace est celle dans laquelle les bandes chromatographiques sont les moins élargies.

L'élargissement des pics peut être provoqué par une série de phénomènes thermodynamiques, cinétiques et phénomènes de diffusion.

Les Principaux Phénomènes sont :

1°) Elargissement dû à la non-linéarité de l'isotherme d'équilibre d'adsorption (écart de l'isotherme de partage par rapport à la loi de Henry) qui provoque l'altération de la forme des pics : raidissement du front et allongement de la queue ou inversement puisque dans le cas d'un isotherme non linéaire d'adsorption, diverses concentrations d'adsorbat se déplacent dans la colonne d'adsorbant à des vitesses différentes.

2°) Elargissement dû à différents processus de diffusion (*) se produisant lorsque le soluté se déplace dans la colonne remplie d'adsorbant.

3°) Elargissement dû à la lenteur des processus d'adsorption et de désorption (à la lenteur de l'échange de masse à la surface de l'adsorbant).

4°) Elargissement dû au procédé d'introduction de l'échantillon.

Pour empêcher la première cause d'élargissement des pics, il faut prendre un adsorbant fournissant pour des composés donnés des isothermes d'adsorption les plus proches possibles des isothermes linéaires : cela est possible à des températures assez élevées, sur des adsorbants non poreux ou micro-

Pour empêcher la première cause d'élargissement des pics, il faut prendre un adsorbant fournissant pour des composés donnés des isothermes d'adsorption les plus proches possibles des isothermes linéaires : cela est possible à des températures assez élevées, sur des adsorbants non poreux ou macroporeux homogènes soumis à des modifications thermique, chimique et géométrique. Pour les gaz légers et les hydrocarbures, les isothermes d'adsorption sur les adsorbants microporeux homogènes et sur les cristaux poreux ont un domaine linéaire aux faibles concentrations.

Si on sait à l'heure actuelle comment éliminer cette première cause d'élargissement des pics, on ne peut généralement pas empêcher tout à fait l'élargissement dû aux processus de diffusion dans la colonne. Dans le cas le plus favorable, on ne peut que les atténuer.

B/ TECHNIQUE DE MESURE ET APPAREILLAGE

I - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE - APPLICATION A L'ETUDE
DE L'ADSORPTION

I-1 Principe

Un gaz vecteur appelé phase mobile choisie suivant le type de détecteur (*) utilisé, parcourt un tube appelé colonne renfermant en général un granulé poreux appelé support. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers celle-ci.

Si la phase stationnaire a été choisie, les constituants du mélange appelés généralement (solutés), sont inégalement retenus par celle-ci dans la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé " retentions " il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous plus vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont en outre inégales. Ceci les conduit à sortir de la colonne des uns après les autres au sein de la phase mobile.

I-2 Domaines d'application de la chromatographie en phase gazeuse en Chimie Physique.

La chromatographie en phase gazeuse qui est surtout utilisée en analyse est de plus en plus employée à l'heure actuelle en chimie physique pour l'étude rapide de divers phénomènes se produisant dans les gaz, dans les solutions et la surface des solides; elle permet aussi de déterminer les constantes physicochimiques correspondantes.

(*) H_2 ou He avec catharomètre

N_2 ou He avec un F.I.D. (détecteur à ionisation de flamme)

N_2 ou ($Ar-CH_4$) avec un détecteur à capture d'électrons

La méthode utilisant la chromatographie en phase gazeuse pour déterminer des caractéristiques physico-chimiques diffère des méthodes statiques par sa rapidité et par la possibilité qu'elle offre d'employer un appareillage standard simple, n'exigeant pas le travail sous vide, et permettant souvent d'obtenir des mesures quasi précises ainsi que la possibilité de travailler dans un large domaine de température ce qui permet d'étudier de nombreux solvants et adsorbants. De plus, on peut mesurer par chromatographie en phase gazeuse les isothermes d'adsorption de produits agressifs (contenant en particulier du fluor, du soufre, etc ...). Ces mesures sont en effet difficiles dans les appareils destinés aux essais statistiques

I-3 Calcul de l'isotherme de l'équilibre d'adsorption à partir d'un chromatogramme " d'Equilibre ".

Wilson le premier a étudié en chromatographie liquide-solide comment relier d'une façon quantitative l'isotherme d'équilibre de distribution entre les phases stationnaire et mobile et le chromatogramme supposé obtenu dans les conditions d'équilibre.

Ces recherches ont été poursuivies par Weis et de Vault et surtout par Glueckauf qui a élaboré une méthode de calcul d'isotherme d'équilibre à partir du profil allongé de la courbe d'éluion. Cette méthode suppose réalisées les conditions de la chromatographie :

elle suppose que la diffusion est instantanée et que l'équilibre d'adsorption s'établit d'une façon instantanée dans la colonne.

Avec ce procédé Wicke, Cremer, James et Phillips ont les premiers déterminés des isothermes d'adsorption à partir de mesure faites par chromatographie en phase gazeuse. Gregg et Stock ont employé cette méthode pour calculer les isothermes d'adsorption de diverses vapeurs dans un large intervalle de pressions.

I-3-1 Méthode de Glueckauf :

Cette méthode est basée sur une hypothèse comme d'ailleurs " toute méthode " ; qui est que les expériences sont faites dans des conditions éliminant pratiquement les causes d'élargissement des pics par diffusion et par résistance aux transferts de masse. Pour atténuer l'influence de l'élargissement par diffusion Vespalec et Grubner " ont employé des colonnes courtes remplies d'un adsorbant en particules fines ce qui permet un fonctionnement de la colonne plus proche des conditions d'équilibre. C'est pourquoi l'asymétrie d'un pic ne peut être due qu'à l'écart entre l'isotherme d'adsorption et l'isotherme de Henry.

L'équation différentielle exprimant la conservation de masse de soluté dans une tranche élémentaire de la colonne exprime cette chromatographie d'équilibre non idéale " égalité entre la vitesse d'arrivée de l'adsorbant dans le gaz vecteur et la vitesse de sa répartition entre la phase gazeuse et la couche adsorbée à la surface de l'adsorbant " :

$$- u_0 v \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = v \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x + v_0 \left(\frac{\partial c_0}{\partial t} \right)_x \quad (I. 1)$$

où u_0 est la vitesse linéaire du gaz vecteur, v le volume de phase gazeuse contenue dans la colonne, v_0 le volume de la couche adsorbée, c la concentration de l'adsorbant dans la phase gazeuse, c_0 la concentration de l'adsorbant dans la couche adsorbée à la surface de l'adsorbant, t le temps écoulé à partir de l'introduction de l'échantillon et x la distance entre l'entrée de la colonne et la tranche élémentaire considérée. Cette équation peut être facilement transformée en :

$$u_0 v / \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_c = v + v_0 \left(\frac{\partial c_0}{\partial c} \right)_x \quad (I. 2)$$

où $\frac{\partial x}{\partial t} c$ est la vitesse linéaire u_c du déplacement dans la colonne de la concentration c ; $v_0 \left(\frac{\partial c_0}{\partial c} \right)_x$ dans les conditions de la chromatographie d'équilibre est la pente de l'isotherme

d'adsorption au point correspondant à la concentration c puisque dans ce cas $\left(\frac{\delta ca}{\delta c}\right)_x = \frac{\delta ca}{\delta c}$ et $v_{adc} = mda$ est la variation correspondante de la quantité adsorbée a (m est la masse d'adsorbant contenue dans la colonne).

De telle sorte qu'on déduit de l'équation (II.2) que :

$$\frac{da}{dc} = \frac{v_{u_0} - v_{uc}}{muc} = \frac{v}{m} \left(\frac{u_0}{uc} - 1 \right) = \frac{v}{m t_0} (t_c - t_0) = \frac{w}{m} (t_c - t_0) = \frac{vc}{m} \quad (I. 3)$$

w est le débit en volume du gaz vecteur non adsorbé : t_c et t_0 sont respectivement le temps de rétention de l'adsorbé à la concentration c dans la phase gazeuse et le temps de rétention du gaz vecteur; v_c (*) est le volume de rétention de l'adsorbé pour une concentration c (à la température de la colonne). D'où la quantité de composé adsorbée à l'équilibre pour une concentration c dans la phase gazeuse :

$$a = \frac{1}{m} \int_0^c v_c dc. \quad (I. 4)$$

L'équation (II.4) permet de déterminer le coefficient a pour différentes valeurs de la concentration c , c'est à dire de déterminer l'isotherme d'adsorption $a = \Phi(c)$. Pour pouvoir calculer l'isotherme, il faut introduire dans cette équation les valeurs du volume de rétention v_c et de la concentration c obtenues à partir du chromatogramme enregistré.

Pour le calcul de l'intégrale de l'équation (II.4), il faut exprimer la réponse du détecteur en unités de concentration pour déterminer la concentration de l'adsorbé dans la phase gazeuse à l'équilibre ce qui est nécessaire pour la construction de l'isotherme d'adsorbé $a = \Phi(c)$ ou $a = f(p)$ ou $p = cRT$ est la pression partielle de l'adsorbé dans la phase gazeuse. Puisque les déviations, h de la plume de l'enregistrement sont habituellement proportionnelles à c , on a :

$$c = kh \quad (I.5)$$

(*)

où k est un coefficient constant pour un adsorbat donné et pour un adsorbat donné et pour une sensibilité donnée du détecteur. k peut être déterminé à partir des chromatogrammes d'éluion en introduisant dans la colonne une quantité d'adsorbat, m_a .

A la sortie de la colonne m_a en effet :

$$m_a = \int_0^{\infty} c \, dv \quad (I.6)$$

où v est le volume du gaz passant à travers la colonne et où les limites d'intégration correspondent à l'introduction de l'échantillon et à son élution complète de la colonne.

Ainsi compte tenu de (I.5),

$$m_a = k \int_0^{\infty} h \, dv \quad (I.7)$$

D'habitude l'enregistrement ne porte pas d'échelle de volume v mais une échelle de longueur portée sur la bande de papier de l'enregistreur, z , dans le sens de son déplacement; la vitesse du déroulement de cette bande est :

$$q = \frac{dz}{dt} \quad (I.8)$$

Puisque le débit du GAZ vecteur dans le détecteur est :

$$w = \frac{dv}{dt} \quad (I.9)$$

on déduit des expressions (I.8) et (I.9) que :

$$dv = \frac{w}{q} \cdot dz \quad (I.10)$$

En portant cette expression dans l'équation (I.7), nous obtenons :

$$m_a = k \frac{w}{q} \int_0^{\infty} h \, dz = k \frac{w}{q} \text{Spic} \quad (I.11)$$

où la surface

$$\text{Spic} = \int_0^{\infty} h \, dz \quad (I.12)$$

Spic représente la surface du pic située sous toute la courbe de sortie du chromatogramme d'éluion de l'adsorbat. Ainsi la constante d'étalonnage du détecteur est :

$$k = \frac{na \cdot q}{Spic \cdot w} \quad (I. 13)$$

En introduisant ensuite dans la formule (I.4), les expressions $dc = kdh$ et $vc = w (tc - to) = \frac{w}{q} (zh - zo)$ où $zn - zo$ est la distance sur le chromatogramme entre l'instant de l'éluion d'un composé non adsorbé et l'instant de l'éluion de la concentration c de l'adsorbat dans le gaz vecteur (c'est à dire l'instant où la déflesion de l'enregistreur atteint la valeur correspondante h), nous obtenons :

$$a = \frac{kw}{mq} \int_0^h (zh - zo) dh = \frac{kw}{mq} Sades \quad (I.14)$$

$$\text{où} \quad Sades = \int_0^h (zh - zo) dh \quad (I.15)$$

Sads est la surface mesurée sur l'enregistrement entre l'axe des h pour $z = zo$ et le flanc diffus du Pic de l'adsorbat.

on déduit des expressions (I.13) et (I.14) que :

$$a = \frac{na Sads}{m \cdot Spic} \quad (I. 16)$$

Il résulte des expressions (I.5) et (I. 13) que :

$$c = \frac{na \cdot qh}{Spic \cdot w} \quad (I. 17)$$

et sa pression partielle

$$p = \frac{na \cdot q \cdot h}{Spic \cdot w} \cdot R \cdot T \quad (I. 18)$$

I. 4 Détermination Par Chromatographie En Phase Gazeuse
Des Enthalpies D'Adsorption

Cas des pics étroits.

Greene et Pust ont montré les premiers que si on observe certaines précautions, il est facile de déterminer par chromatographie en phase gazeuse les enthalpies d'adsorption. Si on atteint pratiquement l'équilibre au cours de l'expérience chromatographique et si l'isotherme d'adsorption est linéaire au voisinage de l'origine (cas de la chromatographie d'équilibre dite idéale), sa pente exprime la constante de Henry.

$$\frac{dc_a}{dc} = k \quad (I. 19)$$

où c est la concentration du soluté dans la phase gazeuse et c_a est sa concentration en phase adsorbée.

On déduit dans ce cas de l'équation (I. 3) que v_c (ou v_r) ne dépend pas de la concentration (pic symétrique étroit) et que

$$k = v_r / m = V_m \quad (I. 20)$$

où V_m est le volume spécifique de rétention du gaz.

Pour calculer d'abord les constantes d'équilibre et ensuite l'enthalpie d'adsorption à partir de pics symétriques, il faut déterminer les volumes de rétention corrigés correspondant au maximums des pics symétriques étroits.

Les volumes de rétention corrigés, V_r , sont calculés à partir des chromatogrammes par la formule suivante :

$$V_R = \frac{t_R \cdot W_{mes}}{T_{mes} \cdot P} \cdot T \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i / P_o)^2 - 1}{(P_i / P_o)^3 - 1}$$

où t_R (*) est le temps de rétention corrigé; W_{mes} le débit du gaz vecteur dans le débitmètre; P_{mes} et T_{mes} ; sont la pression et la température dans le débitmètre T est la température

(*) t_R

de la colonne; p_i et p_o sont les pressions du gaz respectivement à l'entrée et la sortie de la colonne.

L'enthalpie isostérique d'adsorption dans le domaine de Henry est donnée par la formule suivante :

$$Q_s = R \frac{d \ln (V_m/T)}{d (1/T)} = R \frac{d \ln (V_R/T)}{d (1/T)} = R \frac{d \ln (V_s/T)}{d (1/T)} \quad (I.21)$$

Dans le cas de pics symétriques étroits, on peut donc facilement obtenir l'enthalpie isostérique d'adsorption, Q_s en déterminant V_s (ou V_m ou V_R) à différentes températures, T puisque s la surface spécifique ne dépend en général pratiquement pas de T ($V_s = V_m / s$).

Cas des pics non symétriques.

Dans ce cas la forme d'un pic dépend de la forme de l'isotherme d'adsorption (voir Fig. 3) c'est pourquoi la détermination des enthalpies d'adsorption d'après la position du maximum de tels pics à diverses températures même pour des échantillons de masses semblables n'est pas exacte car les maximums des pics non symétrique ne donne pas l'isostère correspondant.

Carberry a étudié la possibilité de calculer les enthalpies d'adsorption à partir de pics de différentes formes. Ayant analysé les équations exprimant la conservation de la masse de soluté en tenant compte de la diffusion, pour diverses équations des isothermes d'adsorption, il a trouvé que dans le cas de pics correspondant à des isothermes d'adsorption courbes et en particulier à l'isotherme de Freundlich le calcul des enthalpies d'adsorption, effectué directement d'après les maximums des pics avec l'équation (I. 21) ne donne pas des valeurs exactes.

C'est pourquoi, à partir de tels pics compliqués, il faut déterminer d'abord les isothermes d'adsorption par la méthode étudiée ci-dessus et calculer ensuite les isostères d'après les isothermes par la méthode suivante :

Etude de la variation de $\log P$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de la quantité adsorbée.

D'après la pente de ces isostères, on peut trouver la valeur correspondante de l'enthalpie différentielle d'adsorption :

$$Q_a = - R \left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_a \quad (I. 22)$$

où P : Pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse à l'équilibre

T : Température de la colonne.

II - DETAILS DE L'APPAREILLAGE ET DE LA MANIPULATION.

II-1 - Appareillage

L'appareil est un chromatographe " H.P ", ces principaux éléments sont : la colonne et le détecteur.

II - 1-1 - Colonne

La colonne est un tube en acier inoxydable de diamètre interne $d_i = 0,2 \text{ cm}$ et de longueur $l = 91 \text{ cm}$, elle est placée dans un four permettant ainsi d'effectuer des expériences entre $T_1 = 20^\circ \text{C}$ et $T_2 = 350^\circ \text{C}$

II - 1-2 - Détecteur

Le détecteur utilisé est un détecteur à conductibilité thermique (*) ou catharomètre.

Un catharomètre est formé d'un bloc muni d'une cavité à travers laquelle circule le gaz vecteur. Un élément chauffé (filalement électrique) est placée dans la cavité et cède de la chaleur au bloc par conductibilité à travers le gaz vecteur. Si celle ci varie (pic en sortie de la colonne), le flux thermique sera modifié, ce qui entraîne une variation de la température et de la résistance de l'élément. En fait on ne mesure pas directement la conductibilité thermique du gaz vecteur, mais on effectue une mesure différentielle entre un élément placé dans une cavité toujours balayée par du gaz vecteur et un élément placé dans une autre cavité reliée à la sortie de la colonne chromatographique. Ces deux éléments sont placés dans un pont de Wheastone (fig.) le déséquilibre du pont est enregistré.

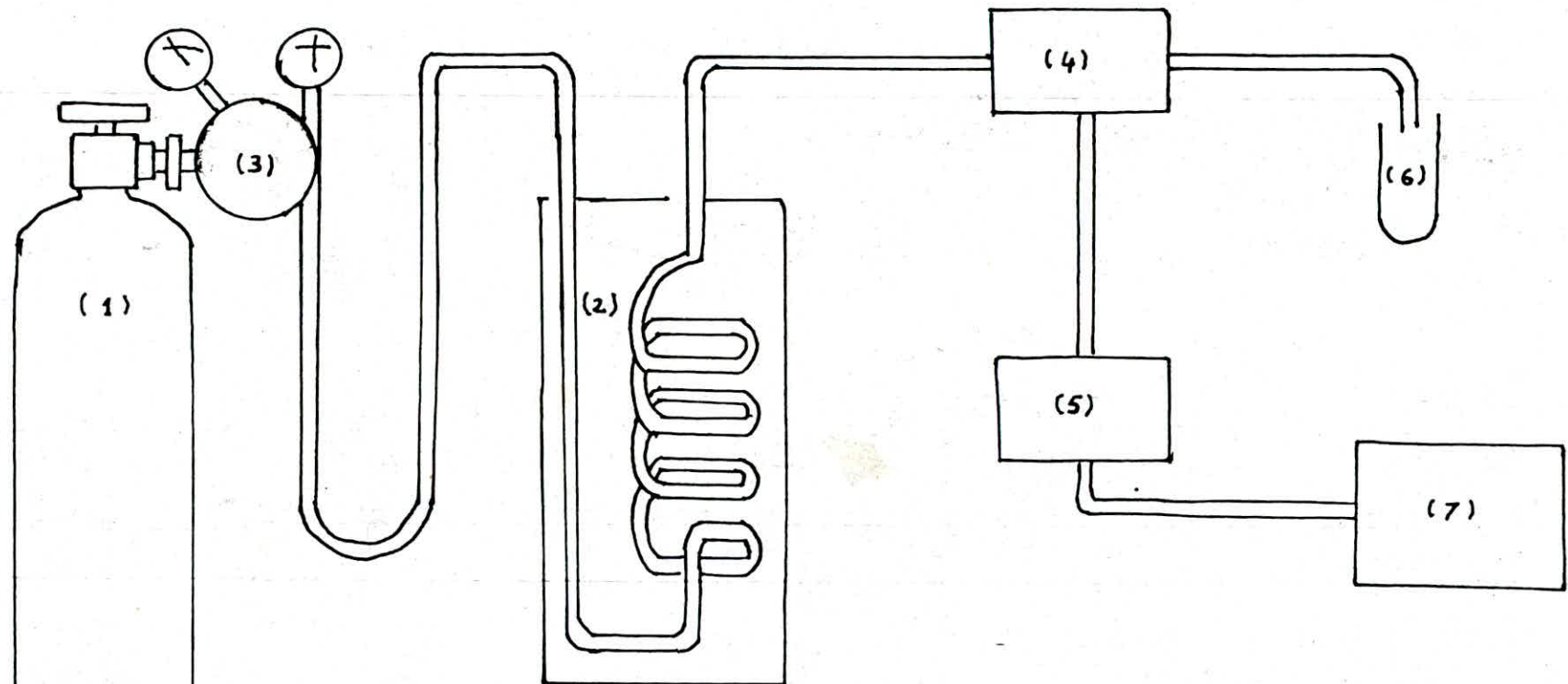
(*) La conductibilité thermique d'un matériel donné décrit son aptitude à transmettre la chaleur lorsqu'il est soumis à un gradient de température.

II - 1.3 - Manipulation.

La colonne est remplie de bentonité sous forme de poudre très fine (après traitement thermique) à l'aide d'un vibreur qui permet un mouvement latéral et longitudinal. Une fois indérée dans le montage, et l'équilibre thermique est atteint, la solution d'hydrocarbure est introduite à l'aide d'une micro-seringue de 10 ul dans un injecteur à sèptum.

Le volume de solution qui s'est écoulé est déterminé par pesée à la sortie du détecteur.

-26-



- (1) Boucille de gaz vecteur
- (2) Four colonne
- (3) Debimètre
- (4) Detecteur

- (5) Amplificateur
- (6) Piège
- (7) Enregistreur

SCHEMA D'UN CHROMATOGRAPHE

C) II INTERPRETATION II ES

II ESULTATS

INTRODUCTION

Notre étude a porté sur l'étude de chromatogramme obtenus par un hydrocarbure aliphatique (n - hexane, n-heptane ou n - octane) et pour un hydrocarbure aromatique (benzène ou toluène) sur bentonite Algérienne (MEGENIA) avec différentes masses d'échantillons et à des températures différentes.

Les manipulations ont été effectuées à l'aide de l'appareillage décrit en B, les méthodes permettant d'une part de déterminer les isothermes d'adsorption et les enthalpies différentielles (*) d'adsorptions ont été établies dans la partie B (un exemple de calcul sera donné ultérieurement).

Nous exposerons les résultats obtenus, leur exploitation et enfin leur discussion.

I - Résultats expérimentaux

I - 1 - Isothermes d'adsorption

Ces isothermes d'adsorption tracées pour différents hydrocarbures sont portées sur les figures suivantes :

- Aliphatique

- n hexane figure 1
- n heptane figure 2
- n octane figure 3

- Aromatique

- Benzène figure 4
- Toluène figure 5

(*) Le symbole différentiel constitue une valeur partielle pour l'état considéré tandis que le symbole intégral constitue une valeur moyenne.

les coordonnées des courbes sont :

ordonnée : a (mmol/g) : quantité de soluté adsorbée sur un gramme de Bentonite.

abscisse : p (mm.Hg) : pression partielle de l'adsorbat (H.c) dans la phase gazeuse.

I- 2 - Chaleur d'adsorption

Les résultats obtenus pour les enthalpies d'adsorption sont portés sur les figures suivantes :

- Aliphatique.

n Hexane, n heptane et n octane Fig. C

- Aromatique.

- Benzène - Fig. 1

- Toluène - Fig. 2

les coordonnées des courbes sont :

ordonnée : Qa. kcal / mol : quantité de chaleur dégagée lorsque l'on met en équilibre une mole d'adsorbat avec 1g de soluté

abscisse : a. mmol / g : quantité de soluté adsorbée.

Les températures sont données en degrés centigrades.

Exemple de calcul

Isotherme d'adsorption :

$$a = \frac{na}{m} \cdot \frac{Sads}{Spic} \quad (I. 16)$$

$$P = \frac{na \cdot g \cdot h \cdot R \cdot T}{Spic \cdot W} \quad (I. 18)$$

Avec :

na : nombre de mole d'adsorbat qui est égal à $\frac{d \cdot V}{M}$
dont d est la masse volumique du soluté, V
sont volume injecté et M est sa masse molaire.

- m : masse d'adsorbant contenue dans la colonne, qui est fixé à 2g
- Spic: surface du pic situé sous toute la courbe de sortie du chromatogramme d'élution de l'adsorbat.
- Sads: surface mesurée sur l'enregistrement entre l'axe de hauteur de pic pour une longueur $z = z_0$ portée sur le papier de l'enregistreur (z_0 correspond à l'apparition du pic de l'air) et le flanc diffus du pic de l'adsorbat.
- q : vitesse de déroulement du papier qui est fixée à 0,0106 cm / s
- h : hauteur du pic
- W : débit du gaz dans le détecteur qui est égal en moyen à $0,02 \text{ cm}^3 / \text{s}$
- T : température de la colonne.

pour un un échantillon de 10 ul de Toluène à $T = 160^\circ \text{C}$

on a :

$$\begin{aligned} \text{Sads} &= 10,56 \text{ cm}^2 \\ \text{Spic} &= 8,76 \text{ cm}^2 \\ h &= 9 \text{ cm} \end{aligned}$$

Les surfaces sont déduites par pesée en utilisant les chromatogrammes comme le montre la (fig a-1).

ce qui donne :

$$\begin{aligned} a &= 0,056 \text{ mmol} / \text{g} \\ P &= 139 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

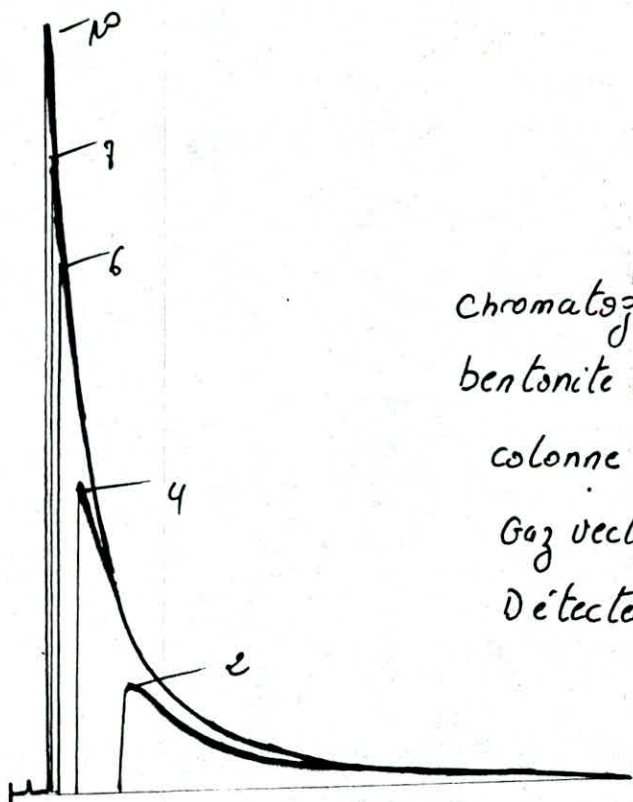
Enthalpie d'adsorption

Après avoir tracer les isothermes d'adsorptions pour le Toluène, on étudie la variation de $\log. P$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de la quantité adsorbée et enfin d'après les pentes de ces isostères, on peut trouver les valeurs correspondantes des enthalpies d'adsorptions, en utilisant la formule (I. 21).

I - 1 II SOTHERMES D: IA DSORPTION

T° (K)	V · 10 ³ (cm ³)	S _{ads} (cm ²)	S _{pic} (cm ²)	h (cm)	a (mmol/g)	P (mm.Hg)
373	2	11,14	5,00	1,40	0,015	45
	4	17,42	10,37	3,00	0,023	98
	6	24,26	14,82	4,75	0,033	168
	8	28,92	16,43	8,10	0,048	337
	10	32,37	20,05	10,10	0,055	429
393	2	10,94	4,60	2,0	0,016	76
	4	17,03	8,38	5,0	0,028	212
	6	24,02	13,51	7,3	0,036	288
	8	26,92	16,84	9,6	0,043	414
	9	30,13	19,94	11,2	0,046	452
413	2	11,30	4,65	2,5	0,017	101
	3	17,94	9,02	4,5	0,020	141
	5	26,14	14,74	7,6	0,030	243
	6	29,61	15,81	9,2	0,038	329
	8	31,82	19,73	11,7	0,044	452
433	2	11,62	4,90	2,9	0,016	117
	3	18,62	9,60	5,3	0,020	161
	4	21,14	10,79	6,9	0,027	256
	6	24,32	13,97	9,0	0,035	383
	8	28,32	19,64	11,3	0,039	458

T° (K)	$V \cdot 10^3$ (cm^3)	S_{abs} (cm^2)	S_{pic} (cm^2)	h (cm)	a (mmol/g)	P (mm.Hg)
373	3	5,11	2,94	1,5	0,029	213
	4	6,82	4,18	3,1	0,036	418
	5	8,06	4,98	4,4	0,045	622
	6	9,34	6,04	5,5	0,052	769
	9	11,50	8,14	9,6	0,071	1494
393	4	7,03	4,24	3,1	0,037	432
	5	7,76	5,06	4,5	0,043	659
	6	9,2	6,11	6,5	0,051	952
	7	10,02	7,23	8,3	0,054	1194
	8	11,45	8,90	10,2	0,058	1358
413	4	6,46	4,04	3,4	0,036	518
	5	7,51	5,14	5,5	0,041	830
	6	8,64	6,30	6,7	0,046	987
	7	9,53	7,26	9,1	0,051	1360
	8	11,32	8,70	10,5	0,058	1504
433	3	5,92	3,94	2,6	0,025	324
	4	8,03	5,50	4,6	0,033	542
	5	8,15	6,11	6,3	0,037	839
	6	9,24	7,47	8,0	0,041	1042
	7	9,64	8,60	10,4	0,044	1385

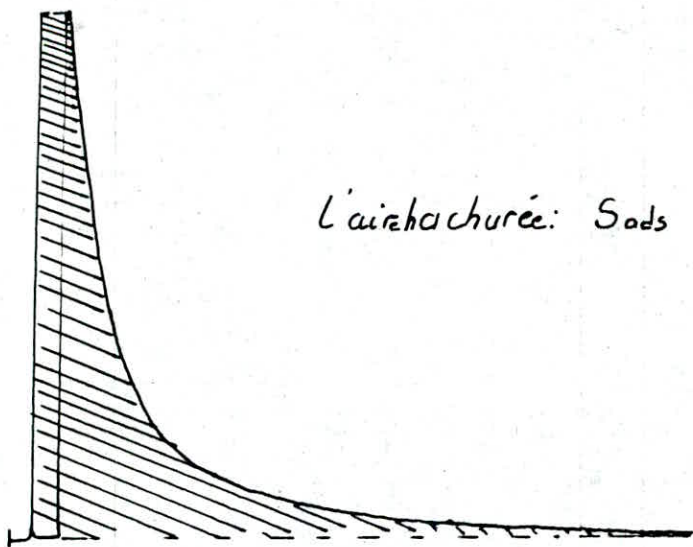


Chromatogrammes obtenus pour le C₆ sur la bentonite (Algérienne) à 100°C.

colonne : 41 x 0,2 cm

Gaz vecteur : helium

Détecteur : Catharomètre



L'aire hachurée: Sods

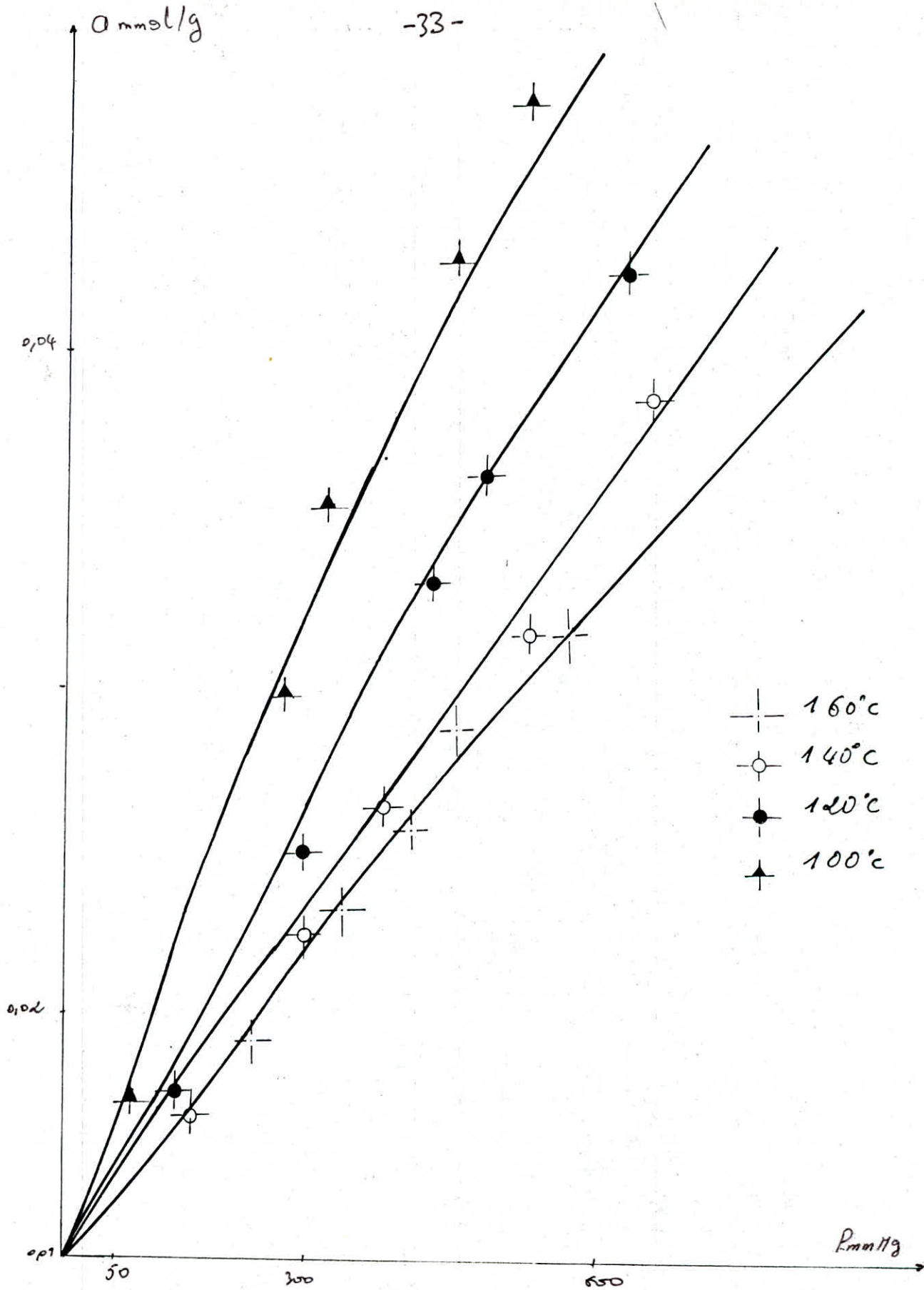
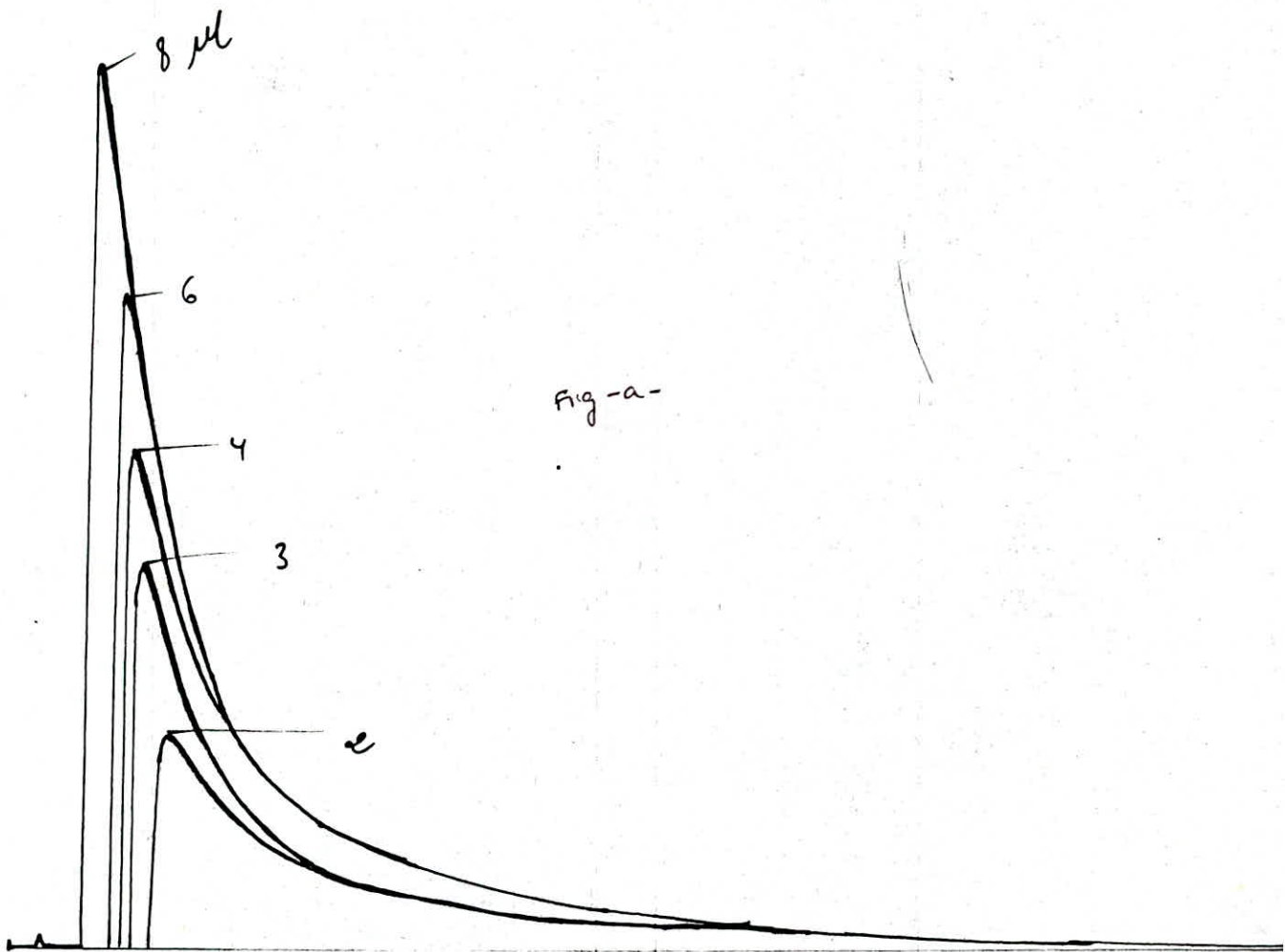


Fig-1-2



Chromatogrammes obtenus pour le C_7 sur la bentonite (ALG)

à $160^{\circ}C$. Colonne $41 \times 0,2$ cm

Détecteur : catharomètre

Gaz vecteur : hélium

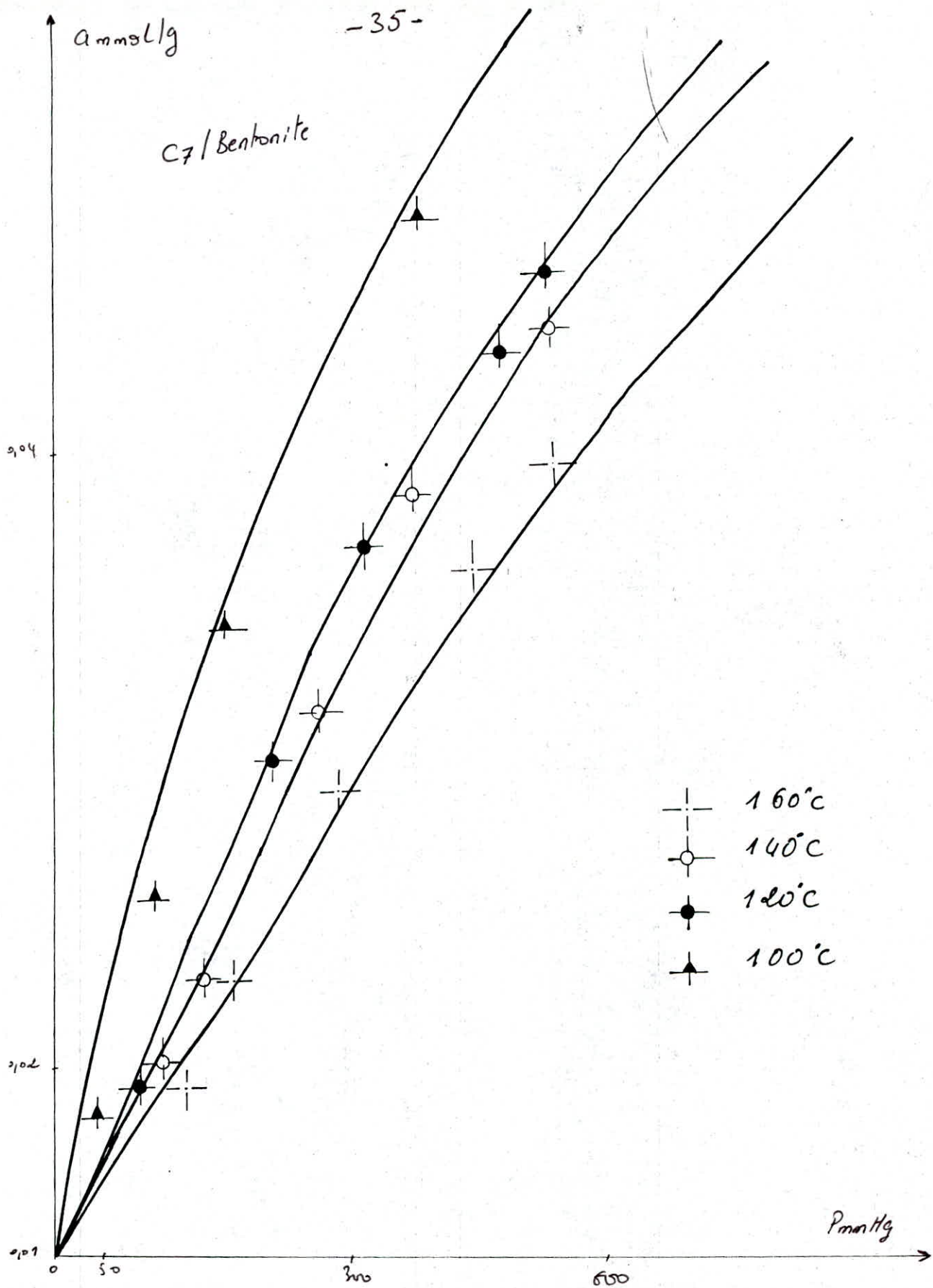
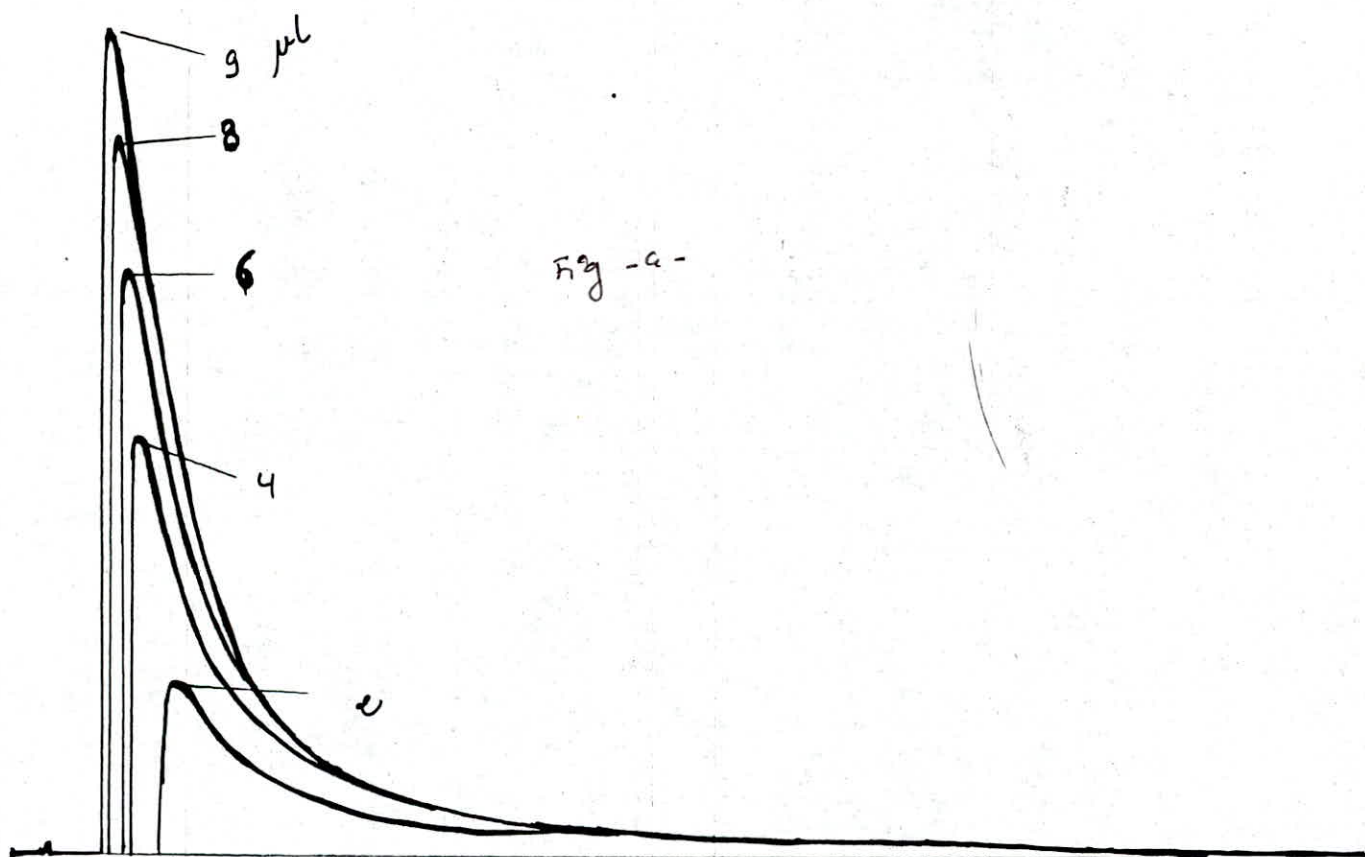


Fig-2-



chromatogrammes obtenus pour le C_8 sur la bentonite (ALG)
à $160^{\circ}C$. colonne $41 \times 0,2$ cm. Gaz vecteur : helium
Détecteur : catharomètre.

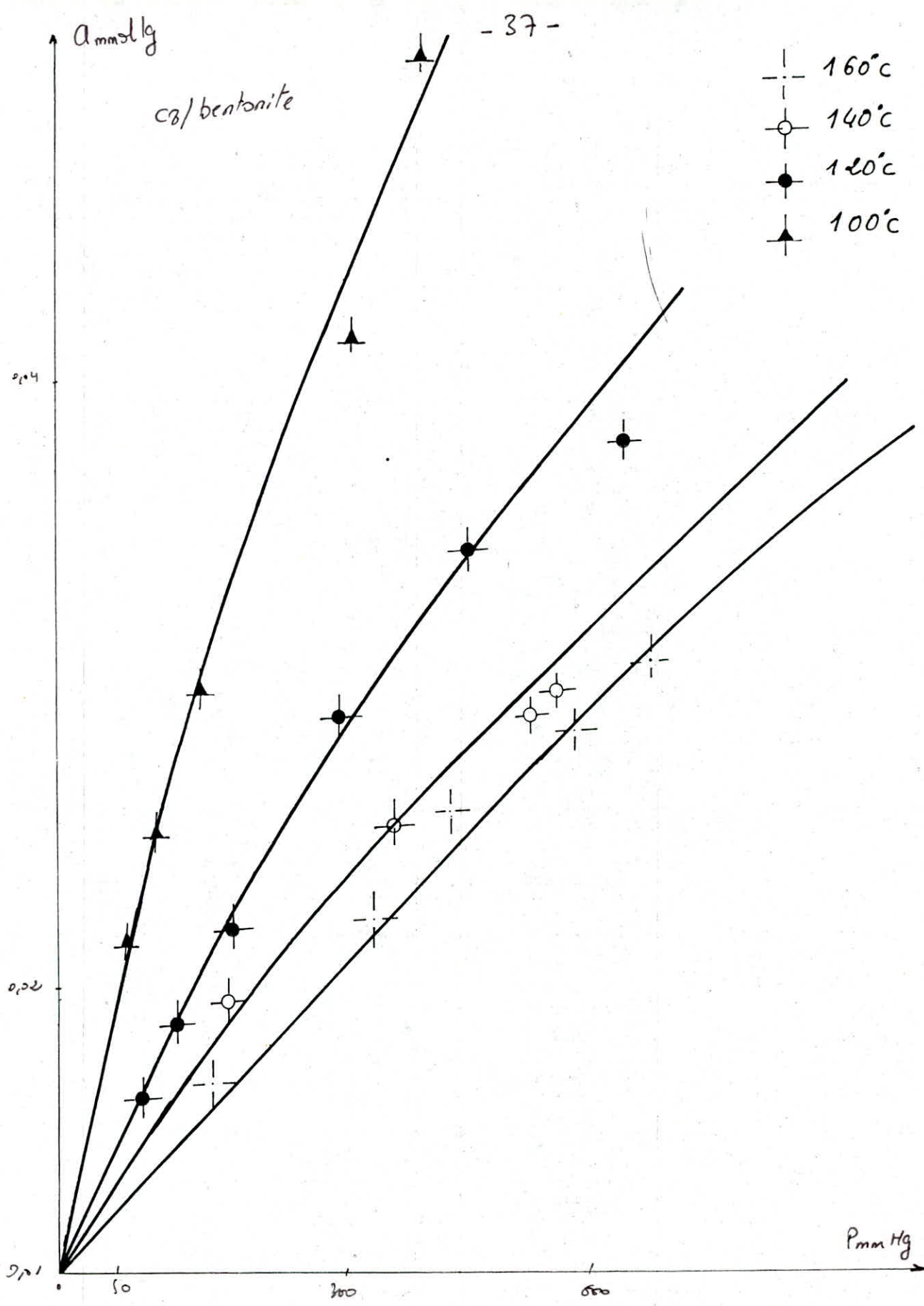


Fig - 3 -

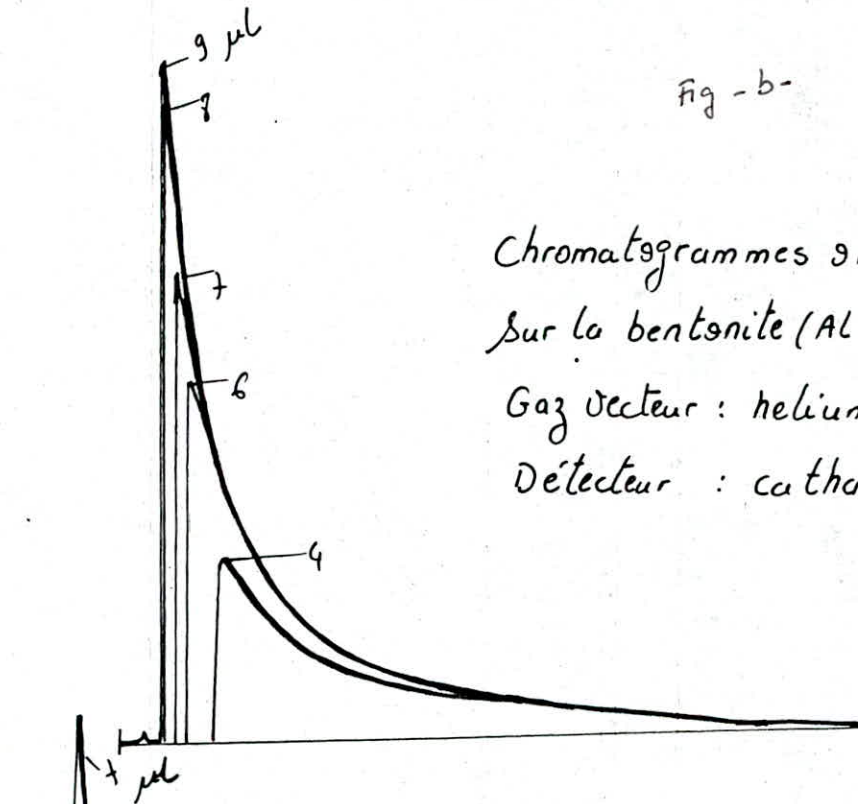


Fig - b -

Chromatogrammes obtenus pour le Toluène
sur la bentonite (ALG) à 160°C. colonne 41 x 0,8

Gaz vecteur : helium

Détecteur : catharomètre.

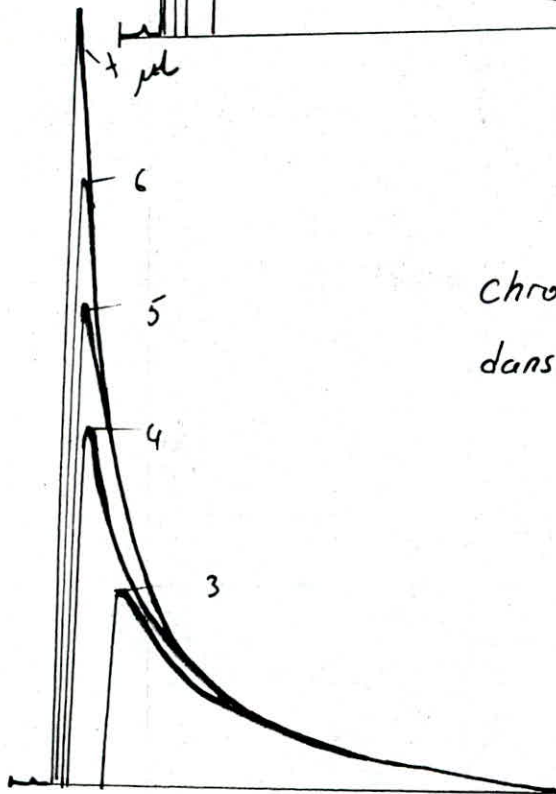


Fig - b' -

Chromatogrammes obtenus pour le benzène
dans les mêmes conditions.

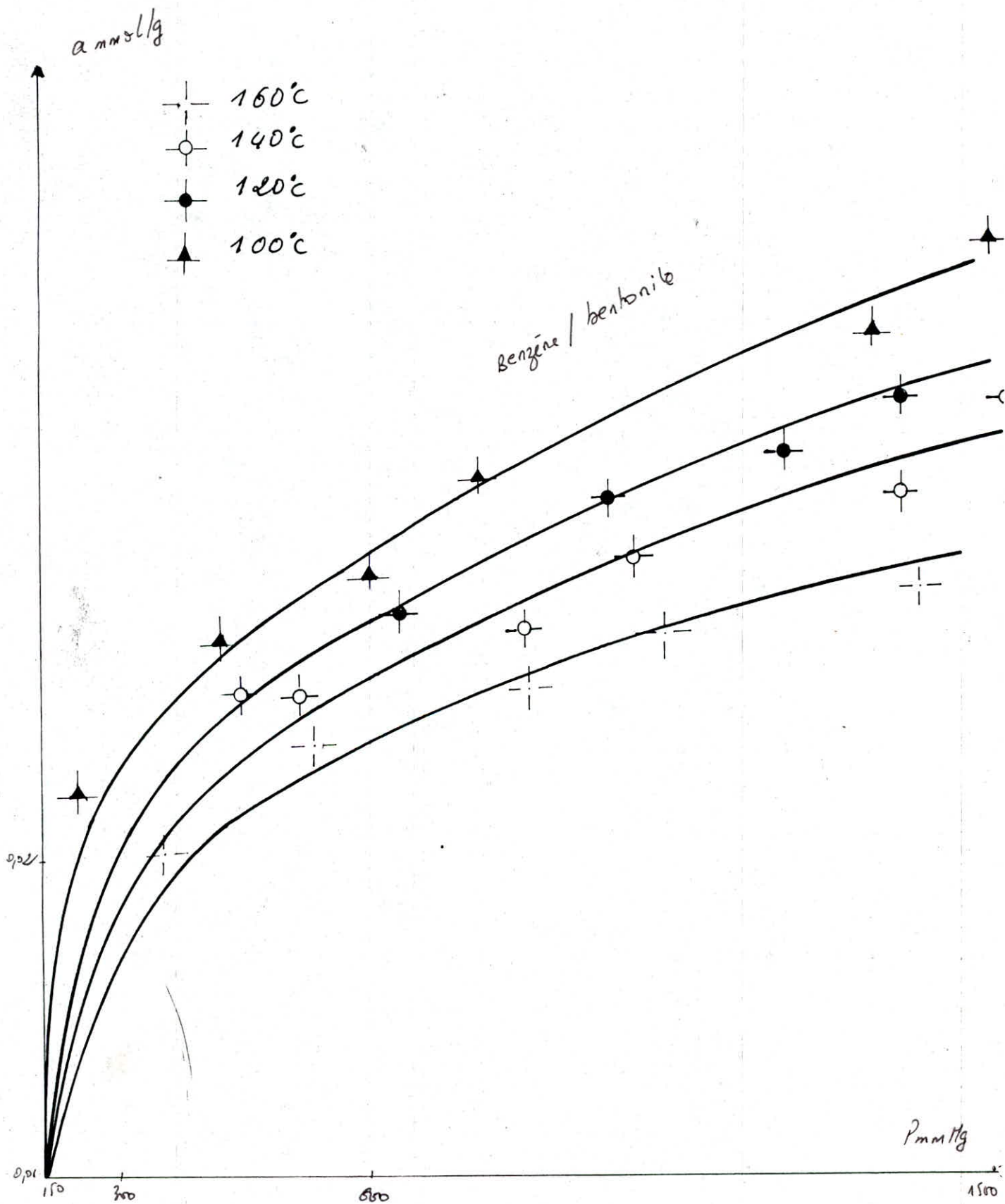
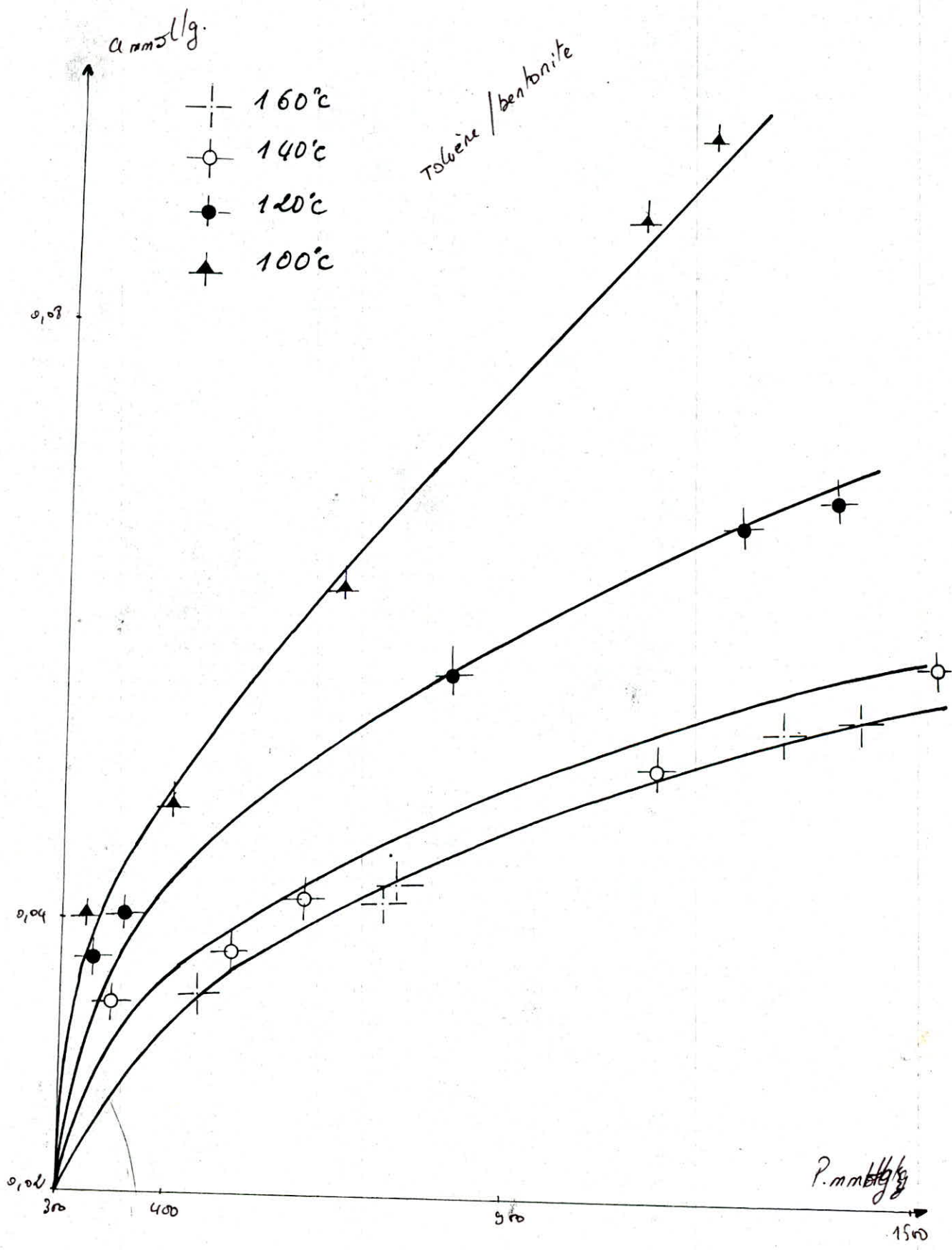


Fig 4



Chaleur d'adsorption.

C7 / Bentonite

a (mmol/g)	Ln P a 10 ³ /T				Qa (Kcal/mol)
	2,68	2,54	2,42	2,31	
0,0115	6,91	7,42	7,60	7,91	5,17
0,012	7,24	8,11	8,45	8,70	7,73
0,018	8,58	9,39	9,68	9,91	7,01
0,024	9,21	9,94	10,11	10,35	5,88
0,032	9,83	10,35	10,52	10,78	4,92
0,040	10,26	10,72	10,86	11,11	4,38
0,042	10,37	10,83	10,93	11,18	4,12

C₆H₆ / Bentonite

a (mmol/g)	ln P. a ³ /T				Qa (Kcal/mol)
	2,68	2,54	2,42	2,31	
0,002	6,68	7,38	7,60	8,00	6,77
0,004	6,90	8,00	8,32	8,76	3,64
0,012	8,99	9,47	9,74	9,95	5,13
0,020	9,00	10,13	10,31	10,46	3,52
0,028	10,35	10,60	10,78	10,91	3,02
0,036	10,88	11,00	11,21	11,43	2,97
0,040	11,72	11,25	11,46	11,73	3,26
0,052	11,65	11,87	12,05	12,20	2,95

T. B - 4 -

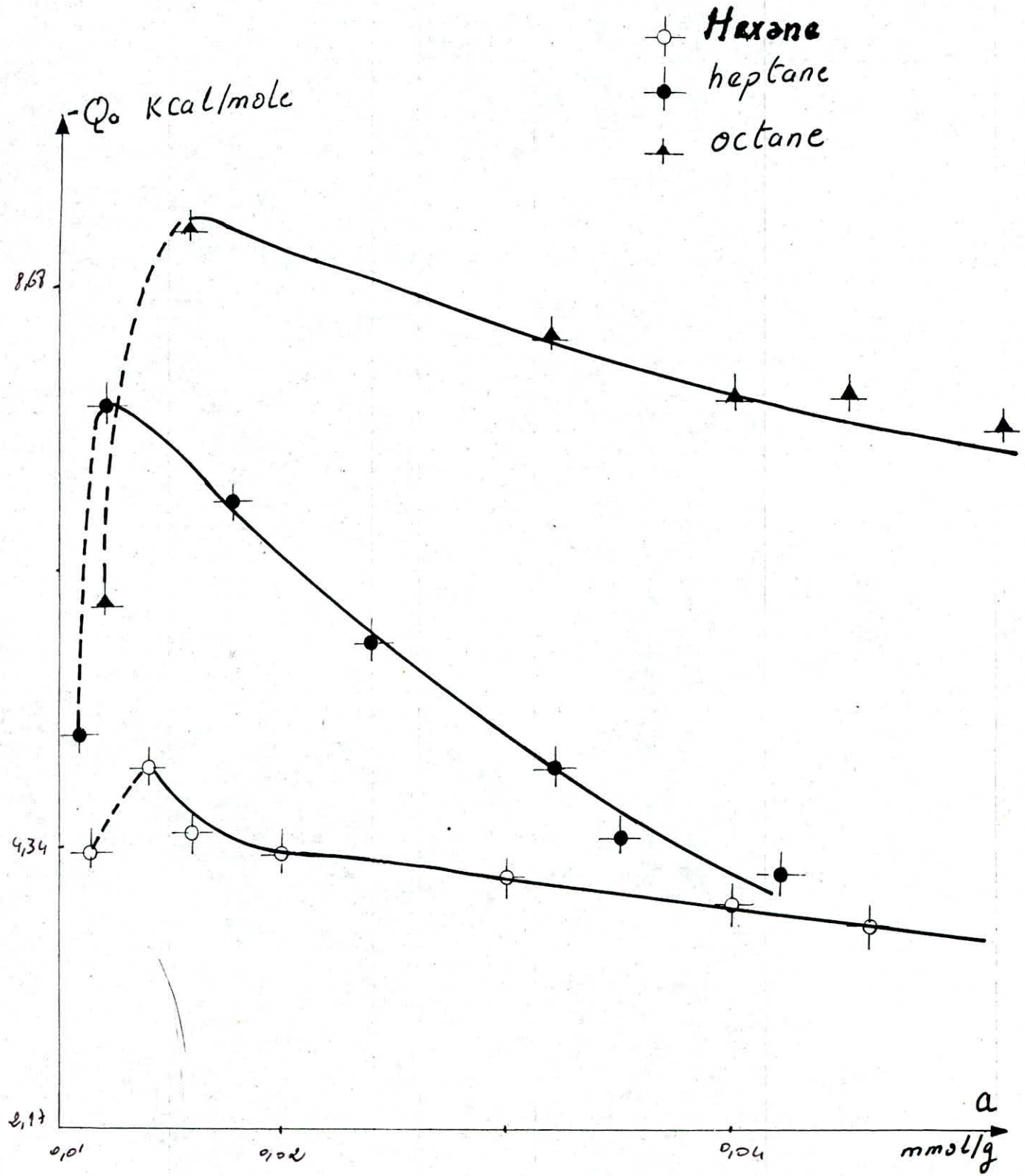


Fig - 6 -

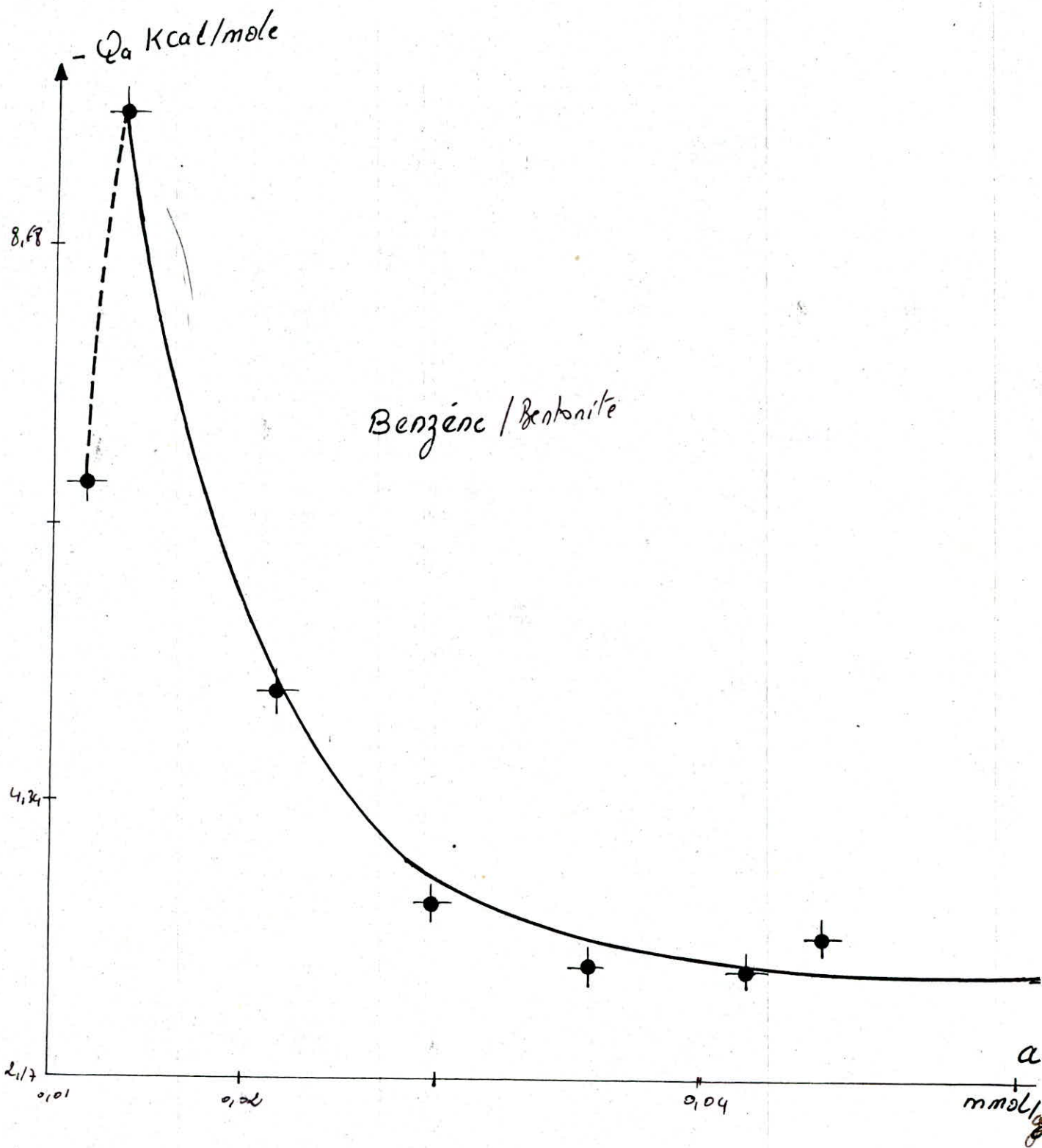


Fig-7-

-46-

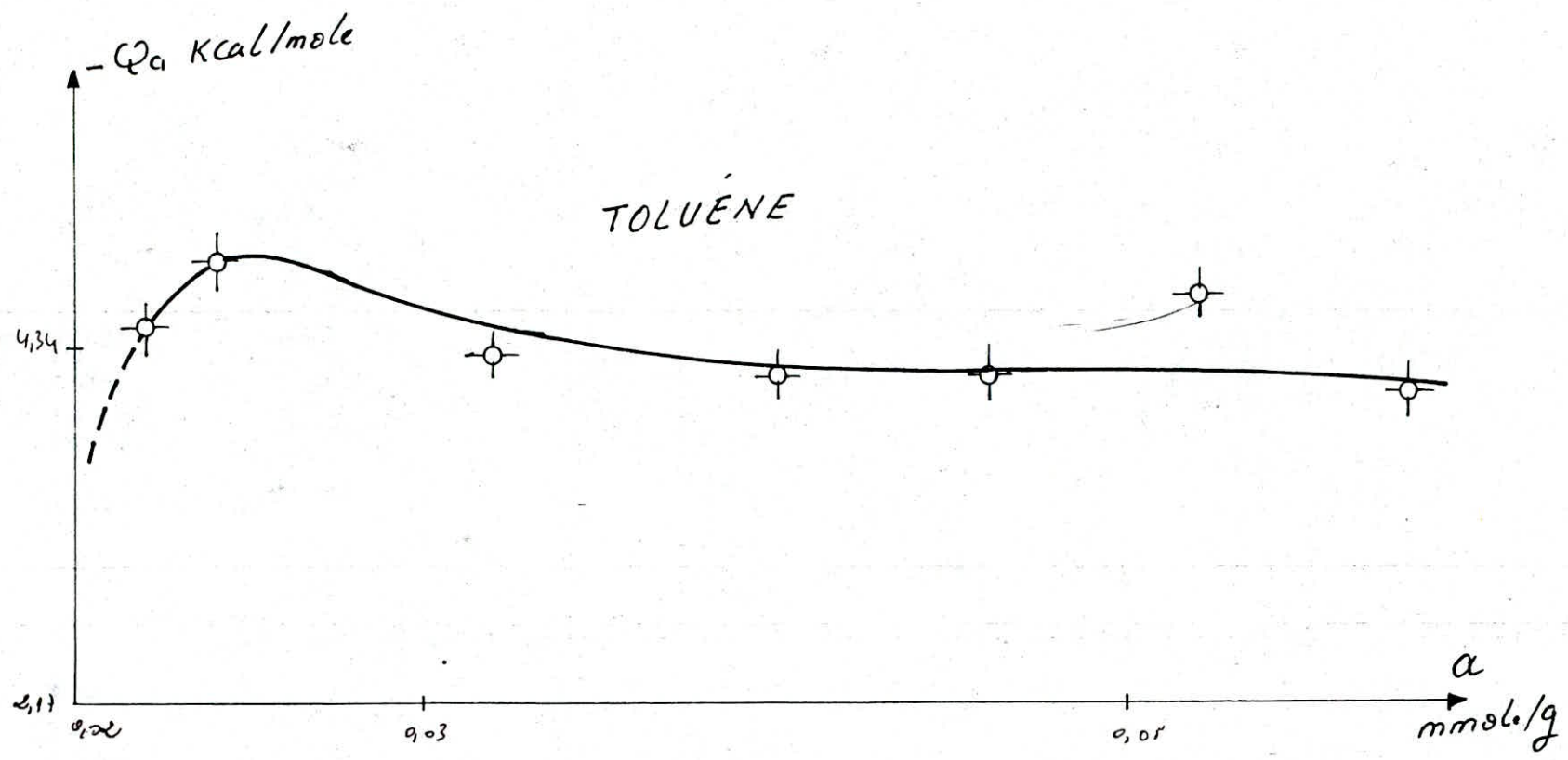


Fig - 8 -

II. EXPLOITATION DES RESULTATS .

Nous avons exposé dans la partie théorique une interprétation globale du phénomène d'absorption qui nous a conduit à une relation simple , permettant le tracé de l'isotherme d'absorption à partir d'un chromatogramme (partie B) et de déduire de cette dernière les enthalpies différentielles d'absorptions .

II.1. Limite de l'interprétation des résultats .

La fonction thermodynamique (Q_a) telle que nous l'avons déterminée correspond à une double interactions .

Hydrocarbure / Bentonite

Hydrocarbure / Hydrocarbure

Les résultats que nous avons obtenu ne représentent qu'une mesure de la somme de ces interactions .

II.2. Sens général de variation des fonctions thermodynamiques .

Qualitativement nous pouvons à priori prévoir le sens de variation des fonctions thermodynamiques .

Quelque soit le type d'absorption , le processus est :

- toujours exothermique (la chaleur d'absorption est négative). Ce fait est en accord avec les prévisions thermodynamiques . Considérons un système composé d'une surface solide propre en contact avec un gaz . S'il y a absorption spontanée du gaz , le processus est accompagné d'une diminution d'énergie , libre, et l'entropie doit diminuer également car le gaz perd sa mobilité en se fixant sur le solide (accroissement de l'ordre) par conséquent, d'après la relation connue :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

On peut confirmer que la chaleur d'absorption est bien négative lors d'une absorption .

Il est généralement observé que la variation d'enthalpie différentielle

d'absorption par molécule diminue lorsque le taux de recouvrement de la surface augmente . Ceci peut signifier que les interactions latérales entre les molécules adsorbées donnent lieu à un phénomène endothermique qui se superpose au phénomène exothermique d'absorption , ou lorsque l'on travaille avec une poudre , que les sites de plus hautes énergies sont recouverts en premier .

III. DISCUSSION DES RESULTATS .

Nous allons maintenant discuter les résultats que nous venons d'exposer.

Nous envisagerons successivement :

- L'évolution des isothermes avec la température .
- L'évolution des isothermes avec le soluté .
- L'évolution des enthalpies différentielles d'absorption .

III.1. Evolution des isothermes .

Les isothermes évoluent avec la température et avec le soluté .

III.1.1. Influence de la température:

III.1.1.1. Observation :

Lorsque le soluté (absorbat) est un hydrocarbure aliphatique (hexane , heptane ou octane) ou aromatique (benzène ou toluène) d'une manière générale, la quantité de soluté adsorbée par gramme de solide diminue lorsque la température augmente . (fig . 1a5)

III.1.1.2. Etude thermodynamique :

Si nous appliquons le principe de Lechatellier (*) à l'absorption , l'évolution des isothermes d'équilibres d'absorptions en fonction de la température semble en accord avec les mesures des chaleurs d'absorption . En effet le phénomène étant exothermique , le principe de Lechatellier (**) voudrait que pour une fraction molaire donnée , la quantité de soluté absorbée décroisse lorsque la température croît , c'est à dire évolue dans le sens endothermique .

Signalons que ce principe n'est pas directement applicable à l'absorption à l'interface solide/liquide .

(*) Enoncé du principe de Lechatellier : " Toute variation de l'un des facteurs d'un équilibre tend à produire une variation de l'état d'équilibre dans un sens tel qu'il en résulte une variation en sens contraire du facteur considéré " .

(**) Henris - Louis Lechatellier (1850 - 1936) , chimiste français .

Il a surtout étudié les silicates et la chaleur massique des gaz .

En 1898 , il formula le principe qui porte son nom .

a) Comparaison avec les résultats pratiques :

Nous allons maintenant comparer la disposition des isothermes obtenues par nos mesures avec la disposition déduite de la règle précédente .

Les cinq isothermes tracées obéissent parfaitement à la règle précédente n'est au moins dans un domaine des taux de recouvrement élevés pour le benzène et le toluène .(fig . 1a⁵) .

III.1.2. Influence de la nature du soluté :

Si on compare les absorptions faites à partir de l'heptane et du benzène comme absorbants dans un domaine élevé du taux de recouvrement de la surface .

(fig . 2-4)

Pour la bentonite (absorbant) , la quantité absorbée diminue lorsque l'on passe de l'heptane au benzène qui est beaucoup plus polarisable (*) que le premier .


Maintenant si on compare les absorptions faites à partir du benzène et du toluène comme absorbats (fig . 4-5)

Pour le même absorbant (bentonite) , on remarque que la quantité absorbée augmente lorsque l'on passe du benzène au toluène qui est beaucoup plus polarisable que le premier .

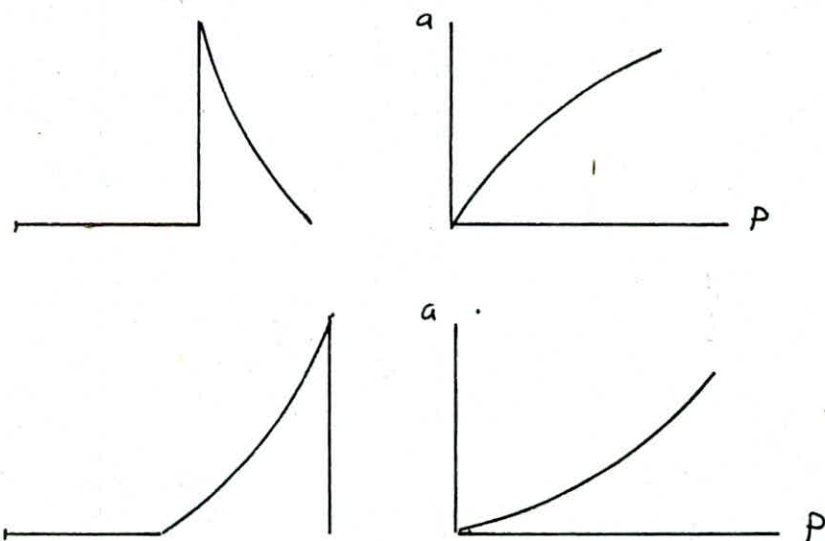
(*) On appelle polarisabilité , la facilité avec laquelle un nuage électronique se déforme sous l'influence d'un champ électrique .

Il semble donc que la classification des molécules suivant leurs polarisabilités est insuffisantes pour décrire les interactions spécifiques (Bentonite / Benzène et Bentonite / Toluène) .

Pour élucider ce problème , il faut étudier au moyen de la mécanique quantique d'une part le caractère de la répartition de la densité électronique autour des liaisons et autour des groupes d'atomes des molécules et d'autre part la valeur de l'énergie des interactions moléculaires spécifiques correspondantes .

A moins qu'on suppose que la réaction du toluène comme alcane (- CH₃) prédomine sa réaction comme benzène () pour l'adsorption du toluène sur la bentonite . (*)

III.1.3. Relation entre la partie diffuse d'un pic et la forme de l'isotherme :



(*) cette hypothèse n'a aucun appui scientifique important .

Ces pics correspondent à des isothermes d'absorption n'ayant pas de point d'inflexion (*) et qui sont respectivement convexes vers l'axe des quantités absorbées et vers l'axe des pressions .

III.1.3.1. Comparaison avec les résultats pratiques :

a) hydrocarbures saturés sur bentonite .

Nous donnons sur la fig.(a) l'exemple des chromatogrammes obtenus pour le C_6 , C_7 et C_8 sur la bentonite .

Par suite de l'hétérogénéité de la surface de la bentonite , les isothermes d'absorption sont concaves vers l'axe des pressions (voir fig. 1 , 2 et 3), c'est pourquoi les pics ont des trainées . Toutefois pour des échantillons de masses différentes , les fronts des pics chromatographiques sont pratiquement verticaux et les trainées sont confondues . De telle sorte que la raison principale de l'existence des trainées est dans ce cas la courbure de l'isotherme d'équilibre .

(*) signification d'un point d'inflexion dans une isotherme :

A mesure de l'augmentation de la concentration superficielle des molécules de l'absorbant l'interaction spécifique entre elles se manifeste de plus en plus fortement et l'isotherme commence à croître rapidement . La place étant toutefois limitée sur la surface , l'augmentation de l'absorption est ralentie dans la première couche et l'isotherme dessine un point d'inflexion .

b) Aromatiques sur bentonite :

Nous donnons sur la fig.(b) l'exemple des chromatogrammes obtenus pour le benzène et toluène sur la même bentonite .

Les chromatogrammes de vapeurs du benzène ainsi que ceux du toluène qui sont tous les deux des composés absorbés spécifiquement par la bentonite ont une partie postérieure du pic diffuse .

Par suite de la faible interaction adsorbat - adsorbat pour le benzène et le toluène , les isothermes d'adsorptions de ces composés sur la bentonite sont concaves vers l'axe des pressions .

On remarque que pour le toluène l'isotherme monte plus abruptement que pour le benzène car comparé au benzène le toluène doit être plus réactif , par suite de l'effet inductif (*) du méthyle il y a déplacement des électrons du groupement méthyle (sp^3) vers l'atome de carbone sp^2 voisin , parce que ce dernier est plus électronégatif (**).

III.2. Evolution de l'enthalpie différentielle d'absorption :

Nous envisagerons l'influence du taux de recouvrement ainsi que le soluté sur la chaleur d'absorption .

(*) la délocalisation des électrons par simple effet électrostatique s'appelle l'effet inductif .

(**) l'électronégativité croît selon $sp^3 < sp^2 < sp$

III.2.1. Influence du taux de recouvrement :

III.2.1.1. Observation :

Nous observons pour les cinq hydrocarbures utilisés que l'enthalpie d'absorption décroît lorsque le nombre de molécules absorbées croît (tableau 3 - 4) et fig. (6, 178) . Ceci signifie que les sites d'absorption de plus hautes énergies sont recouverts en premier , ou qu'il y a entre les molécules absorbées des interactions qui rendent le phénomène moins exothermique .

III.2.2. Influence du soluté :

L'influence du soluté (absorbat) sur Q_a pour les n - alcanes ($C_6 - C_7 - C_8$) est montrée sur la fig. . Q_a augmente avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule . Cela peut être expliqué par le fait que les pics chromatographiques s'élargissent fortement par suite de la lenteur des échanges dans les feuillets étroites de la montmorillonite lorsque le nombre d'atomes de carbone de la molécule augmente .

A faible taux de recouvrement lorsque l'on passe de l'heptane au benzène les enthalpies d'absorptions augmentent . Cela peut être dû à la valeur de l'énergie de l'interaction complémentaire (à celle de dispersion) plus spécifique intervenant entre les électrons π et les ions de la surface de la montmorillonite ceci a été confirmé par les travaux de " BRIANT et CULEC " qui ont montré que l'affinité du benzène est à peu près le double de celle de l'heptane pour une même silice .

CONCLUSION .

Les objectifs qui avaient été fixés dans ce travail consistaient à utiliser la chromatographie en phase gazeuse pour permettre de suivre l'absorption de différents hydrocarbures sur une bentonite algérienne , dans le but de montrer que la chromatographie en phase gazeuse qui est surtout utilisée en analyse peut être utilisée en chimie physique pour l'étude rapide de divers phénomènes se produisant dans les gaz et à la surface des solides .

- Il est nécessaire de noter que beaucoup de chromatographes analytiques ne permettent pas de déterminer avec une grande précision la température de la colonne (dans beaucoup de chromatographes il y a un gradient de température le long de la colonne) ainsi que la pression à la sortie de la colonne . Pour y remédier Knozinger et Spohnheimer ont décrit un chromatographe destiné spécialement aux recherches physico-chimiques précises à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse pour plus de précision (voir J.chromat, 16, (1964)).

- Sur le plan théorique , nous proposons une méthode permettant de déterminer rapidement les isothermes d'absorption à partir des chromatogrammes puis en déduire de ces dernières pour différentes valeurs de la quantité absorbée les enthalpies différentielles d'absorption correspondantes . Cette méthode suppose réalisées les conditions de la chromatographie d'équilibre : elle suppose que la diffusion est instantanée et que l'équilibre d'absorption s'établit d'une façon instantanée dans la colonne .

Nous avons observé que la quantité de soluté absorbée ^{diminue} augmente lorsque la température croît . Nous avons essayé de montrer que l'on pouvait à priori prévoir la disposition relative des isothermes selon la température en se basant uniquement sur le signe de l'effet calorifique au moins pour l'absorption solide-gaz .

- Dans le domaine de fraction molaires étudiées , les isothermes du benzène et du toluène conduisent à une limite de la quantité absorbée . Il semble que l'on n'atteigne pas réellement une asymptote mais plutôt une région où la quantité absorbée augmente faiblement avec la fraction molaire .

- Enfin pour une étude catalytique de la bentonite , les valeurs des enthalpies différentielles d'absorptions que nous avons calculer par l'intermédiaire des isothermes d'équilibres d'absorptions , peuvent servir directement ou indirectement pour déterminer l'activité catalytique de cette dernière .

Signalons que pour qu'un solide ait l'activité catalytique maximum , il faut donc que la quantité de réactif absorbé soit la plus élevée possible mais que la force d'absorption (chaleur d'absorption à faible taux de recouvrement) soit la plus faible possible .

-oOo- /F) _ _ N _ _ N _ _ E _ _ XE -oOo-

Nous allons ici en annexe faire une brève revue bibliographique des propriétés des produits utilisés et donner leurs caractéristiques .

I. Bentonite .

I.1. Composition chimique .

La montmorillonite ⁽¹⁾ est le principal constituant de la bentonite ⁽²⁾ , mais d'autres minéraux argileux ainsi que des impuretés peuvent également être présents .

En étudiant les absorbants montmorillonite de différents lieux d'origine, Zviaguin et Merabichvili , ont constaté que les bentonites diffèrent fortement les unes des autres . Ce fait s'explique par les teneurs dissemblables en impuretés formés de Fe , Ca , Mg , Na , Ti , K , Mn et Si , sous forme de gypse , carbonate de Ca , biotite , mica , magnétite , limonite , aptite et silice sous forme de quartz .

Les % en poids des divers constituants de la bentonite utilisée (Mostaghanem • Algérie) sont rapportés sur le tableau ci-dessous ⁽³⁾ .

Per 5 au Fan

composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P.A.F
% pds	65,83	12,22	3,44	4,97	2,45	0,48	1,76	1,76	6,89

-
- (1) . La montmorillonite ($4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O$) est l'appellation attribuée à une argile particulière , découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne montmorillon près de Vienne (France) .
 - (2) . Le nom de bentonite vient du nom de Fort Benton dans Wyoming (U.S.A) où en 1888 fût découverte une nouvelle variété d'argile .
 - (3) . voir bibliographie (11) .

I.2. Structure cristallographique .

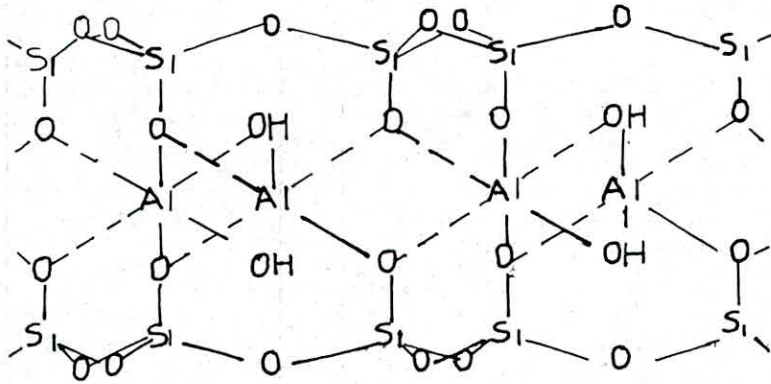
La montmorillonite , constituant principal de la bentonite , est un minéral argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois couches , séparés par des molécules d'eau .

A vrai dire , la structure exacte des montmorillonites reste inconnue du fait que les cristaux de celles-ci sont des particules extrêmement petites et ne donnent pas de diffraction des rayons X lorsqu'ils sont pris individuellement .

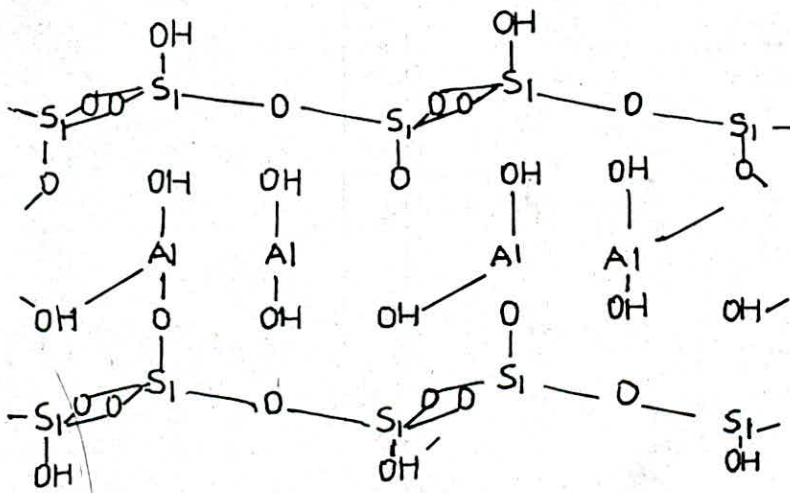
Plusieurs chercheurs ont tenté d'expliquer cette structure ; selon l'hypothèse de Hofmann ; Endell et Wilm ⁽¹⁾ , Marshall une unité structurale de montmorillonite est constitué de feuillets dont l'arrangement fondamental est le suivant : une couche centrale d'octaédre d'aluminium est disposé entre deux couches de tétraédres de silicium dont les sommets sont orientés vers la couche d'octaédres . Les couches de tétraédres et d'octaédres sont combinées de manières à ce que les sommets des tétraédres de chaque couche forment une des surfaces de base des couches d'octaédres dans laquelle se trouvent des groupes hydroxyles (OH) . Il existe des atomes d'oxygène qui sont communs aux couches tétraédriques et octaédriques ; ces atomes occupent une partie des places des groupes hydroxyles . Il existe aussi des couches composées uniquement d'atomes d'oxygène , ce qui explique la présence de liaisons faibles dans un plan et de liaisons fortes dans un autre .

Cette particularité de la structure explique la possibilité pour certaine molécules comme (eau , molécules organiques polaires) de pénétrer entre les couches et de les écarter .

(1). ~~Fig.~~ "c"



SCHEMA STRUCTURAL DE LA MONTMORILLONITE
(D'APRES HOFMANN & FAVEJEE) (40.1)



SCHEMA D'EDELMAN & FAVEJEE (40.1)

Fig - c -

I.3. Propriétés physiques .

La bentonite est une roche tendre , ayant un aspect gras très octueuse au toucher . Elle présente une teinte blanchâtre ou grisâtre .

Cette argile possède la propriété d'augmenter considérablement de volume , de 5 à 30 fois par rapport à son volume initial , quand elle est plongée dans l'eau . Elle forme alors des "gels thixotropes" ainsi appelés car ils deviennent liquides sous l'effet d'une agitation et se coagulent lorsque l'action mécanique est suspendue .

Le mécanisme de gonflement s'explique par une attraction de l'eau par les particules de bentonite . Ensuite l'eau introduite s'insinue entre les feuilles en les éloignant les uns des autres au fur et à mesure que progresse le mouillage ; les particules gonflent dans d'énormes proportions puis subissent un clivage ⁽¹⁾ le long des feuillets ; ces derniers se dispersent alors en suspension colloïdale .

I.4. Propriétés chimiques .

L'affinité absorptionnelle envers les liquides polaires des argiles en général et de la bentonite en particulier est l'une des propriétés chimiques les plus frappantes . Cette propriété dépend essentiellement de la forme de liaison de l'eau avec les argiles .

(1) . clivage : action de fractionner un solide en lames parallèles dont les faces ont des orientations perpendiculaires .

Le mode de liaison des molécules d'eau caractérise les différentes affinités , ce qui a donné lieu à des théories diverses .

Selon REBIDER (2) , on distinguerait :

- * L'eau liée chimiquement , sous forme d'ions hydroxyles .
- * L'eau d'absorption , en principe seulement la monocouche .
- * L'eau de capillarité , absorbée par suite d'une condensation capillaire.
- * L'eau libre .

L'eau d'absorption est retenue par action de surface ou par des ions du réseau cristallin , cette eau ne participe pas à la structure .

La quantité de l'eau d'absorption dépend de la surface spécifique de l'argile selon l'academicien sovietique F.D.Otcharenko , la forme principale de la liaison de l'eau d'absorption dans les argiles avec la formation d'une couche monomoléculaire est une liaison hydrogène se trouvant à la surface des éléments de structure ce qui s'accompagne d'un dégagement d'une quantité de chaleur de mouillage .

Il peut également se former des multicouches d'eau d'absorption , mais sans effet énergétique important .

I.5. Caractéristique de la bentonite du gisement de MZILA (Mostaghanem) .

Des études ont été faites sur des échantillons prélevés du gisement de MZILA qui ont données les résultats suivants :

I.5.1. Thermogravimétrie .

La perte de l'eau d'hydratation et celle de l'eau interfoliaire est de 5% entre 20 et 340°C , tandis que pour l'eau de constitution sa perte est de 6% entre 545 et 725 .

I.5.1. Porosité .

ou $\phi_p < 25 \text{ \AA}$
 $\phi_p > 200 \text{ \AA}$ //

I.5.2. Texture des grains .

I.5.2.1. Diamètre des particules .

La plus grande fraction est située au dessous de 1 μ .

I.5.2.2. Poids spécifique .

Par pycnométrie en phase liquide on a trouvé :

$$2,721 \text{ g/cm}^3$$

I.5.2.3. Surface spécifique (*) .

La surface spécifique a été déterminé en appliquant la théorie " B.E.T " à l'isotherme d'absorption d'argon à la température de l'azote liquide . Les isothermes ont été déterminées à l'aide d'un appareil micro-B.E.T .

	Bentonite séchée (**)	Bentonite naturelle
surface spécifique	8,9 m^2/g	15,9 m^2/g

(*) . La mesure de la surface spécifique a été faite en Avril 1986 dans les laboratoires de l'école polytechnique de Lodz (Pologne) .

(**) . La bentonite est séchée dans une étuve réglée à 105 - 110°C pendant 3 jours .

II. Hydrocarbures .

Nous avons étudié l'absorption de quelque alcane , (C₆ , C₇ et C₈) et aromatiques (benzène et toluène) sur la bentonite .

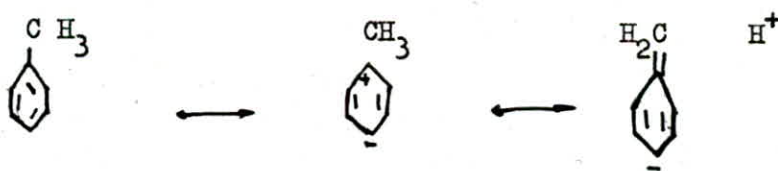
a) Forces intermoléculaires .

Les forces intermoléculaires les plus importantes sont celles de Van der waals (*) , car on les retrouve pour tous les types d'atomes et de molécules .

Plus une molécule d'hydrocarbure est grosse , plus elle est polarisable , plus les molécules se collent les unes aux autres (force d'attraction de Van der waals est importante) et plus le point d'ébullition est élevé .

b) Effet d'activation .

Comparé au benzène , le toluène doit être plus réactif , par suite de l'effet inductif du méthyle et de l'hyperconjugaison . Rappelons que lorsque un carbone Sp³ est lié à un carbone Sp² , il existe un effet électrodonneur dérivé vers le carbone Sp² . Cet effet est notablement plus important dans l'intermédiaire de Wheland car il devient dans ce cas une hyperconjugaison isovalente.



(*) . L'énergie de la force d'attraction de Van der waals (0,05 - 0,5 Kcal/mol pour les gaz rares) .

(*) . Jean Diederik Van der waals (1827 - 1923) physicien néerlandais . C'est de son oeuvre que s'inspira son compatriote Kamerlingh-Onnes pour liquifier l'hélium . En 1910 , Van der waals se vit décerner le prix nobel de physique .

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) A.V . KISELEV et Y_a.I. YASCHIM .
la chromatographie Gaz - Solide , Paris (1969)
- (2) J. TRANCHANT .
Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse .Paris (1982)
- (3) ADAMSON .
Physical chemistry of surface , New - York (1960)
- (4) S.E. CHITOUR .
Chimie des surfaces introduction à la cotalyse , Alger (1980)
- (5) J.F. LE PAGE .
Catalyse de contact , Paris (1978)
- (6) J.FICINI , N.LUMBROSO - BADER .
Structure de la matière cinétique chimique (1981)
- (7) A.DELARUELLE . *chimie minérale belgique (1978)*
- (8) WHO'S . WHO
- (9) L.ALLINGER .
Chimie organique , Paris (1976)
- (10) D.BELOT .
Thèse de docteur ingénieur . STRASBOURG (1975)
- (11) A.BENDJAMA .
Thèse de magister . Alger (1981)
- (12) A.SAINT et YRIEIX .
Bull.soc.chim France 1,20 (1980)
- (13) Technique de l'ingénieur
" Constante thermique " .

