

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

13/85

وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1 ex

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية
المكتب

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHEQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Determination des Surfaces Specifiques
de quelques Produits Poreux

Proposé par :

A.TYCKOWSKI

Etudié par :

D.TOUIL

Dirigé par :

A.TYCKOWSKI

PROMOTION : JUIN 1985

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

Département : GENIE CHIMIQUE
Promoteur : A. TYCZKOWSKI
Elève Ingénieur : TOUIL Djamel

ديپارتمان الهندسة الكيميائية
المعهد الوطني للدراسات العليا
م. ت. ت. ت.
أ. ت. ت. ت.
ت. ت. ت. ت.

الموجود في قياس المساحات النوعية لبعض الأجسام المدمجة
لقد أحدثنا بعض التغييرات على جهاز لقياس المساحات النوعية،
تحققنا من قياس هذه لبعض الأجسام منها :
(الفحم المنشط ، البنتونيت ، أكسيد الألومنيوم ، و SiO_2 مجفف)

et : Détermination des Surfaces spécifiques de quelques produits Adsorbants

omé :
Le but de ce travail a été d'améliorer, la construction de quelques parties
d'un appareil volumétrique, Pouvant permettre l'établissement des équilibres
d'Adsorption de l'Azote sur quelques produits adsorbants (Silicagel, charbon
actif, l'entonite, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$) à $T = -196^\circ\text{C}$
ainsi que la détermination de leurs surfaces spécifiques.

ject : Determination of specific surface Areas of Different Adsorbants

tracts:
The Aim of this Work was primarily : Amelioration of the construction of specific
surface Area. Measuring apparatus determination the isotherms adsorption of
nitrogen on different Adsorbant at -196°C and Measurement of specific surface
Areas.

-oo0oo- DEDICAE -oo0oo-

A MES PARENTS

A MES FRERES ET SOEURS

A TOUS LES PROFESSEURS QUI ONT CONTRIBUE A MA FORMATION

A TOUS MES AMIS

JE DEDIE CE TRAVAIL.

-o- MEMBRES DE JURY -o-

President:

Mr: SE. CHIKOUR Professeur à l'ENBA

EXAMINATEURS:

Mr : TYCZKOWSKI Maître de conférence à L'ENPA

Mr : LYAKOV Maître de conférence à L'ENPA

Mme : ABBAS TURQUI Maître assistante à L'ENPA

Melle: MESBOUAA Maître assistante à L'ENPA

REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur A.TYCZKOWKI qui a proposé et dirigé ce travail par ces conseils , les fructueuses discussions que nous avons eues , il a contribué largement à la réalisation de ce travail .

Je remercie tous les professeurs et assistants (es) qui m'ont apporté des aides scientifiques , techniques et matérielles durant ce travail .

Je remercie Mr SE. CHITOUR qui a voulu présider ce jury , j'exprime ma Profonde gratitude à tous les membres du jury qui ont voulu m'honorer de leur présence dans ce jury .

TABLE DES MATIERES

Introduction	Pages
<u>PARTIE THEORIQUE</u>	
I. <u>THEORIE GENERALE D'ADSORPTION</u>	1
I.1/ <u>Définition</u>	1
I.2/ Types d'adsorption	1
1.3/ Chaleur d'adsorption	1
1.4./Facteurs influençant l'adsorption	2
II. <u>EQUILIBRE D'ADSORPTION</u>	2
II.1 Classification des isothermes	3
III./ <u>EQUATIONS DES ISOTHERMES</u>	3
III.1 Isotherme de LANGMUIR	3
III.2 " FRENDLISH	5
III.3 " de B.E.T.	6
IV METHODES DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES	6
IV.1/ Introduction	6
IV.2/ Méthode de B.E.T.	7
IV.3/ Méthode du point B	8
IV.4/ Méthode de LANGMUIR	9
V <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION</u>	10
<u>D'ISOTHERMES D'ADSORPTION</u>	
V.1/ <u>TECHNIQUE GRAVIMETRIQUE</u>	10
V.2/ <u>TECHNIQUE VOLUMETRIQUE</u>	10
V.2.1/ <u>APPAREIL DE DAMYANOV DESCRIPTION ET MESURES</u>	11
V.2.2. Appareil basé sur celui construit et conçu par EMMET (1841)	12
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
I./ Description de l'Appareillage	13
II./ <u>Adsorbants</u>	14
III./ Etude Experimentale	15
III.1/ Etalonnage de la Burette à Gaz	15
III.1/ Détermination des volumes libres	17

.../...

III.3/ EQUILIBRE D'ADSORPTION.	20
III.3.1/ Determination du volume mort	20
III.3.2./ Mesures d'Adsorption	20
III.4. <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	22
III.5 Calcul d'Erreur	23
IV . Conclusion	24

BIBLIOGRAPHIE

- INTRODUCTION -

La surface spécifique d'un adsorbant est sa caractéristique la plus importante : c'est la surface offerte par les pores d'un gramme de solide, on la détermine généralement à l'aide de la Théorie de B.E.T d'après l'isotherme d'un corps déterminé, on utilise souvent l'Azote à une température voisine de sa température d'ébullition normale. La surface spécifique s'exprime généralement en $[\text{m}^2/\text{g}]$.

Le travail que nous avons effectué a consisté en premier temps à l'amélioration d'un appareil volumétrique permettant de déterminer rapidement différents points d'isotherme d'adsorption.

Puis dans un deuxième temps, nous avons établi les isothermes d'adsorption (du charbon actif, Bentonite, Silicagel, etc...).

Enfin, en utilisant ces isothermes nous nous sommes proposés de déterminer les surfaces spécifiques, par trois méthodes différentes.

PARTIE

THEORIQUE

THEORIE GENERALE D'ADSORPTION

I.1. Définition

Le terme "adsorption " a été introduit par KAYER en 1881 pour designer la condensation des gaz sur une surface, par opposition à l'adsorption au cours de laquelle les molécules des gaz pénètrent dans la masse du solide. En 1909 Mc Bain a introduit le terme "sorption " pour designer en même temps l'adsorption et l'absorption.

L'adsorption définit alors la fixation des molécules à la surface et il est nécessaire d'étudier les forces responsables de cette fixation, selon les cas qui se présentent, on attribuera le terme d'adsorption physique pour les forces d'interactions faibles, comme les forces d'attraction de VANDER-WAALS et l'adsorption chimique pour les forces créant de liaisons solides comme dans les réactions chimiques.

Actuellement l'adsorption n'est utilisée industriellement que dans des domaines assez restreints (séchage, traitement des huiles traitement des gaz)

I.2. TYPES D'ADSORPTION

Il existe deux types d'adsorption qui different par leur nature et par les energie mises en jeu.

- l'adsorption physique ou adsorption de VANDERWALLS
- L'adsorption chimique ou chimisorption ou adsorption activée.

L'Adsorption physique est un phénomène réversible elle met en jeu des liaisons de faible energie entre adsorbant (surface de contact) et adsorbat (substance concentrée).

L'Adsorption chimique résulte d'une intersection chimique entre les molécules d'adsorbant et les molécules d'adsorbat, elle se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation.

I.3 C HALEUR D'ADSORPTION

Tout phénomène d'adsorption entraine une diminution de l'energie libre du système est exothermique ($\Delta H < 0$) cette chaleur peut s'obtenir par un calcul basé sur les isothermes d'Adsorption et aussi par la formule bien connue de CLAPEYRON :

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (I-1)$$

.../...

Une integration de cette expression donne :

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{Dh}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (I-2)$$

ou P1 et P2 representent les pressions necessaires pour produire la même adsorption (X) de soluté aux températures T1 et T2 respectivement.

I.4 FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Tous les equilibres d'adsorption sont fonction de la température, de la pression ou de la concentration des solutés.

I.4. a/ TEMPERATURE

Comme l'adsorption est un processus exothermique ($Dh < 0$), l'action de la température sur l'adsorption sera de depeupler la surface du solide

I.4. b/ PRESSION

Pour les faibles pression le taux d'adsorption suit généralement la loi de FREUNDLISH.

$$\frac{X}{m} = K.P^h \quad (I.3)$$

I.4. c/ TAILLE DES MOLECULES

les pores de dimensions moléculaires peuvent adsorber ou rejeter des adsorbats sur la base de leur taille.

I.4 d/ NATURE DE L'ADSORBANT

La Surface spécifique d'un adsorbant est sa caractéristique la plus importante, les adsorbants ont une Action spécifique, par exemple le gel de silice est un adsorbant énergique de l'eau, le charbon actif au contraire, est un adsorbant médiocre pour l'eau.

II/ EQUILIBRE D'ADSORPTION D'UN CORPS PUR GAZEUX

L'adsorption d'un gaz par un solide se manifeste par l'existence à l'interface solide gaz d'une couche où la répartition des molécules est différente de celle régnant au sein du gaz.

où

$V = n + 2 - Y$
 $V =$ Variance
 $n =$ Nombre de constituants dans la phase fluide
 $y =$ Nombre de phases superficielles

si on considère un corps pur, la variance est ($V = 2$), Autrement dit, à une température et une pression fixées une masse donnée d'adsorbant retient une quantité bien déterminée de gaz lorsque l'équilibre est atteint.

.../...

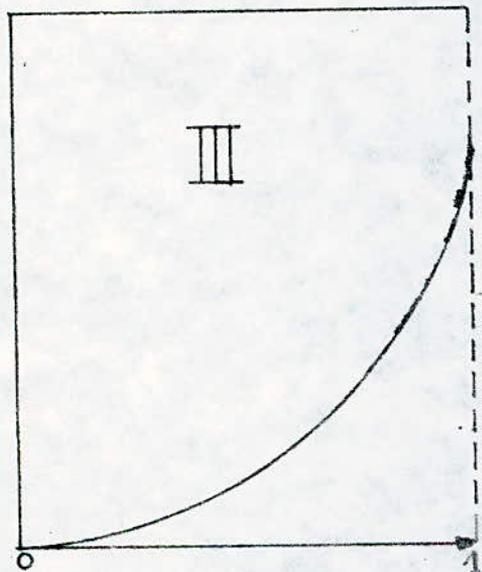
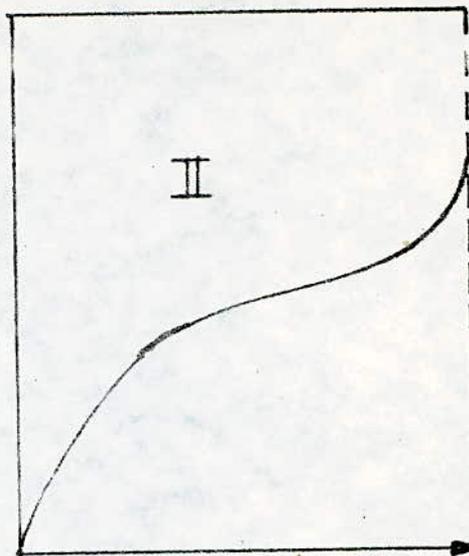
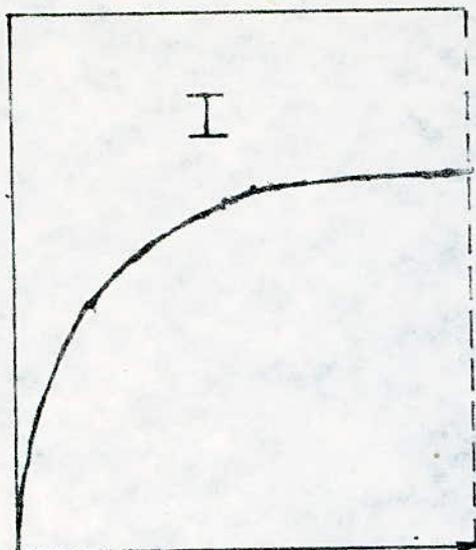
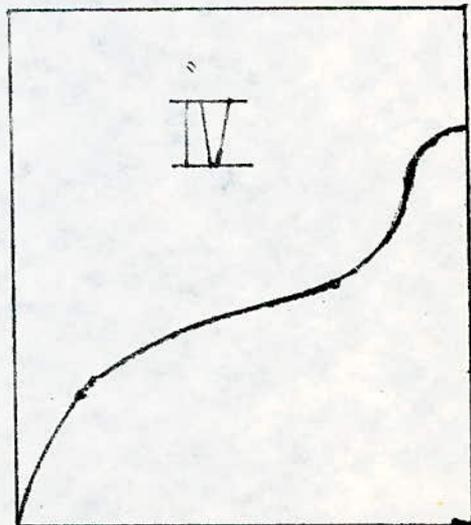
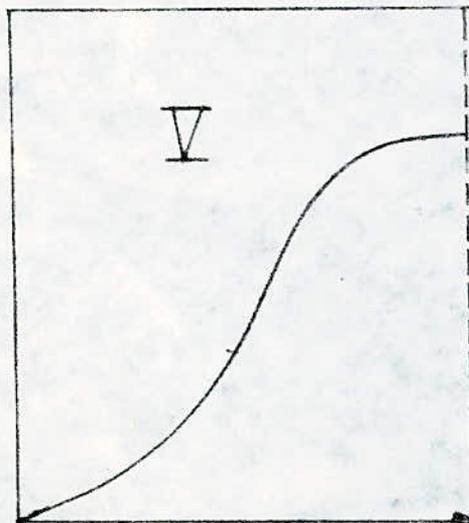
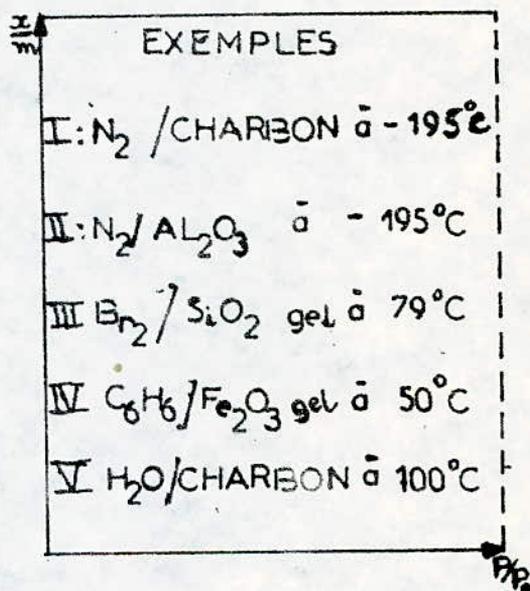


FIG 1



II. 1. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES.

L'Examen de divers resultats publiés par divers chercheurs a permis à BRNNAUER , DEMING et TELLER (1940) de constater qu'aux températures inférieures à la température critique du gaz, les isothermes rencontrées se divisent en 5 groupes.

II. 2. INTERPRETATION DES ISOTHERMES

- L'Isotherme du type I represente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux où à "micropores" de diamètre inferieur à 25° A.

- L'Isotherme II assez fréquente s'obtient quand les couches polymoléculaires apparaissent après le recouvrement total de la surface par une couche monomoléculaire.

- L'Isotherme III , peu fréquente indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption le comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène.

- Les isothermes IV (fréquente) et V (rare) s'obtiennent quand la surface du solide est formée de bores ou se produit une condensation capillaire du gaz (facilement liquéfiable).

III) EQUATIONS DES ISOTHERMES

En étudiant l'allure des differentes isothermes certains chercheurs ont poussé leurs études et on essayé d'interpreter ces formes de courbes par des relations mathématiques.

III. 1 ISOTHERME DE LANGMUIR - COUCHE MONOMOLECULAIRE

LANGMUIR a proposé l'equation suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{a.P}{1+bp} \quad (III.1)$$

où a et b sont des constantes experimentales dépendant du fluide et du solide et de la température.

III. 1. a/ HYPOTHESES

l'équation repose sur les hypothèses suivantes :

- on admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- l'Adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide , chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.

.../...

- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'Adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

III 1. b/ DEMONSTRATION CINÉTIQUE DE L'EQUATION PROPOSEE

La limite d'adsorption est atteinte quand on augmente la pression - avant que l'on atteigne cette limite, une partie de la surface doit rester vacante et chaque état stationnaire doit, en réalité, être un équilibre dynamique entre la vitesse de condensation des molécules de la phase gazeuse frappant la surface libre du solide et la vitesse d'évaporation des molécules condensés de la surface occupée.

Appelons S_0 la fraction de surface unitaire non recouverte. ($\theta = 1 - S_0$) sera donc la fraction déjà recouverte, et supposons que chaque molécule agit indépendamment des autres aussi bien dans la phase condensée que le gaz (fig 2). La vitesse de condensation est proportionnelle au nombre de molécules incidentes donc à P et à l'aire disponible, donc à S_0 , soit $K.P.S_0$, la vitesse d'évaporation est proportionnelle au nombre de molécules fixés, soit $\bar{K}(1-S_0)$.

L'Equilibre dynamique est réalisé quand la vitesse de condensation des molécules est égale à leur vitesse d'évaporation, c'est à dire quant

$$K.P.S_0 = \bar{K}(1-S_0) \quad (III-2)$$

Expression équivalente à

$$\theta = 1-S_0 = \frac{KP}{K\bar{P} + \bar{K}} = \frac{bP}{1+bP} \quad (III.3)$$

où $b = \frac{\bar{K}}{K}$, de même nature qu'une constante d'équilibre

b est le coefficient d'adsorption propre à la nature du gaz et à la surface adsorbante et qui dépend de la température.

b peut être exprimé par une relation du type

$$b = \frac{X}{B\sqrt{2\pi KMT}} \quad (III.4)$$

Avec X et B des constantes, K constante de BOUZMAN si l'on appelle m_0 la masse du gaz fixé quand toute la surface du solide est recouverte

ou a évidemment : $\frac{m}{m_0} = \theta = 1-S_0$

.../...

et en definitive

$$m = m_0 \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{III.5})$$

C'est l'une ou l'autre des expression (III.1) (III.3) (III.5) que l'on appelle la formule de LANGMUIR.

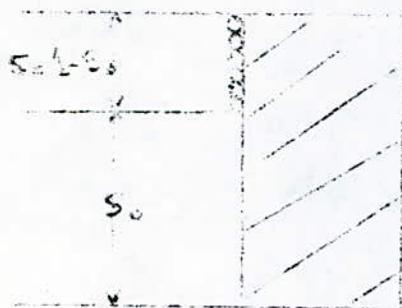


Fig 2

Adsorption en couche monomoléculaire

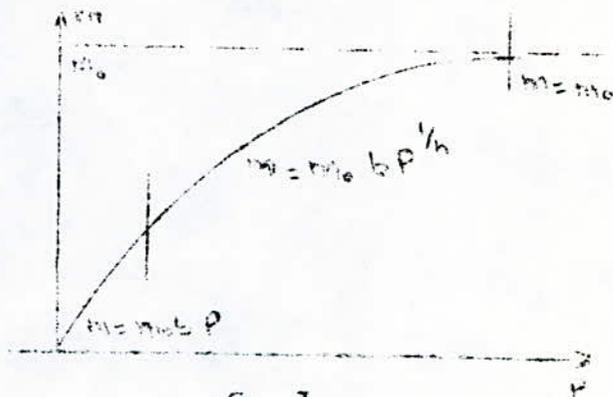


Fig 3

Formulation de l'isotherme de LANGMUIR selon le Domaine de pression.

On notera qu'aux basses pressions l'equation de LANGMUIR se réduit a $m = m_0 b P$ une relation qui rappelle la loi d'HENRY. Aux hautes pressions ou pour un gaz fortement adsorbée ($1 \ll bP$) la surface sera complètement saturée et une augmentation de pression n'augmentera plus la quantité sur l'adsorbant puisque

$$m = m_0 \cdot \frac{bP}{bP} = m_0$$

Dans le Domaine intermédiaire, l'isotherme doit être traduit par la formule générale $m = m_0 \frac{bP}{1 + bP}$

Mais on peut aussi l'exprimer d'une autre manière tenant compte qu'aux faibles pressions m varie proportionnellement à P , c'est à dire comme P^1 et qu'aux fortes pressions elle est indépendante de P , c'est à dire qu'elle varie comme P^0 ; On peut admettre qu'aux valeurs intermediaires m varie comme

$$P^{\frac{1}{n}} \quad (\text{où } n > 1) \quad \text{et que :} \quad m = m_0 b P^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.6})$$

III.2 EQUATION DE FREUNDLISH

Les isothermes du type I se rencontrent essentiellement en chimisorption. Dans de nombreux cas, on peut représenter ces courbes par la formule empirique suivante

$$\frac{x}{m} = K \cdot P^h \quad (\text{III.7})$$

.../...

.../...

où X est la quantité de gaz (en milligrammes ou en millilitres à T.P.N)
 adsorbée sur m grammes de solide p = Pression d'équilibre
 K et N , constantes expérimentales positives, fonctions de la température
 et de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.
 cette relation, proposé par BOEDECKER (1859) et KUSTER (1894) est généra-
 lement appelée Equation de FREUNDLISH (1909) qui fut le premier à l'étudier
 et l'appliquer, la constante n est toujours inférieure à 1 (n = 0,3 à 0,5)

Cette équation est peu applicable car elle n'est valable que dans un
 domaine réduit de pressions.

EQUATION DE B.E.T.

En 1938 BRUNAUER, EMMETT et TELLER développent la théorie de LANGMUIR
 pour permettre son application dans le cas d'adsorption polymoléculaire. Une
 des hypothèses supplémentaire fut la possibilité de coexistence de couches
 superposées - l'équation obtenue, dite de "B.E.T." est comme suit :

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_0 - P) \{1 + (C-1) P/P_0\}} \quad \text{(III.8)}$$

où V est le volume (à T.P.N) adsorbé à la pression P sur le solide donné

V_m est le volume (à T.P.N) nécessaire pour former une couche monomoléculaire.

P₀ : la tension de vapeur de l'adsorbat liquide

C : Constante

Pour le cas plus général, où l'adsorption est limitée à n couches, l'équation
 de B.E.T. est plus compliquée à n couches, l'équation de B.E.T.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C (P/P_0)}{1 - P/P_0} \frac{1 - (n-1) (P/P_0)^n + n (P/P_0)^{n+1}}{1 + (C-1) (P/P_0) - C (P/P_0)^{n+1}} \quad \text{(III.9)}$$

on retrouve comme cas particuliers de cette équation

- l'équation (III.8) de B.E.T. pour n → ∞

- l'équation (III.5) de LANGMUIR pour n = 1

IV METHODES DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

I V.1 INTRODUCTION

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface
 par unité de masse, elle est exprimée en (m²/g)

Nous définissons la capacité de monocouche V_m d'un solide par rapport
 à un gaz comme étant la quantité de gaz qui sera nécessaire pour couvrir le
 solide d'une couche monomoléculaire complète à l'adsorption.

.../...

.../...

La capacité de monocouche V_m est exprimée le plus souvent en cm^3 de gaz par gramme du solide, ce volume étant ramené dans les conditions normales de pression et de température (cm^3 à T.P.N.).

Designons par q_m le nombre de molécules de gaz adsorbées par gramme de solide pour former une monocouche complète et par σ la surface occupée par une molécule de gaz en Å^2 ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)

La surface spécifique s'écrit :

$$S = \sum (\text{m}^2/\text{g}) = q_m \sigma \cdot 10^{-20} \quad (\text{IV-1})$$

q_m est relié par :

$$q_m = \frac{V_m}{22400} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 0,269 V_m \cdot 10^{20} \quad (\text{IV-2})$$

d'où $S (\text{m}^2/\text{g}) = 0,269 V_m (\text{cm}^3/\text{g} \text{ à T.P.N.}) \cdot \sigma (\text{Å}^2)$

IV.2. METHODE DE B.E.T.

l'équation (III.8) peut se mettre sous la forme suivante

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{IV.3})$$

en traçant $\frac{P}{V(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, on obtient une droite de

penste $\frac{C-1}{C V_m}$ et d'ordonnée $\frac{1}{V_m C}$

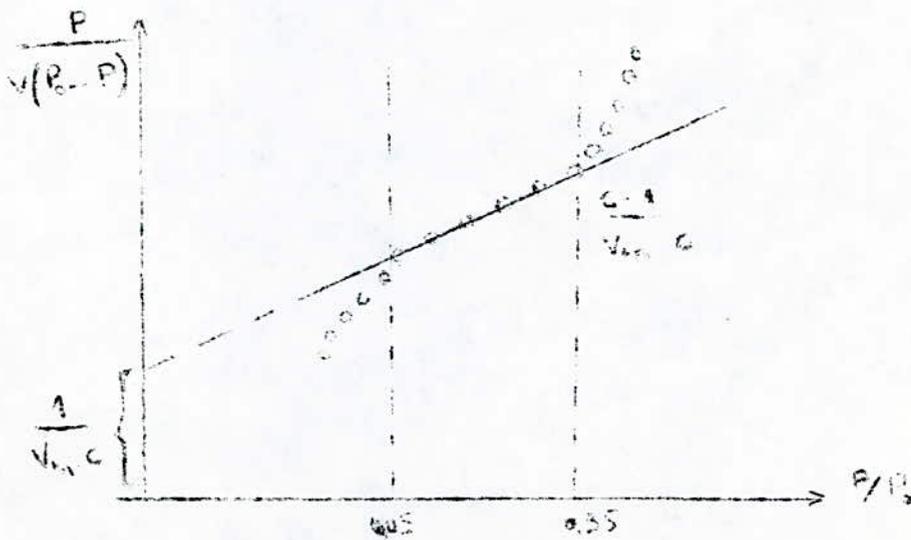


Fig 4

.../...

.../...;

La pente et l'ordonnée permettent de calculer les valeurs de V_m et C

Designons la pente $E = \frac{c - 1}{V_m \cdot c}$

et l'ordonnée $F = \frac{1}{V_m \cdot C}$

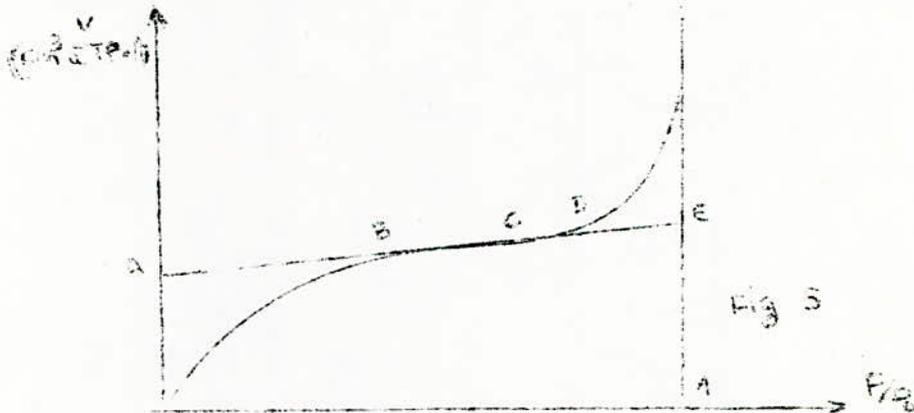
Il vient $P = (C-1) F$
d'où $C = \frac{E + F}{F}$

et $V_m = \frac{1}{E + F}$ (IV 4)

Cette méthode donne des résultats en accord avec l'expérience dans l'intervall $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

IV.3 METHODE DU POINT B

BRUNAUER ET EMMETT en considérant les isothermes de type II ont pensé que V_m devrait correspondre à un point remarquable de l'isotherme. d'après ces auteurs un isotherme de type II comprend 5 point remarquables denommés A,B,C,D,E, (fig 5)



chacun des 5 Points manifeste un écart plus ou moins important avec la valeur vraie.

Point choisi	ECART Mesuré
A	7 à 28 %
B	3 à 12 %
C	5 à 17 %
D	7 à 20 %
E	4 à 27 %

.../....

.../...

Nous constatons que le point "B" donne l'écart le plus faible; Ce resultat a été confirmé par BRUNAUER et EMMETT qui ont remarqué que la combe donnant la chaleur d'adsorption en fonction du volume adsorbé presentait le plus souvent un maxum pour la valeur de l'ordonnée du point B de l'isotherme.

IV. 4 METHODE DE LANGMUIR

En remplaçant n = 1 dans l'équation (III.9) on obtient l'équation de LANGMUIR.

$$\frac{P}{V} = \frac{P_0}{CV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (IV.5)$$

En taçant $\frac{P}{V}$ en fonction de P on obtient une droite de pente $\frac{1}{V_m}$ et d'ordonnée $\frac{P_0}{CV_m}$

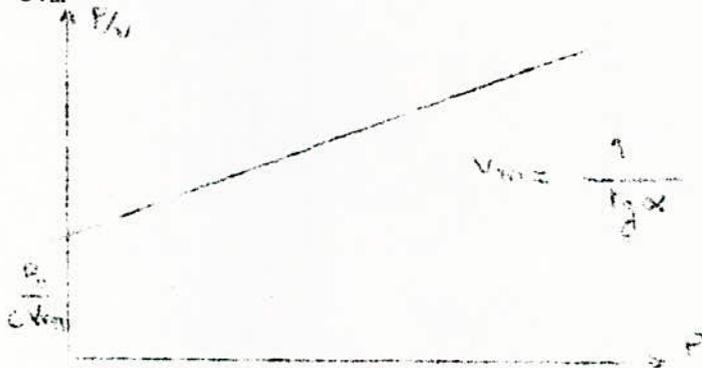


Fig 6

REMARQUE :

Il est à signaler que la plus part des isothermes de type I resultent d'une chimisorption, ils ne sont pas utilisés pour la determination des aires spécifiques sauf dans certains cas exceptionnels, l'equation de LANGMUIR est alors utilisée pour determiner...

IV TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION D'ISOTHERMES D'ADSORPTION :

/)ous allons nous limiter au cas de la rétention des gaz. Par les solides et ne donner que le principe des deux techniques les plus utilisées.

1°) Technique gravimétrique :

On utilise très souvent un appareil appelé balance de MAC-BAIN qui est en fait un dynamomètre.

La nacelle contenant l'échantillon est suspendue à une spirale de silice fondue. Après dégazage du Solide et sa mise en présence avec le gaz, la spirale s'allonge sous l'effet de la variation de masse due à l'adsorption. Celle-ci est connue si on fait un étalonnage préliminaire de l'appareil. La mesure est délicate, de très petites variations de température pouvant modifier la longueur de la spirale. En outre l'échantillon et la spirale ne sont en général pas à la même température, qui est celle de la mesure pour le premier est de la pièce pour la seconde, ce qui peut provoquer des courants de convection et par voie de conséquence des oscillations de tout l'équipage mobile.

RESULTATS DES MESURES

On constate que la quantité de gaz retenu par le solide croit de plus en plus lentement à mesure que le phénomène progresse, puis cesse de varier : il finit par ce produire un équilibre.

2°) Technique volumétrique :

On fait un vide poussé sur l'échantillon étudié pour le dégazer autant que faire se peut et opérer sur une surface propre. Puis on fait communiquer la cellule contenant l'échantillon avec le volume gradué contenant le gaz, la pression peut être lue sur un manomètre.

Si le volume gradué se trouve sur une cuve à mercure on voit monter le niveau du liquide à mesure que le gaz est adsorbé.

On peut connaître la quantité adsorbée dans les conditions considérés si on connaît la variation de volume du volume gradué ainsi que les pressions initiale et finale.

...../.....

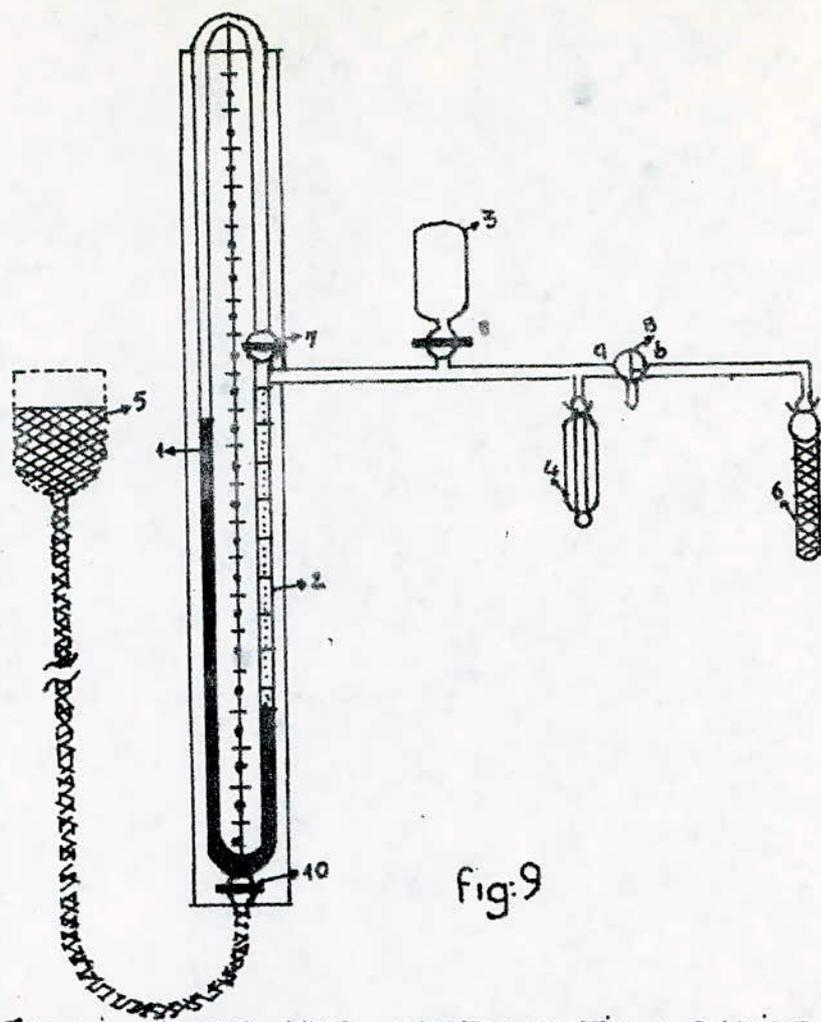


fig:9

APPAREIL POUR UNE DETERMINATION RAPIDE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

1. Manomètre à mercure
2. Burette à gaz
3. Ampoule à gaz
4. Ampoule contenant l'adsorbant
5. Réservoir à mercure
6. Ampoule contenant les tamis moléculaires pour la désorption
- 7, 8, 9. Robinets à une voie
10. Robinet à trois voies

XV 2.1. APPAREIL DE DAMYANOV (Fig.9)

DESCRIPTION & MESURES D'ADSORPTION

C'est une variante de modèle proposé par KLYACHKO-GVRVICH

- Ses nouveaux éléments sont :
- La burette à gaz 2 qui joue le rôle de la 2eme branche d'un manomètre en U.
- L'ampoule à gaz 3 et le réservoir à mercure 5 : ce dernier, relie au robinet 10 par un tuyau en caoutchouc, n'est utilisé que pour l'étalonnage de l'Appareil.
- L'ampoule 4 dans laquelle se trouve l'adsorbant et qui placée dans un vase de DEMAR.

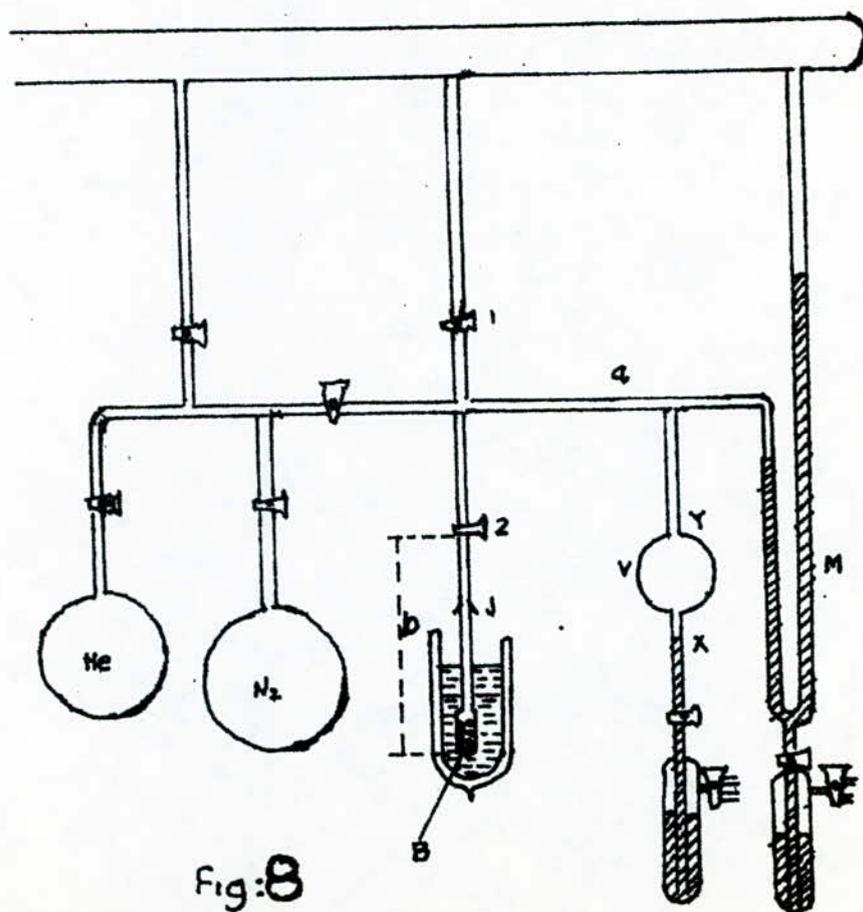
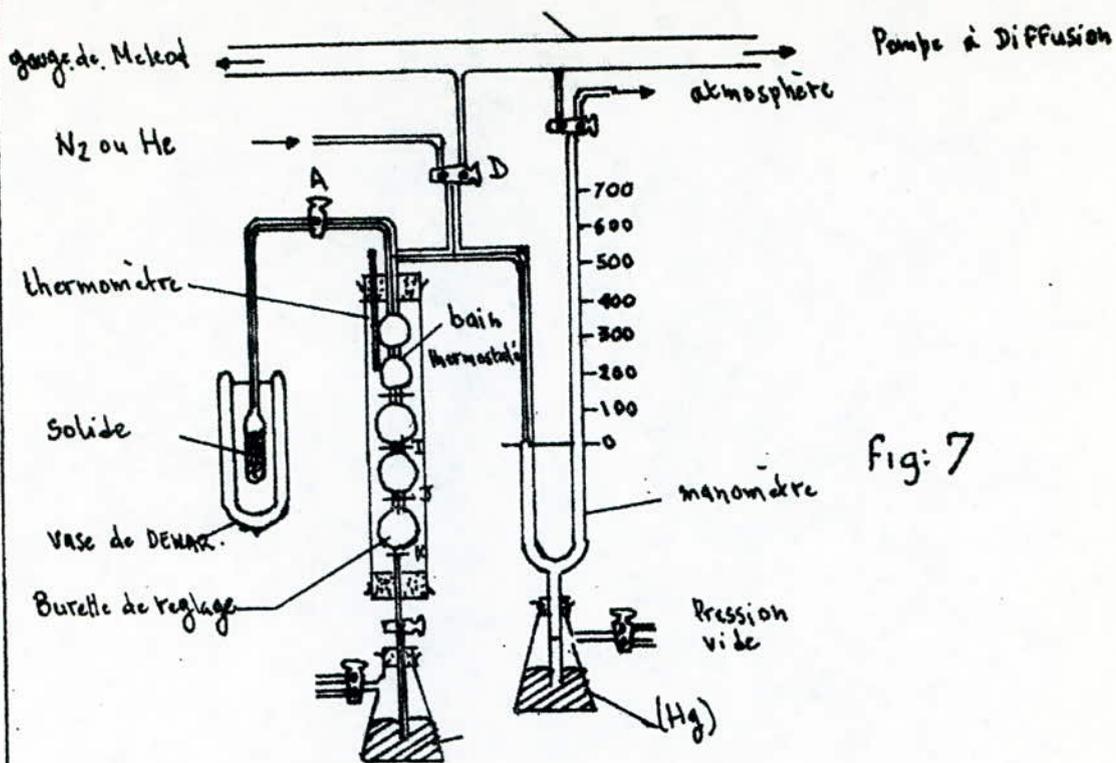
La pompe à vide est remplacée par l'ampoule 6, plongée dans l'Azote liquide et dans laquelle on met du charbon actif ou des tamis moléculaires.

Le but de la calibration est la détermination du "Volume mort" V_0 compris entre la plus haute division de la Burette à gaz et les Robinets 7, 8 et 9 du volume V_g de l'Ampoule 3 contenant le gaz, et en fin du volume de l'adsorbant dont la température est égale à celle de l'AZOTE liquide.

Les volumes V_0 et V_g sont déterminés après avoir fait le vide dans l'appareil et après avoir introduit une certaine quantité d'Azote et ceci par désorption du gaz adsorbé dans l'ampoul 6 en faisant varier la position du réservoir à mercure, la pression du gaz adsorbée est changée plusieurs fois tout en lisant à chaque fois le volume V_x du gaz adsorbé correspondant une certaine quantité d'Adsorbant est placée dans l'ampoule 4

- L'ampoul 6 est mise dans l'Azote liquide et les robinets 8 et 9 sont ouverts (position a - b pour 9). Le robinet 8 est ensuite fermé après que le niveau de mercure ait atteint un même niveau dans les deux branches du manomètre.

Du gaz est ensuite injecté dans l'appareil jusqu'à atteindre une pression relative d'environ 0,33 à 0,35, le robinet 9 est alors tourné dans la position b - c . La pression P_1 et le volume V_1 sont lus pour pouvoir déterminer le nombre de moles de gaz dans l'appareil.



L'ampoule 4 est ensuite plongée dans l'Azote liquide et après environ 15 mn, quand l'équilibre d'adsorption est atteint, on lit la pression d'équilibre et le volume V_1 , le nombre de moles de gaz non adsorbée n^o est alors calculé.

La différence $n_0 - n_1$, donne le nombre de moles de gaz adsorbées correspondant à la première pression relative.

IV 2.2. APPAREIL BASE SUR CELUI CONSTRUIT ET CONCU

PAR EMMETT (1841)

La figure (7) représente le schéma d'un appareil volumétrique basé sur celui construit et conçu par EMMETT pour les mesures des aires spécifiques des solides par adsorption d'Azote à -195° C. Il consiste en une burette à gaz raccordée au moyens d'un capillaire à un manomètre, une cellule contenant le solide, un réservoir de gaz et un système de pompage.

Après avoir désorbé sous vide la masse de solide à une température suffisamment élevée, on ferme les robinets A et D, on admet le gaz dans la burette jusqu'au trait-inférieur - K - Le robinet d'admission du gaz (D) étant fermé, on ramène le niveau de mercure jusqu'au niveau de référence - 0 - le volume initial du gaz dans l'appareil est alors égal à la somme des volumes V_0 et V_b (V_0 Volume libre ; V_b = Volume du gaz dans la burette connu). Il est nécessaire de ramener les volumes aux conditions normales (T.P.N.).

L'adsorption fait baisser la pression dans l'appareil et on doit diminuer la quantité de mercure dans le manomètre pour ramener le niveau à - 0 - . Pour obtenir les pressions correspondantes à l'adsorption d'autres volumes de gaz, on soulève progressivement le niveau de mercure dans la burette jusqu'aux traits J.I.H. etc.... en ramenant chaque fois au niveau - 0 - le mercure du manomètre connaissant le volume de chaque ampoule de la burette, un calcul simple donne le volume du gaz restant dans l'appareil ce qui permet de calculer le volume adsorbée.

La fig (8) représente le même type d'appareil seulement la burette à gaz est substituée par 1 seule ampoule de volume connue entre les traits x et y.

PARTIE

EXPERIMENTALE

I/ : DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE (VOIR SCHEMA) :

Comme tout appareil Volumetrique, notre appareil se compose de plusieurs ensembles suivants ;

I.1/ : BURETTE A GAZ :

Elle constitue l'ensemble fondamental de l'appareil et Consiste en un système de deux branches graduées en mm permettant la lecture de volume ainsi que la Pression du Gaz.

I.2/ : PRODUCTION DU VIDE :

Nous avons utilisé une pompe à palettes, fonctionnant en vide primaire de l'ordre de 1 mm Hg.

I.3/ : MANOMETRE EN U :

L'utilisation de ce manomètre nous permet de rectifier la Pression lue sur la Burette à Gaz.

I.4/ : RESERVOIR A MERCURE :

Ce reservoir permet d'alimenter notre Burette en mercure, de plus il nous permet soit de comprimer soit de détendre le Gaz à l'intérieur de l'appareillage, simplement en elavant ou en aboissant sa position.

I.5/ : RESERVOIR D'ALIMENTATION :

C'est une Ampoule à deux colles (Ampoule I) dont l'un est relié à l'appareillage, alors que l'autre est branché au monotendeur de notre Bouteille à Gaz par l'intermédiaire d'un tyan de bonne étanchéité.

I.6/ : Ampoule détalonnage : (Ampoule II)

Dans le cadre de l'etalonnage, nous avons utilisé une Ampoule de volume connue (determiné par remplissage au mercure).

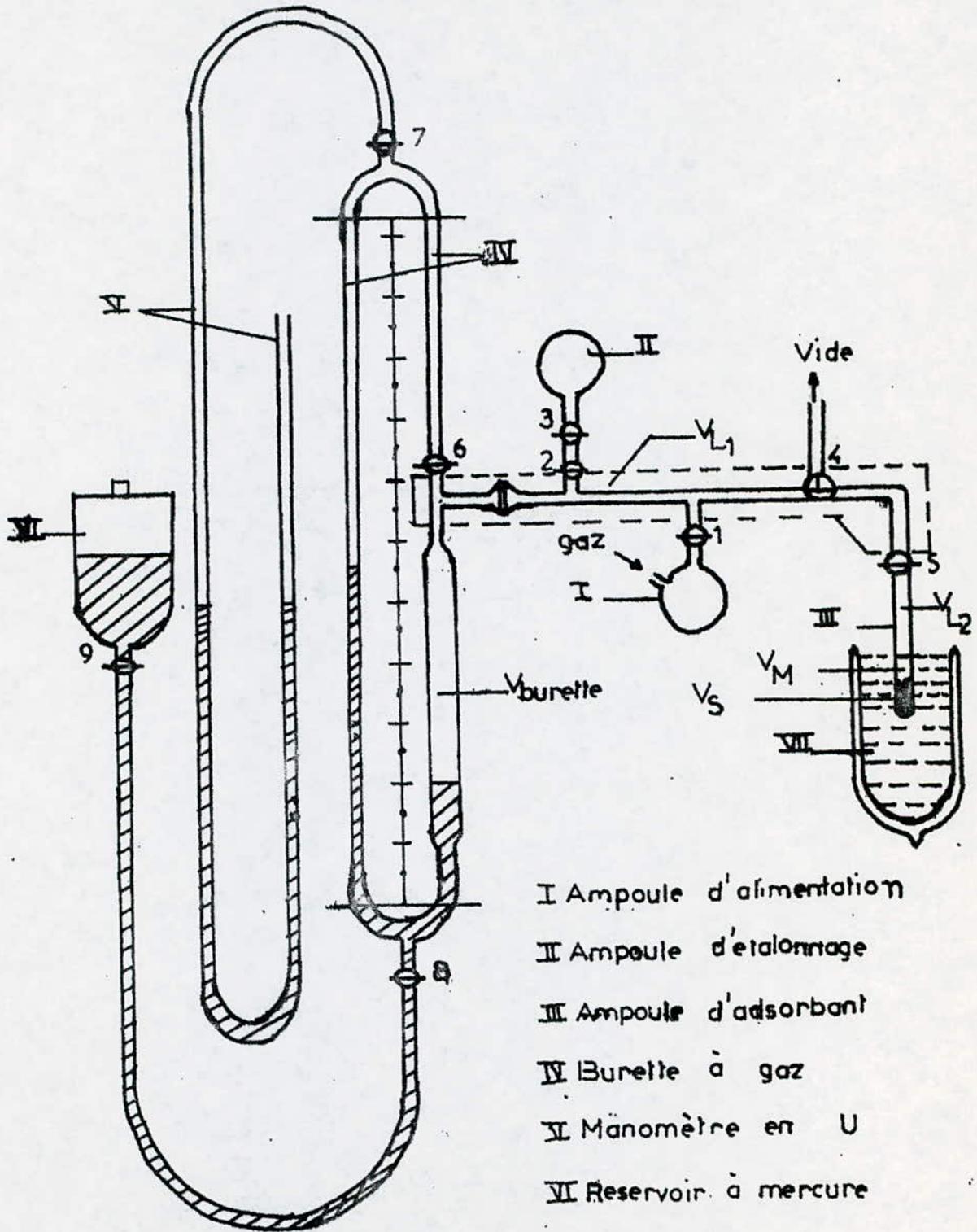
1.7/ AMPOULE D'ECHANTILLON (Ampoule 3)

Cette ampoule porte l'abantillon d'adsorbant est innergé dans un cryostat rempli d'Azote liquide pour les mesures d'adsorption.

1.8/ REGENERATION THERMIQUE

Pour la régénération thermique des adsorbants nous avons utilisé un mouchoir chauffant, fonctionnant sous une tension de 110V, ainsi que l'étude de notre laboratoire

SCHEMA DE L'APPAREILLAGE



- I Ampoule d'alimentation
- II Ampoule d'étalonnage
- III Ampoule d'adsorbant
- IV Burette à gaz
- V Manomètre en U
- VI Réservoir à mercure
- VII Azote liquide

ADSORBANTS

Ce sont des corps dont la structure est telle qu'elle offre une surface considerable au contact de l'adsorbant , les adsorbants utilisés sont les suivants:

- CHARBON I
- CHARBON II
- BENTONITE Naturelle .
- GELS de Silice (I, II)
- ALUMINE Activée avec un dépôt de pt à 0,35 % (PT/AL2 O3)

CHARBON I;II

Ce sont des charbons de meme nature hollandais (STORK) mais de differentes granulations.

GELS de Silice (I,II)

Ces gels ont été synthetisés à deux ph differents durant un projet de fin d'etude .

ADSORBANTS	GRANULATION (d) = mm
CHARBON I	1,25 (d) 2,0
CHARBON II	10,5 (d) 1,0
SILICE -GEL I	10,112 (d) 0,28
BENTONITE	10,25 (d) 0,28
Pt AL2 O3	11,3 (d) 1,6

III. /ETUDE EXPERIMENTALE/ :

III.1/ : ETALONNAGE DE LA BURETTE A GAZ :

Comme le diamètre intérieur de la partie droite de notre Burette n'était pas connue, il nous était nécessaire d'accéder à son étalonnage et cela tout en suivant le mode opératoire suivant :

MODE OPERATOIRE :

- 1 - On ferme les Robinets 2.3.6.7.9 et on ferme les Robinets 1.5.8.
- 2 - On fait le vide primaire de l'appareillage par l'intermédiaire du Robinet 4 en position à (I) jusqu'à l'établissement de l'équilibre dans le manomètre en U.
- 3 - On met le robinet 4 dans la position b (→) et on ferme les robinets 3.6 et 7.
- 4 - On introduit une certaine quantité d'Azote tout en ouvrant doucement le robinet 1, et on obtient ainsi l'état d'équilibre -0- qui correspond à (P_0, n_0, v_0) et h_0 (hauteur d'élevation du niveau de mercure).
- 5 - On ouvre le robinet 3, d'où la détente du gaz à l'intérieur de l'Ampoule (II) on obtient un autre état d'équilibre 1, correspondant à (P_1, V_1, N_0 , et h_1).
- 6 - Après cette détente, on ouvre le robinet 8 et on laisse le niveau de mercure remonter d'une certaine hauteur arbitraire (Compression de l'Azote) on ferme ce même robinet et on note l'état d'équilibre 2, correspondant à (P_2, N_0, V_2 et h_2).

NOMONCLATURE UTILISE :

- PO = Pression d'introduction d'Azote..... mm Hg
- P1 = Pression de detente mm Hg
- P2 = Pression de compression mm Hg
- V* = Volume de l'Ampoule (II)..... Cm³
- VB = Volume lue sur la Burette..... Cm³
- Sh1 = h1 - h0 = différence de niveau du mercure mm.
- Sh2 = h2 - h0 = " " " " " mm.
- X = VB/h..... Cm³/mm
- Vo = Volume libre + Volume de la Burette..... Cm³

METHODE DE CALCUL :

En appliquant la Relation de BOYLE - MARIOTTE soit PV = nRT = cte, puisque le nombre de moles reste inchangé et la Température aussi demeurant constante on a:

$$PoVo = P1 (Vo + V* - Dh1 \cdot X) \quad (1)$$

$$PoVo = P2 (Vo + V* - Dh2 \cdot X) \quad (2)$$

de (1) on tire

$$Vo (Po - P1) = P1 (V* - Dh1 \cdot X) \quad (1)$$

de (2) on tire

$$Vo (Po - P2) = P2 (V* - Dh2 \cdot X) \quad (2)$$

en divisant $\frac{(1)}{(2)}$ on obtient l'equation (3)

$$\frac{Po - P1}{Po - P2} = \frac{P1}{P2} \left[\frac{V* - Dh1 \cdot X}{V* - Dh2 \cdot X} \right] \quad (3)$$

d'où $\left[\frac{Po - P1}{Po - P2} \right] \cdot \frac{P2}{P1} = \frac{V* - Dh1 \cdot X}{V* - Dh2 \cdot X} \quad (3')$

on pose $\left[\frac{Po - P1}{Po - P2} \right] \cdot \frac{P2}{P1} = A$

on Obtient :
(4)

$$V* (1 - A) = Dh1 - Dh2 \cdot A$$

Sur une série d'expériences, nous en avons sélectionné les Résultats les plus reproductibles (Voir table au 1) on obtient finalement une valeur moyenne de (VB/h)

$$\text{Valeur Moyenne} = 0,073 \text{ Cm}^3 / \text{mm}$$

II.2/ : DETERMINATION DES VOLUMES LIBRES :

Avant d'aborder les mesures d'adsorption, il est nécessaire de déterminer les volumes libres VL1 et VA définis Comme suit :

VL1 : Volume compris entre la plus brante division de la Burette et les robinets 1.2.5.6 (Le Robinet 4 étant en position 6) (Voir Fig n° 2)

5.6.7.9.10.

VA : Volume de l'Ampoule d'abontillon (VA = VL2 + VL3)

VL2 : Partie du Volume de l'Ampoule sous la Température Ambiante.

VL3 : Du Volume immergé dans l'Azote liquide (détenu par remplissage au mercure VL3 = 1,16 Cm³).

MODE OPERATOIRE :

- 1°) On ouvre les Robinets 5.6.7.9. Les Robinets 1.2.8 étant fermés.
- 2°) On fait le vide primaire par la voie du robinet 4 en Position à (T)
- 3°) Après établissement de l'équilibre, on ferme les Robinets 5,7 et 9 et on envoie une certaine quantité de Gaz on note l'état d'équilibre - 0 -
- 4°) On ouvre le robinet 8 et on exerce la 1er compression jusqu'à une hauteur h₁ sur ce même robinet, on note l'état d'équilibre 1.
- 5°) Après on ouvre ce même robinet et on exerce la 2ème compression jusqu'à l'état d'équilibre 2.
- 6°) Après fermeture du robinet 8, on ferme le robinet 5, d'où la Detente du Gaz à l'intérieur de l'Ampoule (III) on obtient l'état d'équilibre 3 caractérisé par (P₃, h₃, VL1 + VA + VB₃).

.../...

Etalonnage de la Burette à gaz

Tableau 1

$$V^* = 123,96 \text{ cm}^3$$

$$P_{\text{atm}} = 760 \text{ mmHg}$$

essais	P m. m. Hg	P_1 m. m. Hg	P_2 m. m. Hg	$V^*(H+A)$ C.m ³	Δh_1 m. m.	Δh_2 m. m.	$A\Delta h_2 - \Delta h_1$ m. m.	α cm ³ /m.m.
1	268	76	79	6,94	51	139	95,734	0,073
2	260	73	75	4,71	50	120	74,560	0,063
3	312	91	96	9,79	60	138	142,852	0,069
4	223	64	66	5,45	42	136	99,984	0,054
5	205	60	63	8,92	38	149	121,728	0,073
6	269	77	80	6,31	51	135	91,425	0,074
7	142	42	44	8,55	26	103	89,450	0,096
8	216	62	66	11,53	41	170	144,810	0,080

7°) : On ouvre le robinet et on comprime le gaz, jusqu'à l'état d'équilibre.

METHODE DE CALCUL :

En considérant les états 0, 1, 2, 3 et 4 deux à deux et en se basant toujours sur la loi de BOYLE MARIOTTE (PV = Cte) on a donc :

$$P_x (V_{Bx} + V_{L1}) = P_y (V_{By} + V_{L1}) \quad (5)$$

où X = 0, 1, 2 et Y = 1, 2 X ≠ y

$$V_{L1} = \frac{P_x V_{Bx} - P_y V_{By}}{P_y - P_x} \quad (6)$$

Après ouverture du robinet 5 on a :

$$P_x (V_{Bx} + V_{L1}) = P_z (V_{Bz} + V_{L1} + V_A) \quad (7)$$

X = 0, 1, 2 , z = 3, 4

$$V_A = \frac{P_x (V_{Bx} + V_{L1}) - P_z (V_{Bz} + V_{L1})}{P_z} \quad (8)$$

EXEMPLE DE CALCUL :

Soit à considérer le 1^{er} essai on l'oua obtenu les résultats suivants :
avec les états 0 et 1 on a :

$$V_L = \frac{326 \times 19,98 - 378 \times 14,44}{378 - 326} = 20,29 \text{ m}^3$$

avec les états 1 et 2 on a :

$$V_L = \frac{378 \times 14,44 - 414 \times 11,51}{414 - 378} = 19,26 \text{ Cm}^3$$

On fait les calculs de la même manière pour les états 0 et 2 et cela pour tous les essais considérés.

Après la Détermination des volme V_{L_1} moyen, on determine le volume VA de

l'Ampoule III.

En considerant les états 0 et 3 on a :

$$VA = \frac{326 (19,61 + 19,98) - 382 (19,61 + 10,85)}{382}$$

$$\underline{VA = 3,33\text{Cm}^3}$$

On opère de la même manière avec les états (0 et 4) 1 et 3, 1 et 4, 2 et 3, 3 et 4.

Ainsi les resultats de Detervation de VA et V_{L_1} se Resument dans le
tableau 3 et on arme finalement à :

Determination des volumes libres V_L et V_A

tableau : 2

$P_{atm} = 759 \text{ mmHg}$

classe essais	0	1	2	3	4	0-1	0-2	1-2	3-0	4-0	3-1	4-1	3-2	4-2
	P_0 (m.m.Hg)	P_1	P_2	P_3	P_4	V_{L_1}	V_{L_1}	V_{L_1}	V_A	V_A	V_A	V_A	V_A	V_A
	V_{B_0} (cm ³)	V_{B_1}	V_{B_2}	V_{B_3}	V_{B_4}	(cm ³)			(cm ³)					
1	326	378	414	382	419	20,29	19,86	19,25	3,33	3,42	3,23	3,39	3,27	3,37
	19,98	14,44	11,51	10,85	7,77									
2	482	537	545	508	522	20,96	20,33	15,99	3,39	3,51	3,24	3,37	3,30	3,43
	20,24	16,02	15,55	14,81	13,67									
3	432	476	509	471	490	21,057	20,03	18,66	3,55	3,65	3,42	3,52	3,49	3,58
	20,16	16,35	14,08	13,31	11,80									

.../...

ii

$$V_{L1} = 19,61 \text{ cm}^3$$

$$V_a = 3,41 \text{ cm}^3$$

$$V_{L2} = V_a - V_{L3} = 2,25 \text{ cm}^3$$

III.3. EQUILIBRE D'ADSORPTIONS

III.3.1. DETERMINATION DU VOLUME MORT :

Après Régénération thermique sous vide de l'adsorbant contenant dans l'ampoule III on abordera la détermination du volume mort délimitée par le volume V_{L3} et le volume du solide tout en procédant comme les étapes (6 et 7 du paragraphe II.2.) On obtient pour chaque adsorbant de masse connue un certain volume mort $V_{B1} = V_a - V_{L2}$ (Voir Tableau 4)

Remarque : On négligera l'adsorption de l'Azote à la température ambiante

III.3.2. MESURES D'ADSORPTION :

Mode Opératoire

- On fait le vide dans tout l'appareillage et ceci en ouvrant les robinets 2,3,5,6, et 7 le Robinet 4 étant en position (A)

- Après établissement de l'équilibre, on ferme les robinets 6,7 et 5. le robinet 4 étant en position b (T) et on injecte de l'Azote par voie du robinet 1, jusqu'à l'obtention d'une pression maximale dans la burette.

- On ferme le robinet 1 et le robinet 2 (où on a piégé une certaine quantité dans l'ampoule II).

- On fait le vide une seconde fois dans l'appareillage (le robinet 1,2,5 étant fermés).

- On immerge la partie de l'ampoule III de volume V_{L3} dans le cryostat rempli d'Azote liquide, et on le fixe sur cette position.

- On ouvre doucement le robinet 2 de telle façon à introduire une certaine quantité d'Azote et on ferme ce même robinet, on obtient ainsi un état d'équilibre -0- de paramètres ($P_0, V_{B0} = V_{L1}, N_0$).

- On ouvre le robinet 5 et on attend environ 10 min pour noter les paramètres d'équilibre $P_{ao}, V_{Bao},$.

- Après l'établissement de l'équilibre on ferme le robinet 5 et on ouvre le robinet 2, d'où l'introduction d'une autre quantité d'Azote, ensuite on ouvre le robinet 5 et on attend l'équilibre d'adsorption s'établisse, on note le 2eme état d'équilibre P_{a1} et V_{Ba1} .

En procedant toujours de la même manière c-a-d ; en ajoutant un certain nombre de moles d'azote au nombre de moles non adsorbé, on aura ainsi plusieurs points d'équilibre.

REMARQUE : Pour ce cas de mesure d'adsorption, l'ampoule (II) joue le rôle d'ampoule d'alimentation.

METHODE DE CALCUL :

a/ Après Adsorption :

- nombre de moles d'Azote n_L dans le volume ($V_{L1} + V_{L2} + V_{Ba}$)

en Appliquant la relation $PV = nRT$

$$n_L = \frac{P_a (V_{Ba} + V_{L1} + V_{L2})}{R.T.a} \quad (9)$$

- Nombre de moles dans le volume mort V_m

$$n_m = \frac{P_a V_m}{R.T.N_2} \quad (10)$$

T.N 2 : Température d'Azote liquide = - 196 ° C

- Nombre de moles d'Azote dans le volume V_{L2}

$$n_{L2} = \frac{P_a V_{L2}}{R.T. N_2} \quad (11)$$

b/ avant adsorption :

- Nombre de moles d'Azote n_0 dans le volume ($V_{L1} + V_{Bo}$)

$$n_0 = \frac{P (V_{Bo} + V_{L1})}{R.T.a} \quad (12)$$

c: Adsorption

- Nombre de moles introduit à l'adsorption (13)

$$n_0 i = n_0 i + n_{L2i-1} * n_{Mi} - I$$

- Nombre de moles adsorbés $n_{a i}$ (14)

$$n_{a i} = (n_{0i} - n_{Li} - n_{mi}) + n_{a i-1}$$

Volume adsorbé par le solide dans les conditions normales de pression et température.

$$P_{n_i} \cdot V_a (TPN) = n_{a i} RTN$$

$$V_a (tpn) = \frac{n_{a i} RTN}{PN} \cdot 1000 \quad (15)$$

.../...

où R : constante des gaz parfaits = 0,082 latn /°K mole

Ta : Température ambiante en °K

Va (TPN) exprimé en cm³

VL1, VL2, VB, VM, sont exprimés en litres

PN : Pression normale = 1Atm

TN : Température normale = 0° C = 273 K.

EXEMPLE DE CALCUL :

Soit à considerer la 2eme point d'équilibre pour la Bentonite m = 0,354 g (i = 2).

$$P_{ai} = 89 \text{ mm Hg}$$

$$n_{oi} = 1,554 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$P_o = 770 \text{ mm Hg}$$

$$n_{ai-1} = 1,147 \cdot 10^{-4} \text{ Moles.}$$

$$n_{li} = 1,225 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$n_{mi} = 0,141 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$n_{ai} = (1,554 - 0,141 - 1,225) + 1,147$$

$$\underline{n_{ai} = 1,335 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}$$

$$\frac{P_{ai}}{P_o} = \frac{89}{770} = 0,115$$

$$P_o = 770$$

$$V_a \text{ (à T.P.N)} = \frac{273 \times 0,082 \times 10^{-1} \times 1,335}{0,354}$$

$$\frac{V_a}{m} = \frac{8,44 \text{ cm}^3}{g}$$

Pour tous les essais effectués, les calculs sont regroupés dans les tableaux qui suivent :

III.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

a/ DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE :

$$S = \sigma \cdot n_2 \cdot \frac{N}{22.400} \cdot V$$

où N est le nombre d'AVOGADRO

σn_2 : la Section d'emcombement d'Azote = 16,25 A °2

$$S = 16,25 \cdot 10^{-10} \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{22.400} \text{ vm}$$

$$S = 4,37 \quad \text{VM}$$

Vm : est exprime en cm³/g d'adsorbant :

.../..

EXEMPLE DE CALCUL

Soit à considerer l'isotherme d'adsorption de l'Azote sur la Bentonite.

* METHODE DU POINT B (Voir Paragraphe 1.3)

En traçant le graphe $\frac{V_a}{m} = f(P_a)$ le point

d'inflexion est obtenu pour $v_m = 12,2 \text{ ml/g}$

d'où $S = 4,37 \times 13,2 = 57,78 \text{ m}^2/\text{g}$

* METHODE DE LANGMUIR : (Voir Paragraphe 1.4)

En representant $\frac{P_a}{(V_a/m)} = f(P_a)$ on aura une droite de pente :

$\text{tgx} = 0,0684 \text{ g cm}^{-3}$

d'où $V_m = \frac{1}{\text{tgx}} = 14,62 \text{ ml/g}$

$S = 63,8 \text{ m}^2/\text{g}$

* Méthode de B.E.T. (paragraphe 1.5)

En representant $(\frac{P_a}{P_o} \cdot 10^3) = f(\frac{P_a}{P_o})$

$\frac{V_a}{m} \frac{(P_o - P_a)}{P_a}$

On obtient une droite de pente $1,102 \cdot 10^{-1}$

et d'ordonnée à l'origine : $2,5 \cdot 10^{-3}$

$V_m \frac{1q}{1,102 \cdot 10 + 2,5 \cdot 10} = 8,9 \text{ ml/g}$

$S = 38,9 \text{ m}^2/\text{g}$

Enfin pour tous les équilibres d'adsorption les resultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau n° 10.

EQUILIBRE D'ADSORPTION POUR Bentonite

TABLEAU: 3

$P_{atm} = 759 \text{ mm Hg}$

$T_d = 22^\circ \text{C}$

P	P ₀	n ₀	n _L	n _{L₂}	n _M	n ₀	P/P ₀	V _a /m	$\frac{P_0}{V_m}$	$\frac{P_0 \cdot 10^3}{V(P_0 - P)}$
mm Hg	mm Hg	10 ⁴ moles	10 ⁴ moles	10 ⁴ moles	10 ⁴ moles	10 ⁴ moles		$\frac{\text{T.P.N}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}}$
149	53	1,939	0,7043	0,065	0,0434	1,147	0,069	7,25	7,310	10,195
111	839	1,554	1,225	0,109	0,141	1,335	0,115	8,44	10,543	15,432
184	155	2,719	2,2343	0,191	0,245	1,571	0,201	9,90	15,609	25,330
186	175	2,979	2,562	0,216	0,277	1,711	0,227	10,432	16,174	27,133
241	222	3,371	3,365	0,274	0,351	1,866	0,243	11,30	18,314	34,332
270	255	4,49	3,947	0,314	0,404	2,005	0,331	12,63	20,110	39,049
299	2834	5,088	4,437	0,349	0,449	2,157	0,369	13,64	20,321	42,341
329	315	5,711	5,077	0,343	0,499	2,292	0,409	14,49	21,709	47,773
359	345	6,349	5,671	0,425	0,546	2,424	0,443	15,33	22,505	52,953
396	369	7,161	6,049	0,455	0,584	2,952	0,479	18,67	19,764	49,237
419	404	7,613	6,833	0,493	0,639	3,11	0,525	19,66	20,549	56,145
443	429	8,332	7,420	0,529	0,679	3,393	0,557	21,456	19,99	53,622
466	457	8,373	8,042	0,563	0,724	3,50	0,593	22,133	20,647	65,965
497	473	8,592	8,523	0,5439	0,757	3,812	0,621	24,11	19,325	67,394
500	483	9,663	8,630	0,595	0,765	4,035	0,627	25,33	18,699	65,153
515	496	10,035	8,944	0,611	0,786	4,39	0,644	27,76	17,867	65,203
535	517	10,517	9,426	0,637	0,819	4,662	0,671	29,43	17,537	69,316
562	541	11,216	9,993	0,666	0,857	5,023	0,702	31,79	17,013	74,314

EQUILIBRE D'ADSORPTION POUR Al_2O_3/Pt

TABLEAU: 4

$P_{atm} = 759 \text{ mm Hg}$

$T_d = 22 \text{ C}$

P	P_a	n_b	n_L	n_{L_2}	n_M	n_a	P/P_0	V_a/m	$\frac{P_a}{V_m}$	$\frac{P_a \cdot 10^3}{m(P_0 - P)}$
mm Hg	mm Hg	10^4 moles		$\frac{cm^3 \cdot g^{-1}}{cm^3 \cdot g^{-1}}$	$\frac{cm^3 \cdot g^{-1}}{cm^3 \cdot g^{-1}}$	$\frac{cm^3 \cdot g^{-1}}{cm^3 \cdot g^{-1}}$				
132	23	2,660	0,406	0,035	0,050	2,204	0,036	24,92	1,124	1,515
92	52	1,341	0,769	0,064	0,093	2,633	0,068	30,334	1,714	2,337
101	75	1,556	1,123	0,092	0,134	2,977	0,097	33,66	2,223	3,206
139	103	2,196	1,577	0,127	0,184	3,412	0,134	33,57	2,67	4,003
159	126	2,596	1,967	0,155	0,225	3,815	0,164	43,13	2,921	4,536
177	146	2,959	2,306	0,179	0,261	4,207	0,189	47,36	3,069	4,913
182	159	3,121	2,530	0,196	0,285	4,513	0,206	51,02	3,116	5,099
191	173	3,333	2,869	0,219	0,319	4,653	0,231	52,66	3,330	5,709
205	194	3,623	3,157	0,239	0,347	4,777	0,252	54,01	3,592	6,236
225	216	4,026	3,601	0,266	0,387	4,835	0,281	54,44	3,967	7,161
262	246	4,753	4,141	0,303	0,440	4,937	0,319	56,33	4,360	8,321
232	267	5,224	4,553	0,329	0,473	5,13	0,346	53,56	4,559	9,064
299	286	5,605	4,935	0,352	0,512	5,333	0,371	60,35	4,739	9,791
311	300	5,839	5,219	0,369	0,537	5,43	0,389	61,96	4,842	10,302
333	319	6,369	5,611	0,393	0,571	5,667	0,414	64,07	4,979	11,039
344	332	6,65	5,879	0,409	0,594	5,844	0,431	66,07	5,025	11,473
360	347	7,01	6,200	0,423	0,621	6,033	0,451	63,21	5,037	12,026
374	361	7,349	6,509	0,445	0,646	6,227	0,469	70,40	5,127	12,535

EQUILIBRE D'ADSORPTION POUR Silicegel I

TABLEAU: 5

$P_{\text{atm}} = 759. \text{ mm Hg}$

$T_d = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

P	P/P_0	n_0	n_L	n_{L_2}	n_M	n_d	P/P_0	V_d/m	$\frac{P_d}{V_m}$	$\frac{P_d \cdot 10^3}{V_m(P_0 - P)}$
mm Hg	mm Hg	10^4 moles		$\frac{\text{cm}^3 \text{ T.P.M.}}{\text{cm}^3 \text{ g. ads.}}$	$\frac{\text{cm}^3 \text{ g. ads.}}{\text{cm}^3 \text{ g.}}$	$\frac{\text{cm}^3 \text{ g.}}{\text{cm}^3 \text{ g.}}$				
125	1	1,622	0,0128	0,0012	0,0021	1,607	0,001	17,55	0,0572	0,0741
42	8	0,512	0,103	0,0098	0,0017	1,999	0,010	21,83	0,367	0,481
25	12	0,323	0,153	0,0148	0,024	2,145	0,016	23,42	0,512	0,676
78	56	1,006	0,755	0,069	0,116	2,279	0,073	24,89	2,249	3,150
90	76	1,310	1,043	0,094	0,157	2,389	0,098	26,08	2,914	4,199
112	95	1,678	1,319	0,117	0,196	2,552	0,123	27,87	3,409	5,050
135	121	2,065	1,714	0,149	0,249	2,654	0,157	28,99	4,174	6,432
152	140	2,401	2,013	0,173	0,288	2,754	0,182	30,06	4,656	7,391
178	166	2,856	2,431	0,205	0,342	2,837	0,215	30,98	5,358	8,872
188	185	3,113	2,749	0,228	0,382	2,819	0,240	30,78	6,010	10,274
225	213	3,745	3,228	0,262	0,439	2,897	0,276	31,64	6,733	12,087
262	248	4,458	3,849	0,306	0,512	2,994	0,322	32,70	7,583	14,526
275	264	4,794	4,139	0,325	0,545	3,104	0,343	33,89	7,789	15,394
303	291	5,346	4,644	0,359	0,600	3,206	0,378	35,01	8,311	17,351
339	325	6,088	5,303	0,400	0,670	3,321	0,422	36,27	8,962	20,139
366	353	6,712	5,866	0,435	0,728	3,439	0,458	37,54	9,403	22,548
373	372	7,142	6,257	0,458	0,767	3,557	0,483	38,84	9,577	24,064
412	402	7,780	6,888	0,495	0,829	3,62	0,522	39,53	10,170	27,628

EQUILIBRE D'ADSORPTION POUR Silica-gel II

TABLEAU: 6

$P_{atm} = 759.$ mm Hg

$T_d = 22$ °C

P	P_0	n_0	n_L	n_{L_2}	n_M	n_d	P/P_0	V_d/m	$\frac{P_d}{V_d m}$	$\frac{P_d \cdot 10^3}{V_d (P_0 - P)}$
mm Hg	mm Hg	10^{-4} moles		$\frac{3}{cm^3 \cdot g}$ T.P.N	$\frac{cm^3 \cdot g}{cm^3 \cdot g}$	$\frac{cm^3 \cdot g}{cm^3 \cdot g}$				
172	1	2,260	0,0127	0,001	0,0018	2,246	0,001	13,162	0,076	0,099
144	2	1,8349	0,025	0,0030	0,0036	4,066	0,0026	23,8328	0,084	0,109
116	3	1,4834	0,0383	0,004	0,0053	5,5063	0,004	32,268	0,093	0,121
183	9	2,472	0,116	0,011	0,0160	7,8347	0,012	45,835	0,196	0,257
47	15	0,592	0,193	0,018	0,027	8,219	0,019	48,165	0,311	0,412
70	21	0,91	0,272	0,026	0,037	8,832	0,027	51,637	0,406	0,542
85	41	1,119	0,539	0,051	0,073	9,327	0,053	54,658	0,750	1,029
97	60	1,329	0,802	0,074	0,107	9,747	0,077	57,119	1,050	1,479
134	81	1,877	1,102	0,099	0,145	10,377	0,105	60,831	1,332	1,933
189	133	2,780	1,878	0,164	0,238	11,041	0,172	64,703	2,055	3,227
224	186	3,488	2,731	0,229	0,333	11,465	0,241	67,187	2,768	4,739
254	228	4,132	3,457	0,281	0,409	11,731	0,296	68,746	3,316	6,118
275	260	4,616	4,014	0,320	0,466	11,867	0,337	69,543	3,738	7,329
288	278	4,948	4,347	0,343	0,498	11,970	0,361	70,146	3,963	8,055
320	303	5,581	4,824	0,373	0,543	12,184	0,394	71,401	4,244	9,088
334	322	5,890	5,189	0,396	0,577	12,308	0,418	72,127	4,464	9,964
364	358	6,554	5,906	0,441	0,641	12,315	0,465	72,168	4,961	12,041
393	387	7,239	6,509	0,477	0,694	12,351	0,503	72,379	5,347	13,961

EQUILIBRE D'ADSORPTION POUR Charbon I

TABLEAU: 7

$P_{atm} = 758 \text{ mm Hg}$

$T_d = 21 \text{ }^\circ\text{C}$

P mm Hg	P/P_0 mm Hg	n_0 10^4 moles	n_L 10^4 moles	n_{L2} 10^4 moles	n_M 10^4 moles	n_a 10^4 moles	B/P ₀	V_a/m $\frac{3}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{P_a}{V_a/m}$ $\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{P_a \cdot 10^3}{m(P_0 - P)}$ $\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
256	13	4,092	0,122	0,009	0,016	4,067	0,010	40,46	0,1983	0,259
1383	9	2,06	0,137	0,011	0,0183	5,972	0,012	59,42	0,151	0,1983
220	113	3,484	0,275	0,022	0,035	9,145	0,023	90,983	0,1983	0,263
136	37	2,065	0,573	0,045	0,074	10,563	0,0483	105,09	0,352	0,480
155	137	2,460	1,396	0,107	0,174	11,453	0,113	113,95	0,763	1,117
159	140	2,731	2,326	0,172	0,2830	11,5783	0,1832	115,19	1,215	1,929
199	182	3,625	3,104	0,224	0,364	11,735	0,236	116,76	1,559	2,651
242	227	4,552	3,979	0,279	0,454	11,8354	0,295	117,94	1,925	3,545
273	2583	5,291	4,606	0,3183	0,516	12,023	0,335	119,62	2,157	4,213
3083	295	6,099	5,3836	0,363	0,590	12,146	0,3833	120,84	2,441	5,139
336	325	6,7839	6,036	0,400	0,650	12,249	0,422	121,87	2,667	5,993
427	410	8,637	7,747	0,505	0,8320	12,319	0,532	122,56	3,345	9,292
446	434	9,4983	8,445	0,535	0,8883	12,504	0,564	124,41	3,4883	10,381
466	454	10,034	8,943	0,559	0,9083	12,6837	0,589	126,23	3,597	11,383
4839	477	10,613	9,5083	0,5883	0,954	12,838	0,619	127,73	3,734	12,744
5083	496	11,166	9,997	0,611	0,992	13,015	0,644	129,49	3,830	13,9783
512	502	11,406	10,206	0,6183	1,004	13,211	0,652	131,44	3,819	14,250
542	530	12,037	10,822	0,653	1,060	13,361	0,6883	132,93	3,987	16,613

EQUILIBRE D'ADSORPTION POUR Charbon II

TABLEAU: 8

$P_{atm} = 759. \text{ mm Hg}$

$T_d = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

P	P_0	n_0	n_L	n_{L_2}	n_M	n_a	P/P_0	V_a/m	$\frac{P_a}{V/m}$	$\frac{P_a \cdot 10^3}{V(P_0 - P)}$
mm Hg	mm Hg	10^4 moles		$\frac{\text{TPN}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}}$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}}$	$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}}$				
242	1	3,319	0,012	0,001	0,002	3,305	0,001	58,260	0,017	0,022
62	1	0,746	0,012	0,001	0,002	4,037	0,001	71,16	0,014	0,018
106	2	1,2834	0,026	0,002	0,004	4,067	0,003	71,69	0,0283	0,0364
114	15	1,571	0,195	0,0183	0,029	5,414	0,019	95,43	0,157	0,2083
105	47	1,351	0,624	0,0583	0,093	6,048	0,061	106,61	0,441	0,609
107	79	1,493	1,0783	0,097	0,156	6,307	0,103	111,17	0,711	1,029
143	97	2,0836	1,312	0,119	0,192	6,8839	0,126	121,43	0,799	1,187
152	134	2,295	1,903	0,165	0,265	7,016	0,174	123,67	1,0834	1,704
177	160	2,791	2,317	0,197	0,317	7,173	0,208	126,437	1,265	2,074
205	198	3,330	2,946	0,244	0,392	7,165	0,257	126,296	1,567	2,739
219	215	3,670	3,233	0,265	0,426	7,176	0,279	128,489	1,699	3,061
265	256	4,490	3,962	0,315	0,507	7,197	0,332	126,859	2,018	3,926
297	282	5,004	4,443	0,347	0,558	7,200	0,366	126,91	2,222	4,553
302	299	5,355	4,753	0,368	0,592	7,210	0,388	127,09	2,353	4,822
326	324	5,842	5,250	0,399	0,641	7,161	0,421	126,23	2,567	5,756
352	344	6,400	5,641	0,424	0,681	7,239	0,446	127,60	2,696	6,329
376	367	6,913	6,106	0,452	0,727	7,319	0,476	129,010	2,845	7,059
389	382	7,244	6,416	0,47	0,756	7,391	0,496	130,28	2,932	7,557

détermination du volume mort

tableau : 9

	$[m_s] = g$	$[V_A'] = cm^3$	$[V_m] = cm^3$
Bentonite	0,354	3,01	0,70
Al ₂ O ₃	0,1983	3,11	0,86
Silica-gel II	0,3032	3,11	0,836
Silica-gel I	0,205	3,24	0,99
Charbon I	0,225	3,21	0,96
Charbon II	0,127	3,20	0,95

détermination de V_m et S

tableau : 10

méthodes adsorbants	LANGMUIR	POINT. B	B. E. T
Bentonite	$V_m = 14,63$ $S = 63,75$	$V_m = 13,2$ $S = 57,52$	$V_m = 13,87$ $S = 343,65$
Al ₂ O ₃ /Pt	$V_m = 79,80$ $S = 347,75$	$V_m = 62,40$ $S = 272,80$	$V_m = 89,983$ $S = 217,78$
Silica-gel I	$V_m = 36,11$ $S = 157,35$	$V_m = 35,07$ $S = 152,85$	$V_m = 29,27$ $S = 101,41$
Silica-gel II	$V_m = 71,5$ $S = 311,6$	$V_m = 70$ $S = 305,5$	$V_m = 52,083$ $S = 226,95$
Charbon, I	$V_m = 123,6$ $S = 533,6$	$V_m = 121,5$ $S = 529,47$	—
Charbon II	$V_m = 129,73$ $S = 544,34$	$V_m = 125$ $S = 544,73$	—

$\frac{V_a}{m}$ [cm³/g à T.P.N]

isotherme d'équilibre pour Bentonite

T = -196°C

fig : 10

30

20

10

0

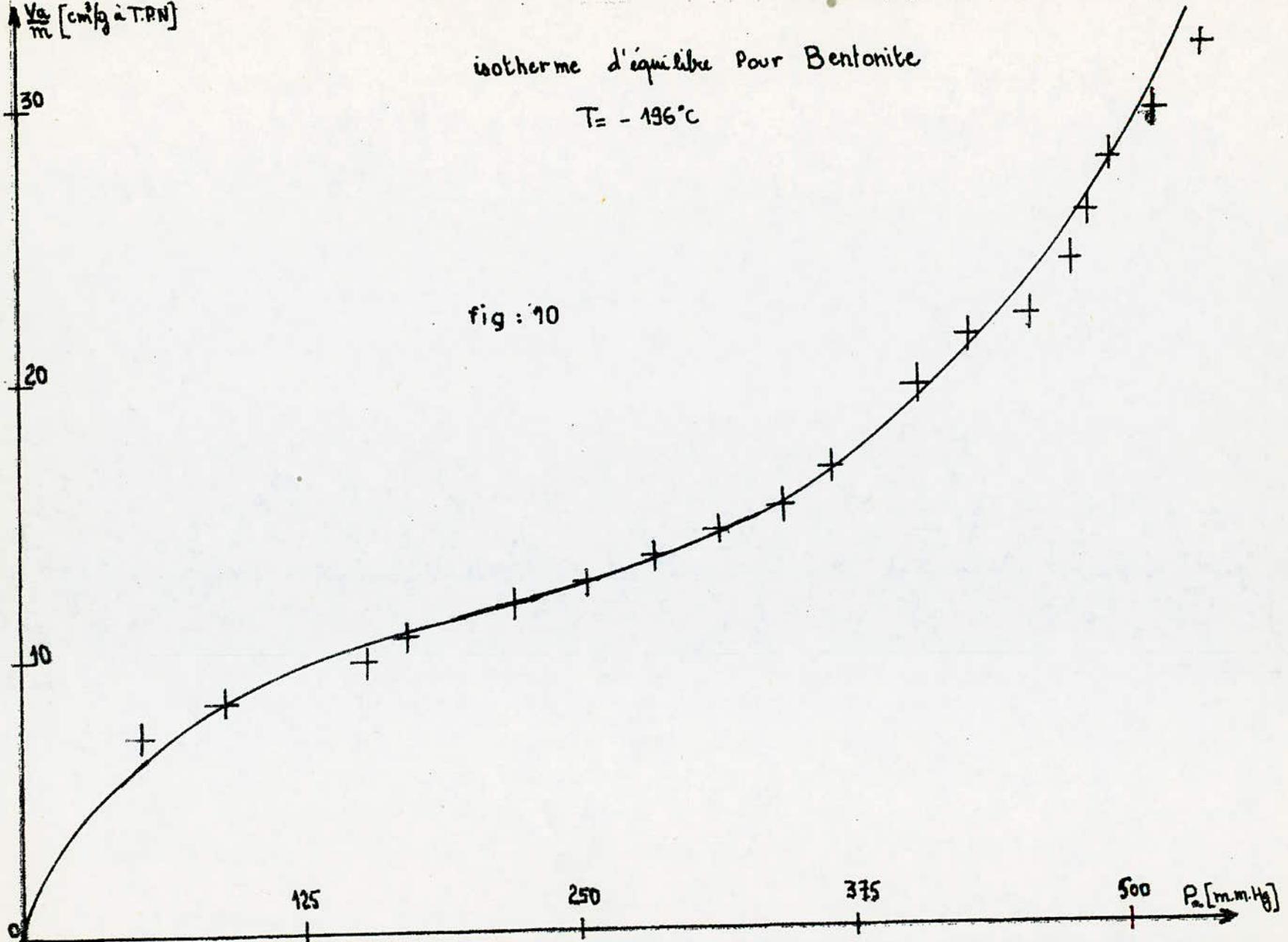
125

250

375

500

P_a [m.m.Hg]



$\frac{V_a}{m} [\text{cm}^3/\text{g à T.P.N}]$

isotherme d'équilibre pour $(\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3)$

$T = -196^\circ\text{C}$

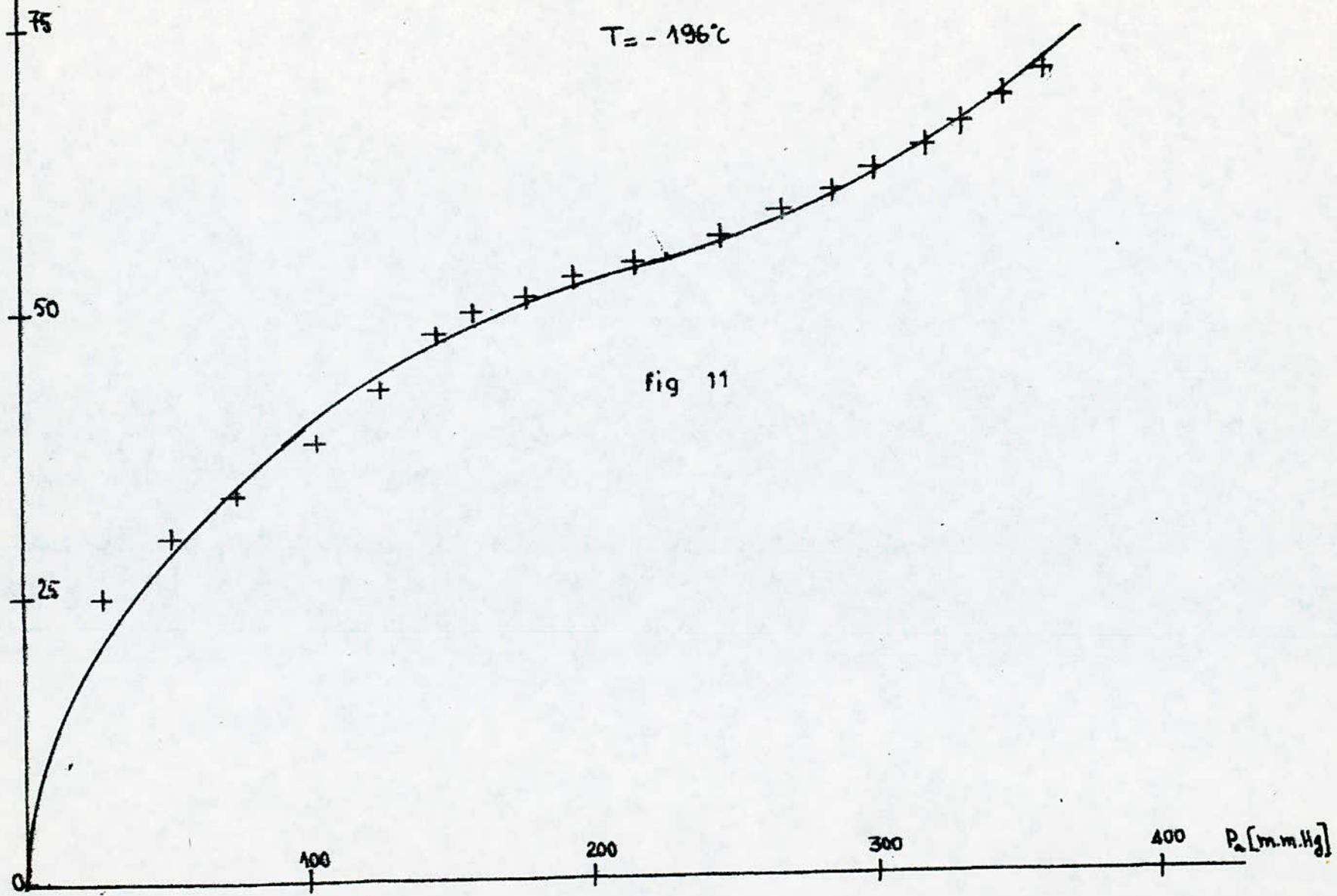


fig 11

$\left[\frac{V_e}{m} \right] \text{ cm}^3/\text{g} \text{ à T.P.N}$

isotherme d'équilibre Pour Silica-gel I

$T = -196^\circ\text{C}$

37,5

25

12,5

fig 12

400

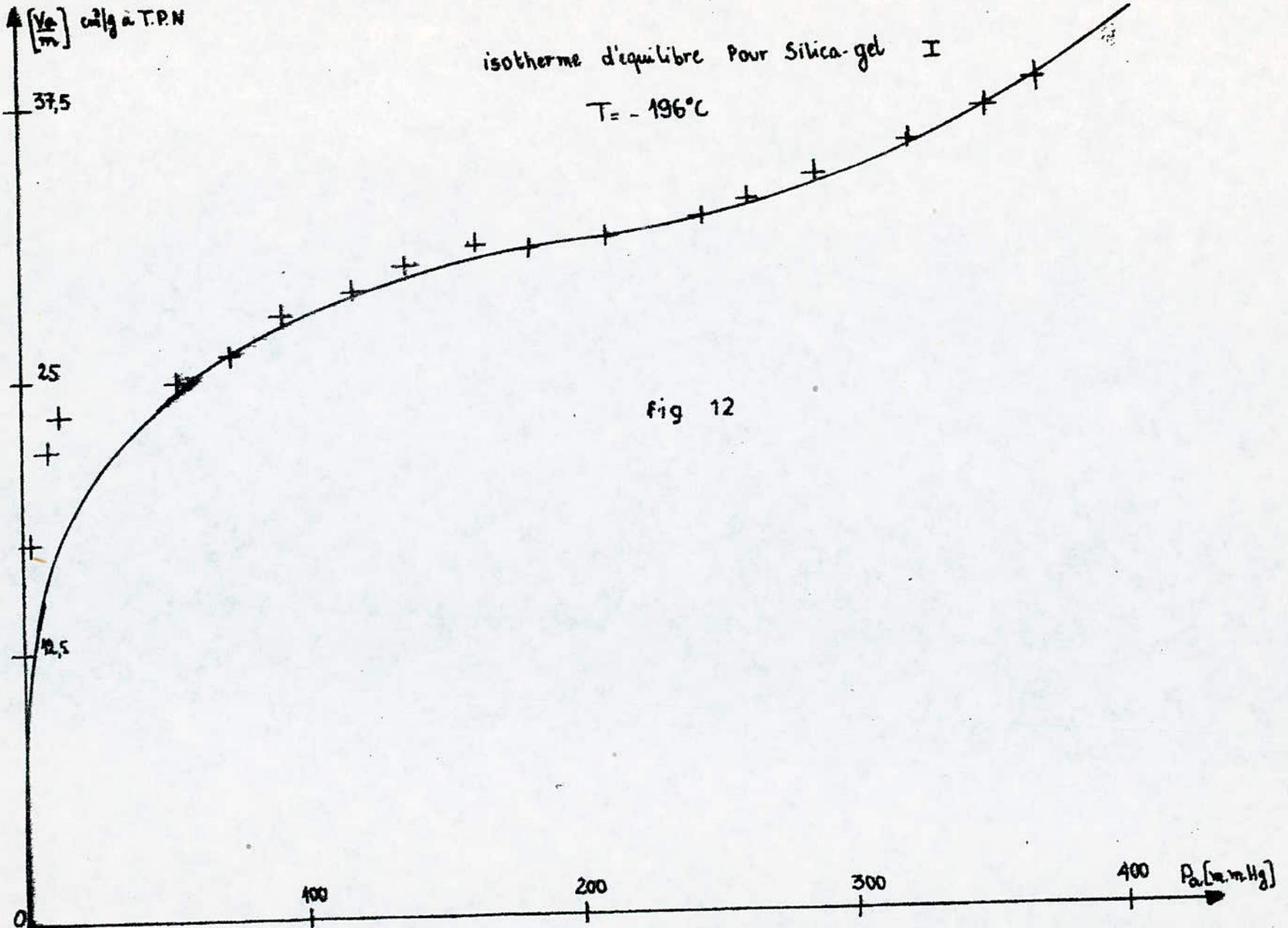
300

200

100

P_a [mm.Hg]

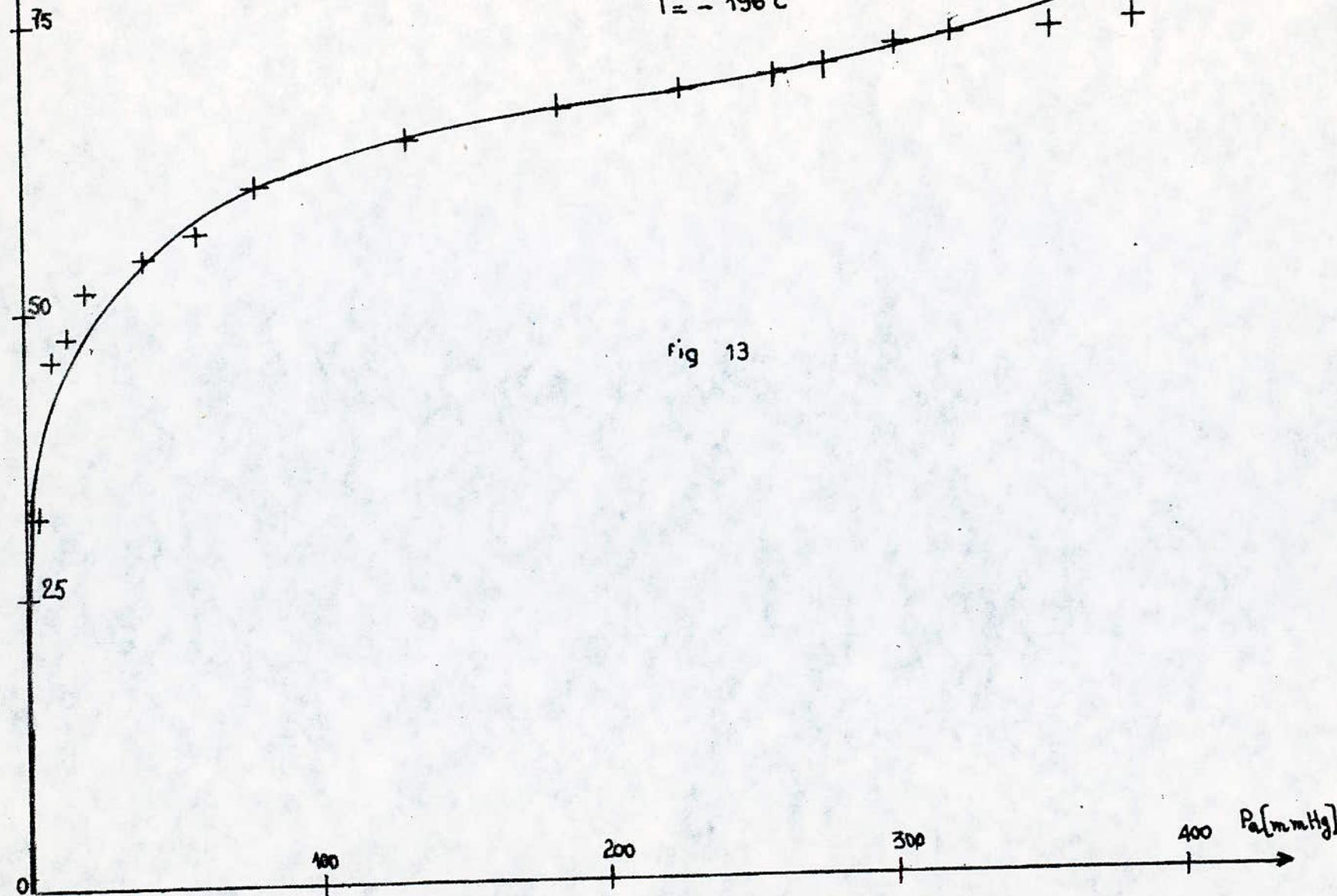
0



$\frac{V_a}{V} [\text{cm}^3/\text{g à T.P.N}]$

isotherme d'équilibre Pour Silica-gel II

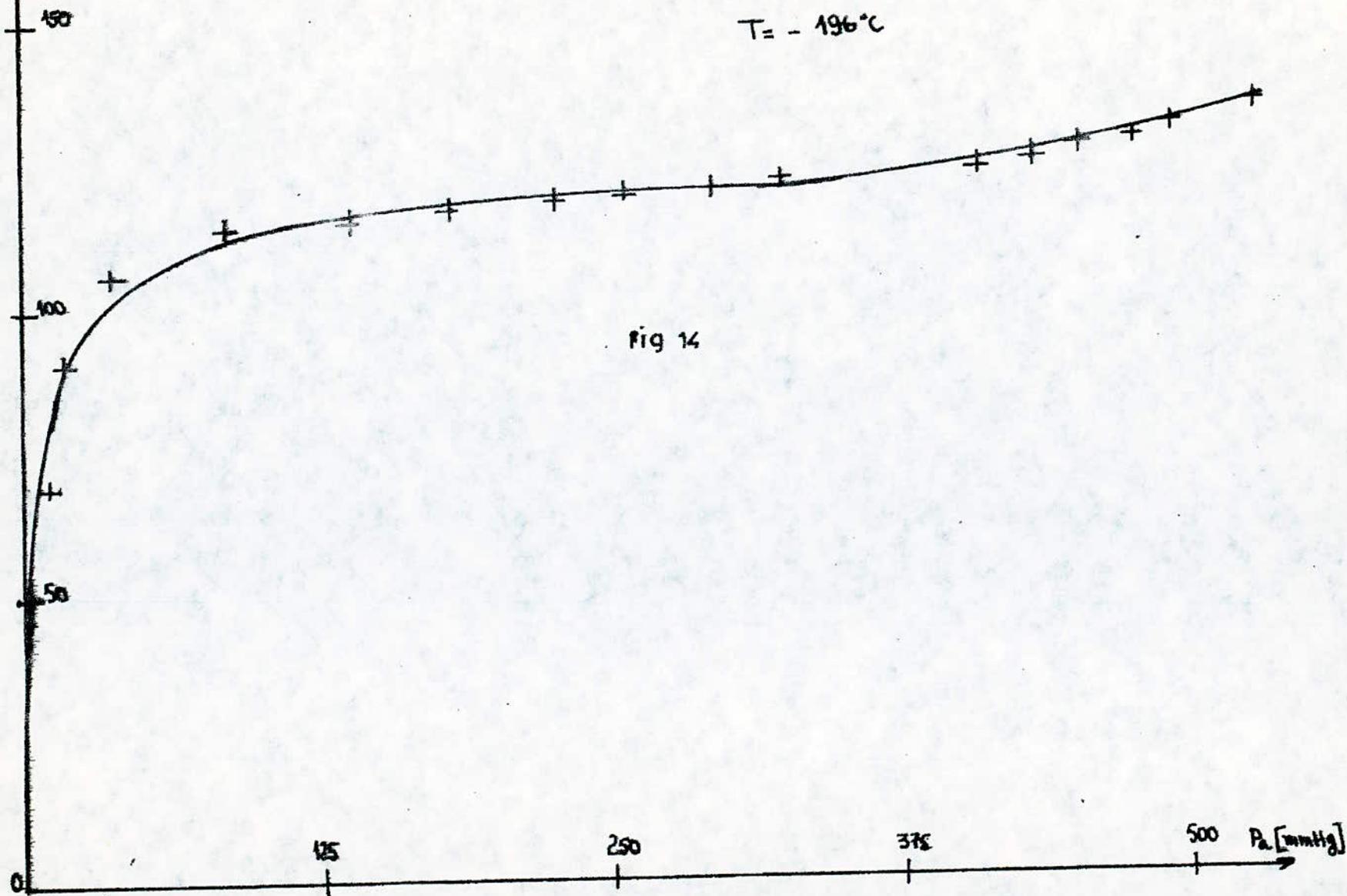
$T = -196^\circ\text{C}$



$\frac{V_{g2}}{V_{g1}} [C_{60}H_{12} \text{ à } T.P.N.]$

isotherme d'équilibre pour Charbon I

$T = -196^{\circ}\text{C}$



$\frac{V_a}{m}$ [cm³/g à T.P.N.]

isotherme d'équilibre Pour Charbon II

T = -196°C

150

100

50

fig 15

100

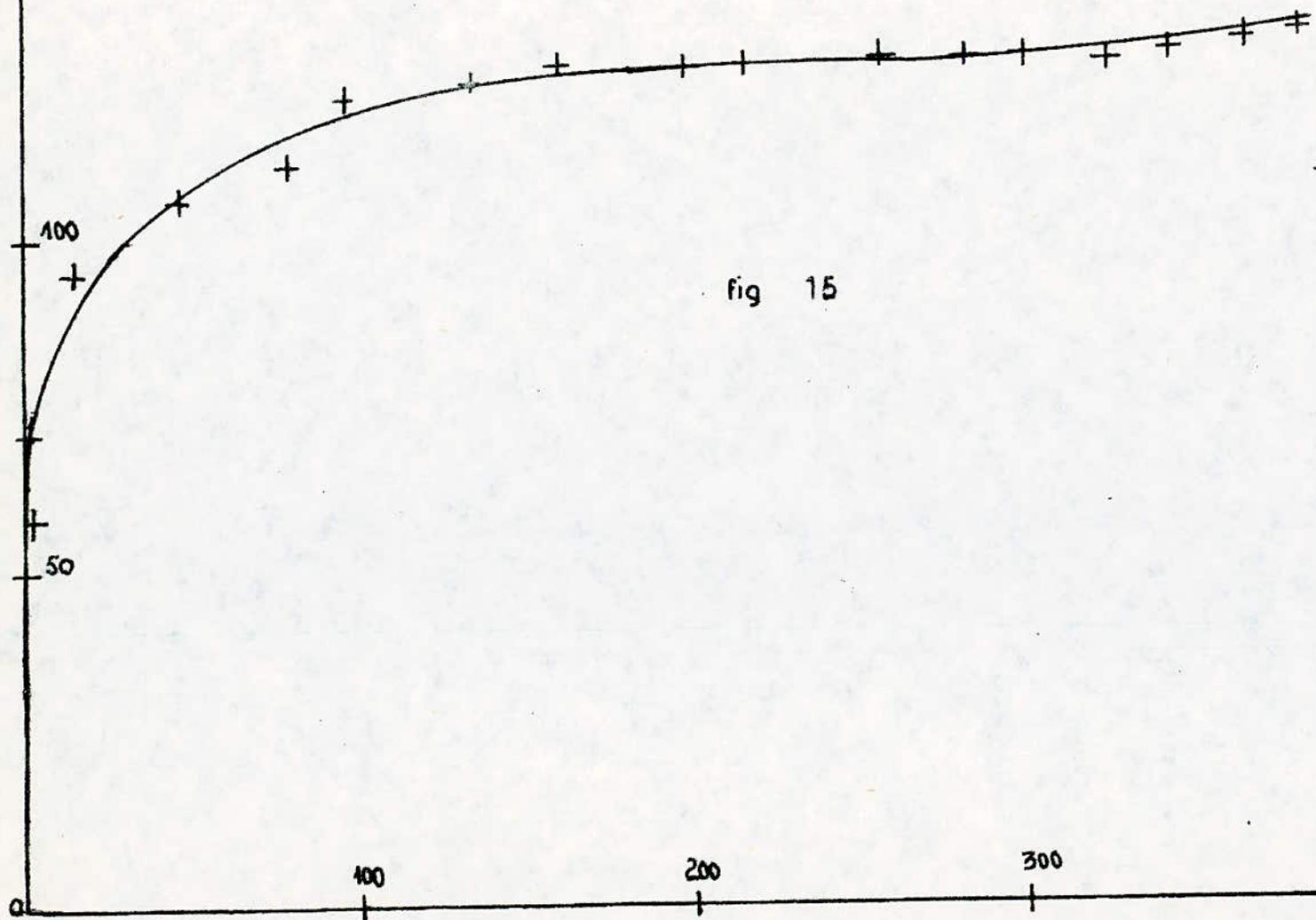
200

300

400

Pa [m.m.Hg]

0



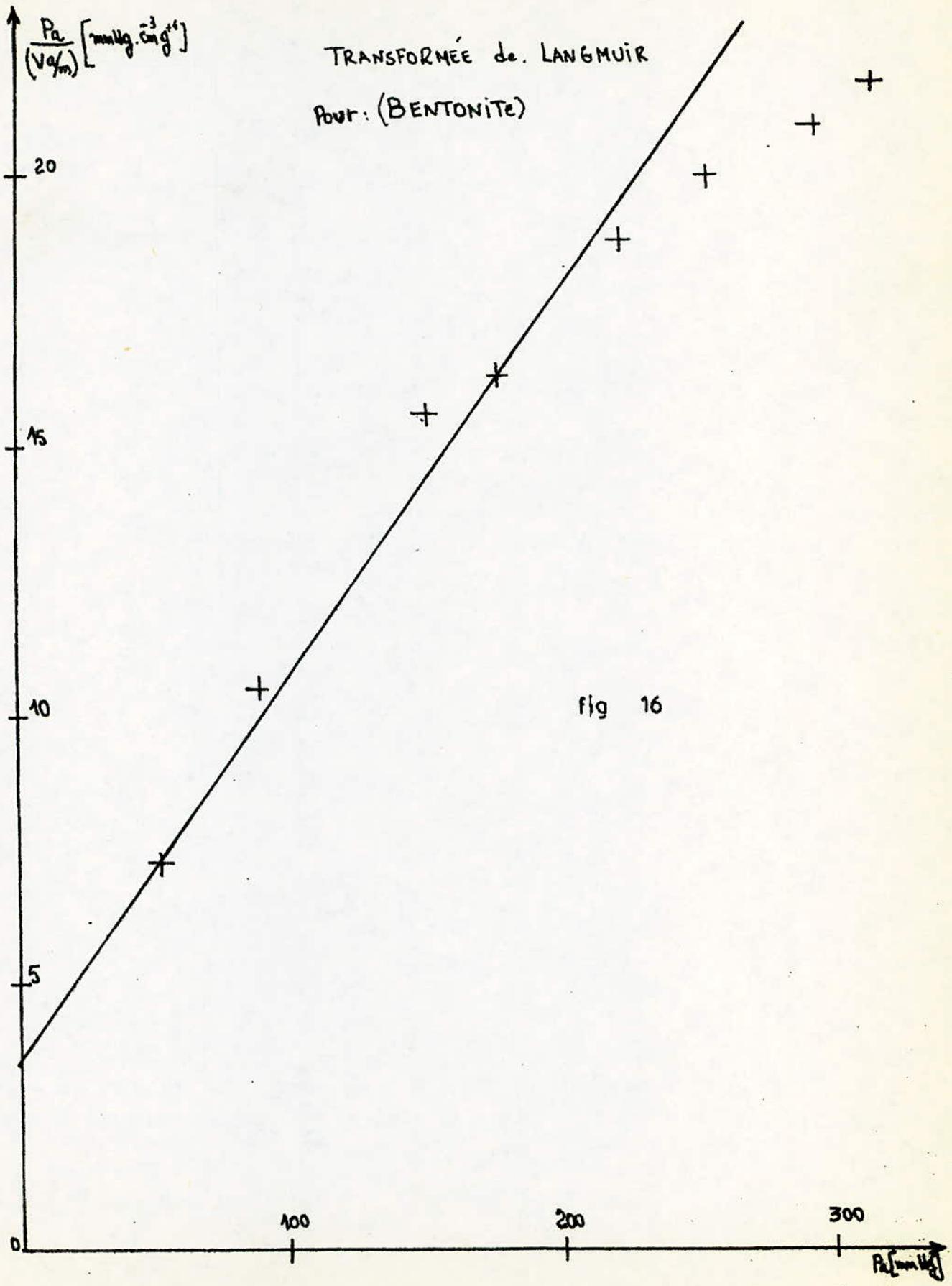


fig 16

TRANSFORMÉE de LANGMUIR.
POUR. (PL/Al₂O₃)

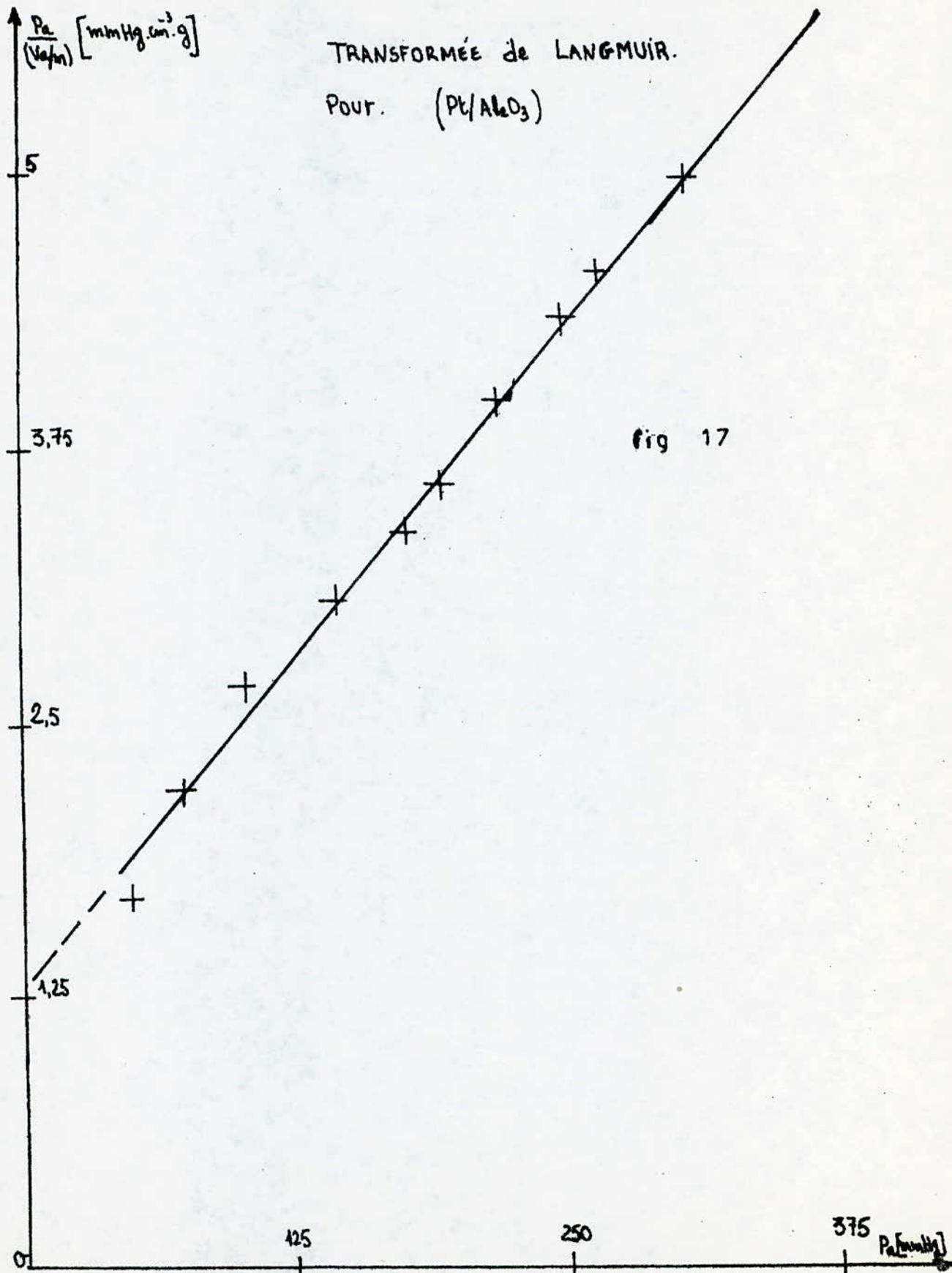
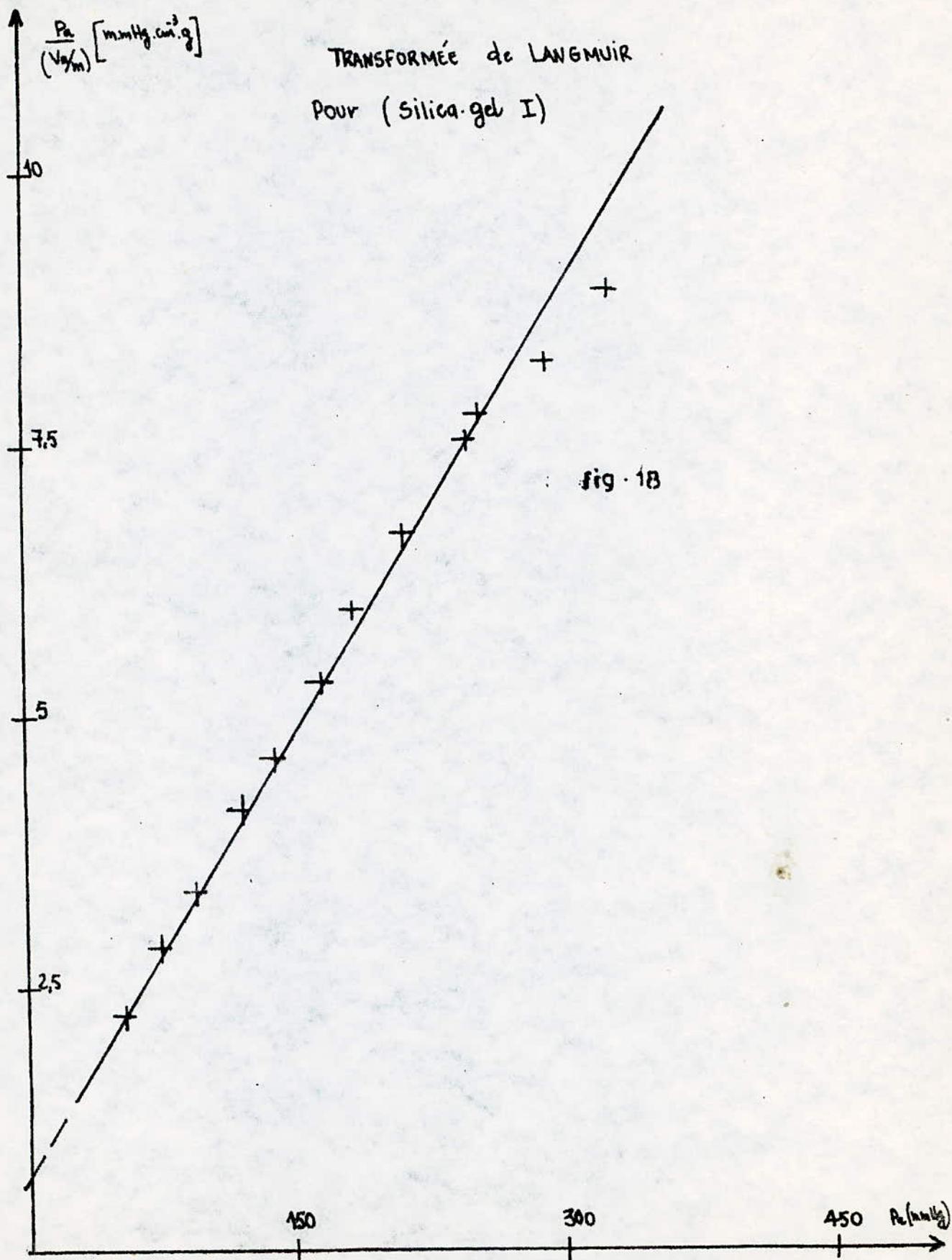


fig 17

TRANSFORMÉE de LANGMUIR
Pour (Silica-gel I)



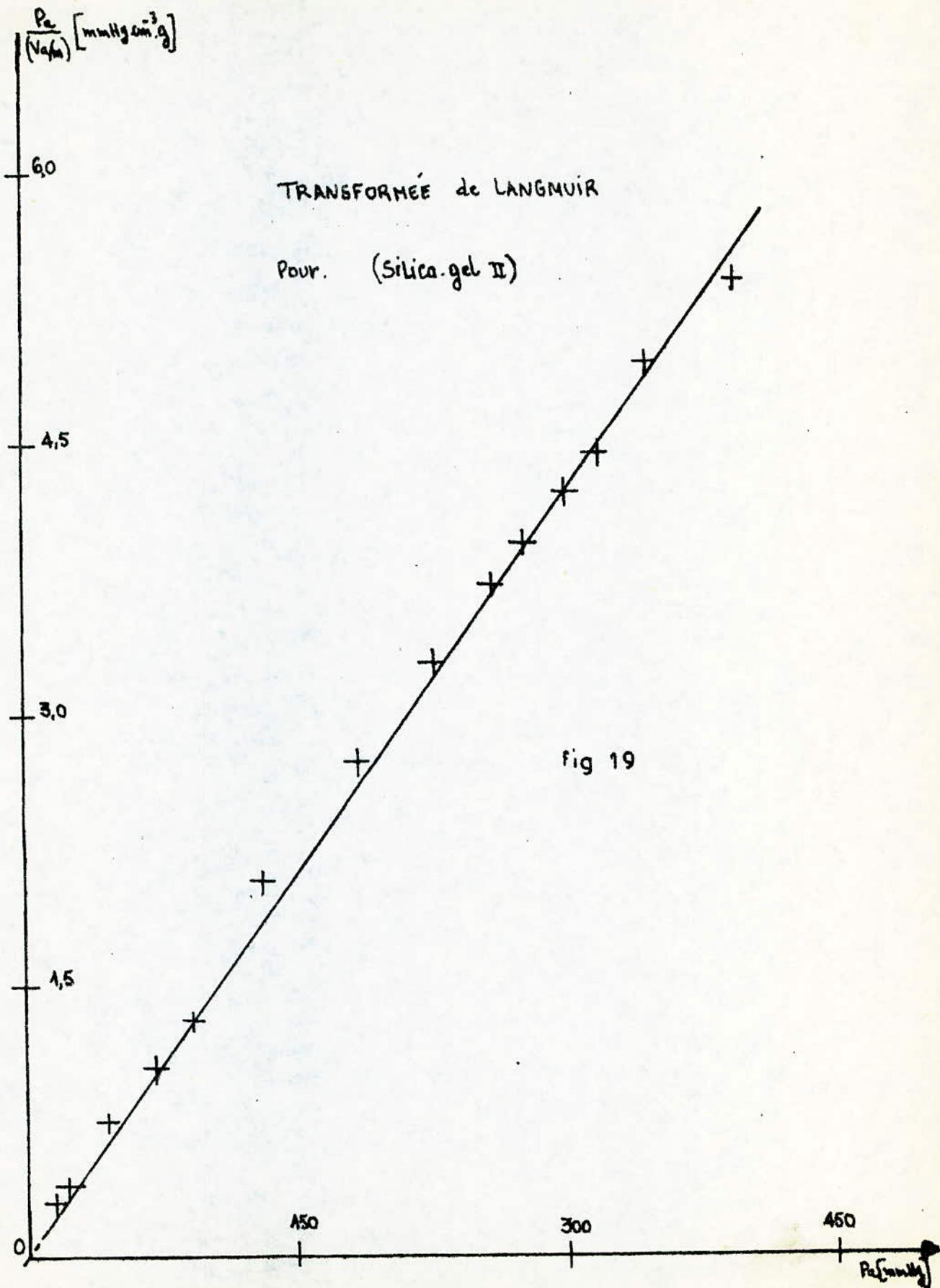


fig 19

$\frac{P_a}{(V_a P_a)} [mmHg \cdot cm^3 \cdot g]$

TRANSFORMÉE de LANGMUIR
Pour (Charbon I)

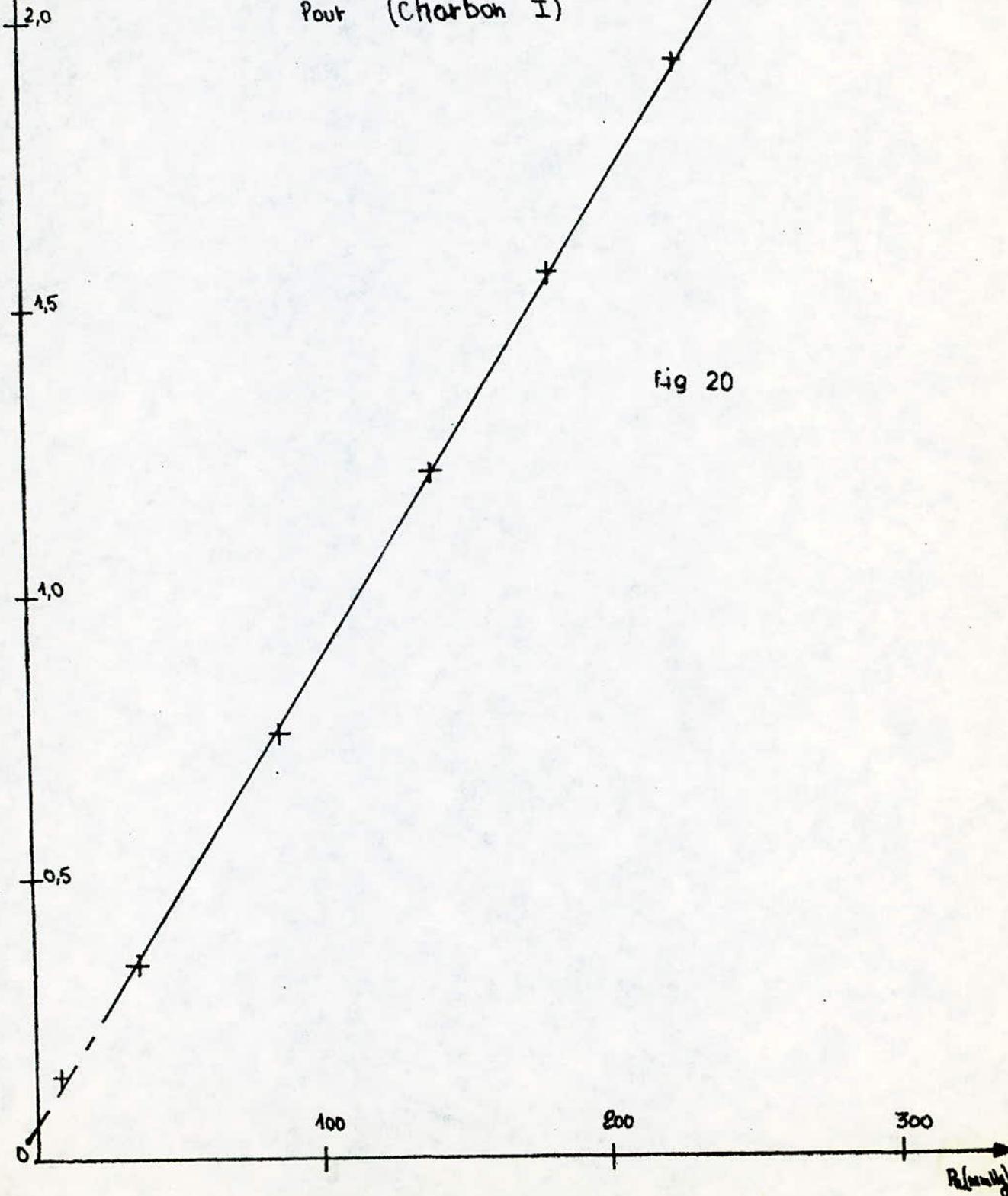


fig 20

$\frac{P_0}{(V_0 - V)} \text{ [montly.cm}^3\text{.g]}$

TRANSFORMÉE de LANGMUIR
Pour. (Charbon II)

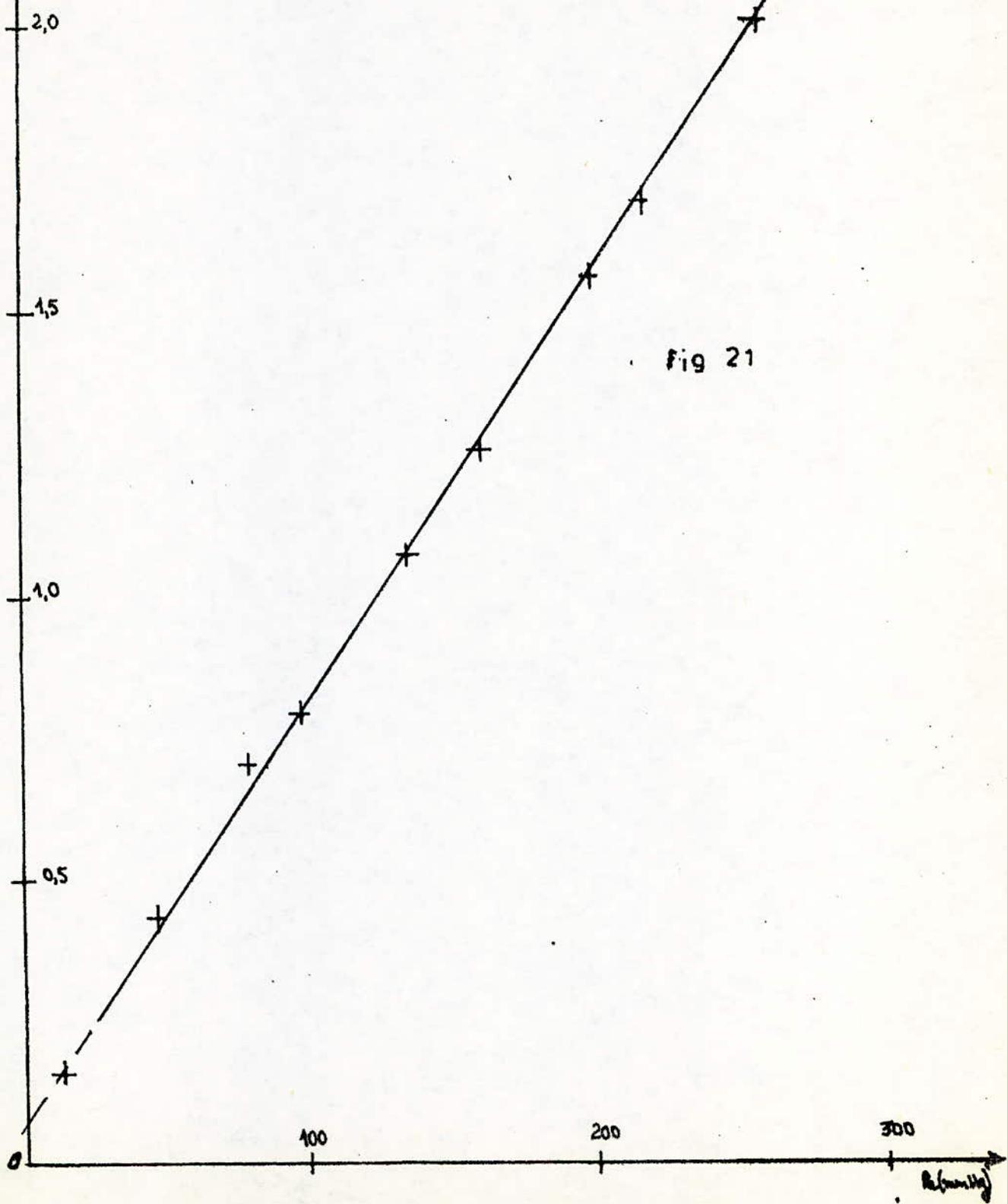


Fig 21

$$\frac{P_a \cdot 10^3}{\left(\frac{V_a}{m}\right)(P_0 - P_a)}$$

TRANSFORMÉE de. B.E.T
Pour. (Bentonite)

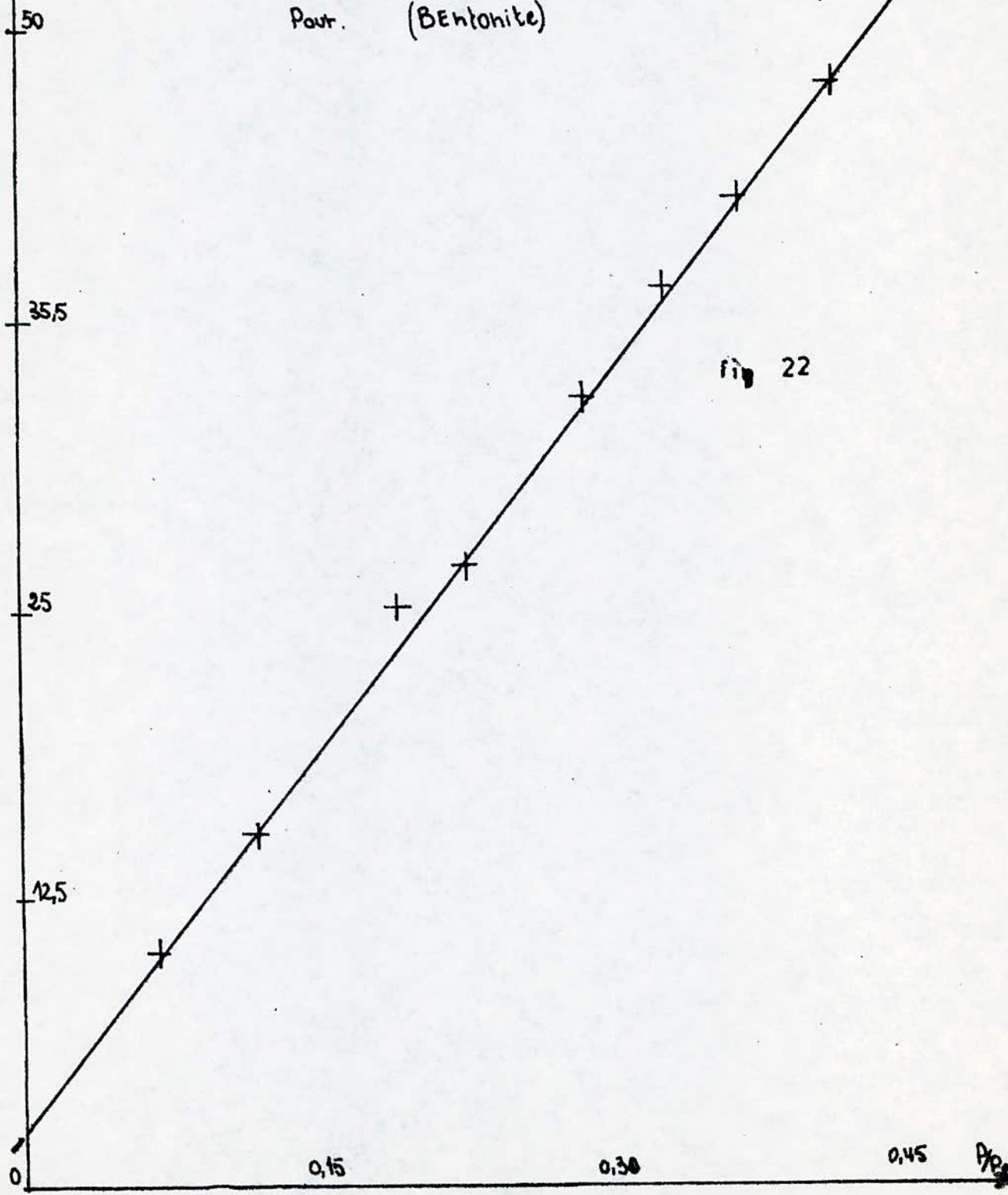


fig 22

$$\frac{P_2 \cdot 10^3}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)(P_2 - P_1)}$$

TRANSFORMÉE de B.E.T
POUR (Pt/Al₂O₃)

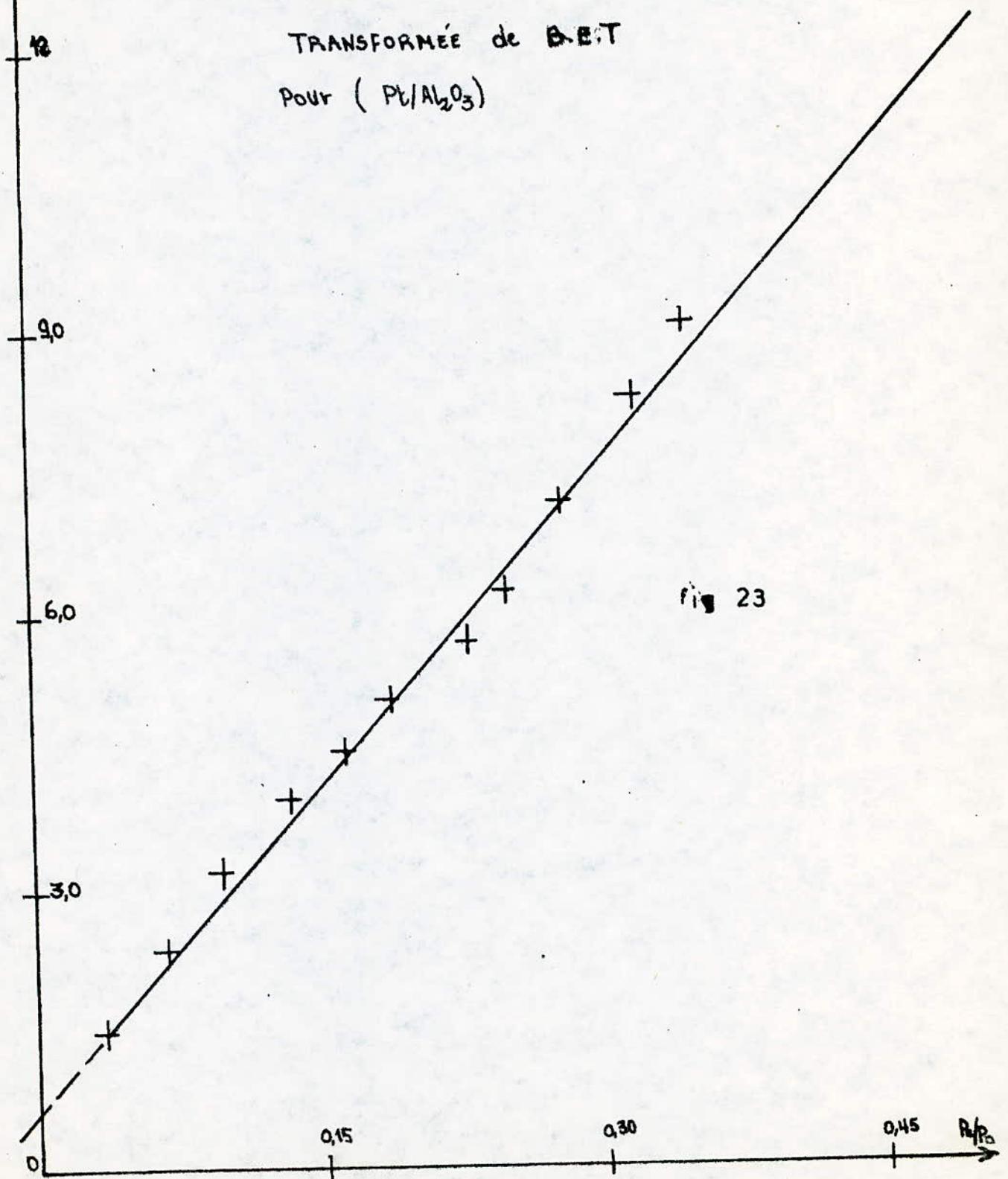
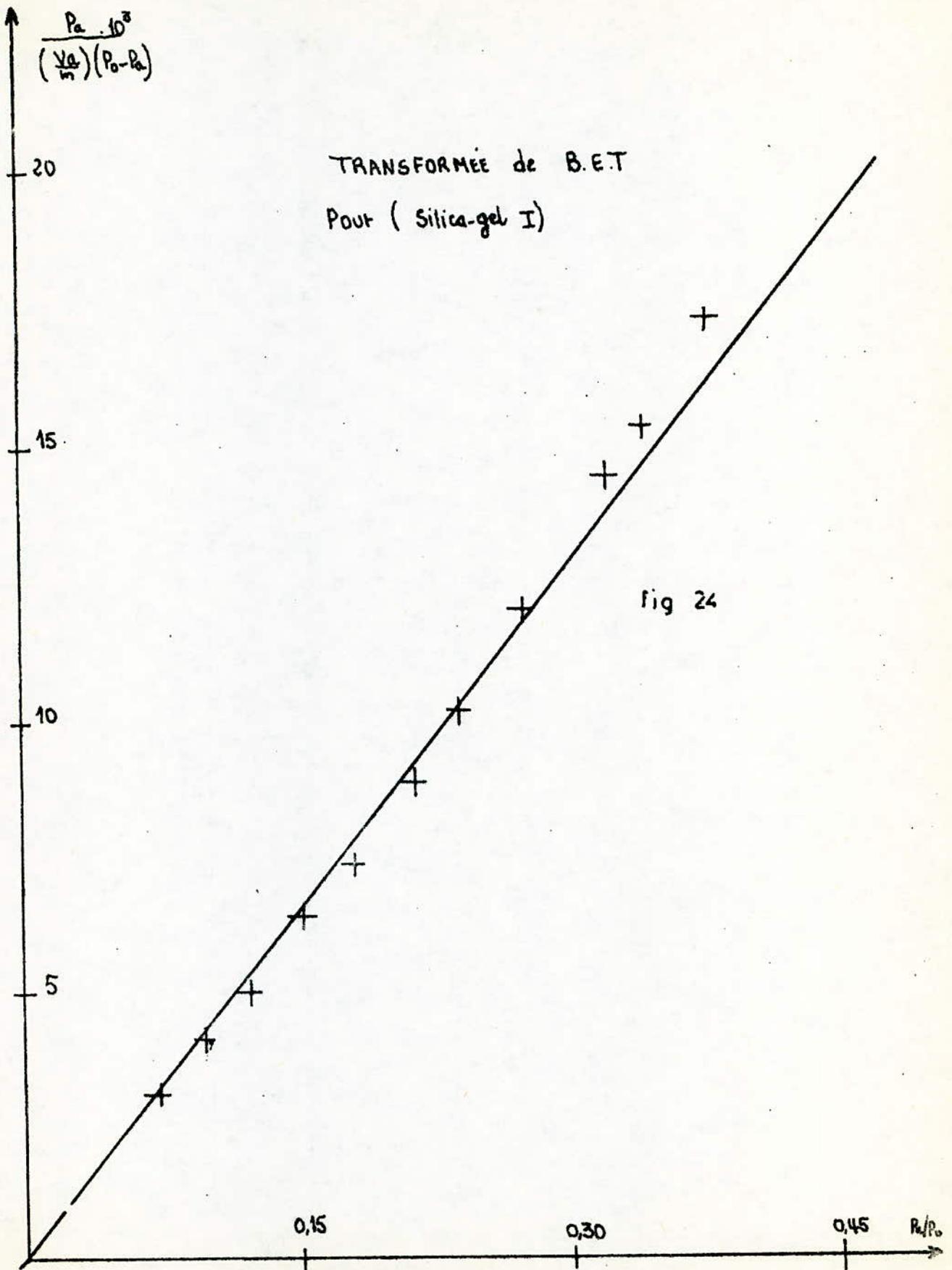


fig 23



$$\frac{P_a \cdot 10^3}{\left(\frac{V_a}{V_m}\right) [P_0 - P_a]}$$

TRANSFORMÉE de B.E.T
Pour (Silica-gel II)

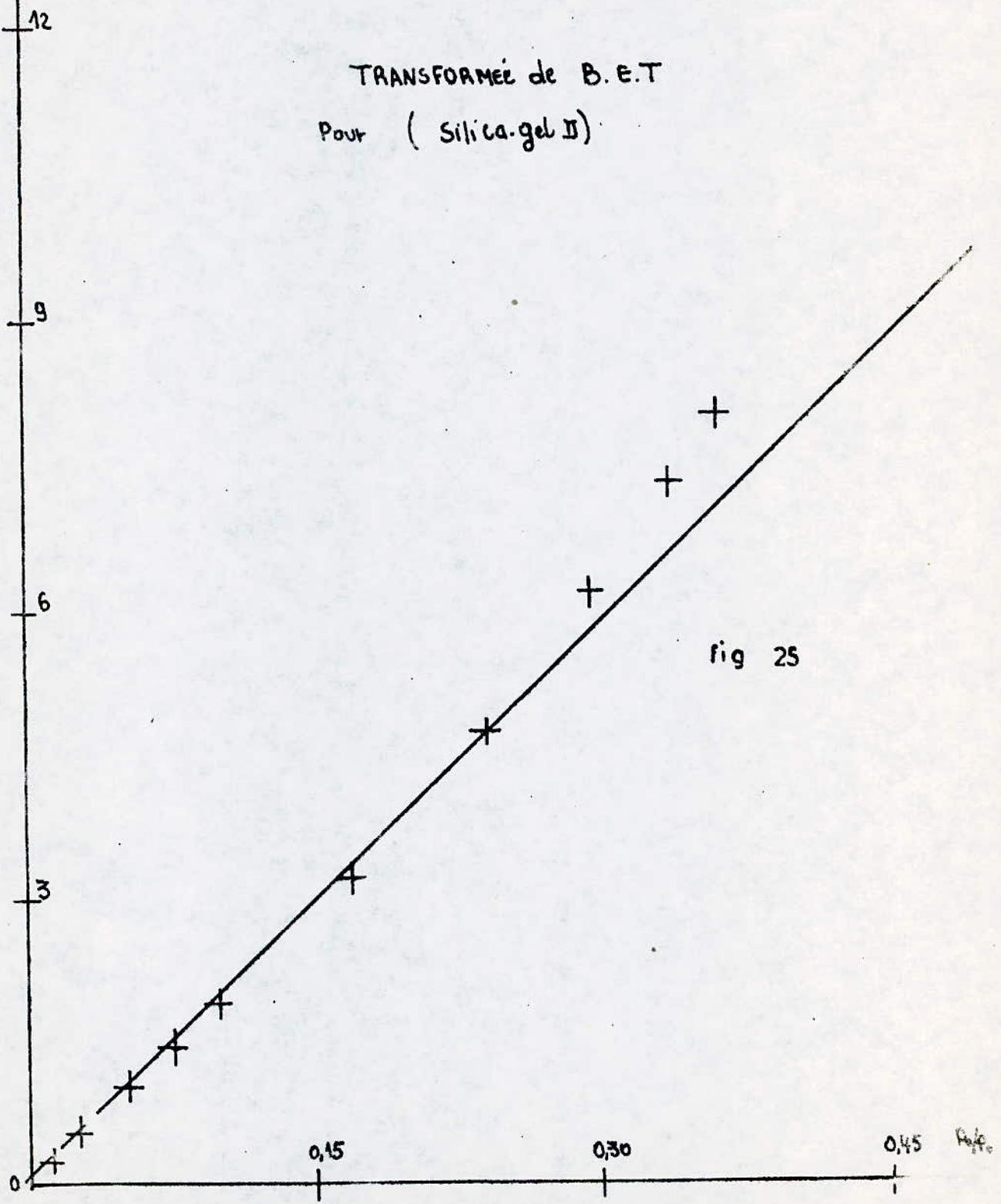


fig 25

RH%

Calcul d'erreur

Les erreurs qui peuvent provenir sont les suivantes :

- erreurs personnel : que fait l'expérimentateur
- erreurs dues aux appareils de mesure.

a./ erreur sur la détermination de V_B

$$V_B = h \cdot \alpha$$

$$\frac{\Delta V_B}{V_B} = \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$$

$$\alpha = \frac{V^* (A-1)}{A \Delta h_2 - \Delta h_1}$$

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta V^*}{V^*} + \frac{(A-1) \Delta(\Delta h)}{A \Delta h_2 - \Delta h_1} + \frac{\Delta h}{h}$$

A.N

$$V_B = 10,95 \text{ cm}^3, \quad h = 150 \text{ mm}$$
$$\Delta V^* = 0,01 \text{ cm}^3, \quad \alpha = 0,073$$
$$\Delta h = 1 \text{ mm}$$

d'où $\Delta V_B = 0,08 \text{ cm}^3$

b./ erreur sur la détermination de V_{L1}

$$V_{L1} = \frac{P_0 V_{B0} - P_1 V_{B1}}{P_1 - P_0}$$

$$\frac{\Delta V_{L1}}{V_{L1}} = \frac{\frac{\Delta P_0}{P_0} + \frac{\Delta V_{B0}}{V_{B0}} - \frac{\Delta P_1}{P_1} - \frac{\Delta V_{B1}}{V_{B1}}}{P_0 V_{B0} - P_1 V_{B1}}$$

A.N $V_{L1} = 19,61 \text{ cm}^3$, $V_{B0} = 19,98 \text{ cm}^3$
 $\Delta P_2 = \Delta P_1 = \Delta P_0 = 1 \text{ mm Hg}$, $P_1 = 378 \text{ mm Hg}$
 $P_0 = 326 \text{ mm Hg}$, $V_B = 14,44 \text{ cm}^3$

$$\underline{\Delta V_{L1} = 1.10^{-4} \text{ cm}^3}$$

c./ $n_a = n_0 - n_L - n_M$

$$\Delta n_a = \Delta n_0 - \Delta n_L - \Delta n_M$$

en considérant le 10^{ème} essai pour l'adsorption de l'Azote sur le charbon Actif I ($i = 10$)

$$\frac{\Delta n_M}{n_M} = \frac{V_M}{RT_{N_2}} \times \frac{\Delta P_a}{P_a}$$

A.N $\Delta n_M = \frac{0,96.10^{-3} \times 0,65.10^{-4}}{0,082 \times 277 \times 325} = 3.10^{-11} \text{ mols}$

$$\frac{\Delta n_L}{n_L} = \frac{1}{RT} \left[\frac{\Delta P_a}{P_a} + \frac{\Delta V_{Ba} + \Delta V_L}{V_{Ba} + V_L} \right]$$

A.N $\Delta n_L = \frac{1}{0,082 \times 294} \left[\frac{1}{325} + \frac{0,08}{21,96 + 12,17} \right] \times 6,036.10^{-4}$

$$\Delta n_L = 1,36 \cdot 10^{-7} \text{ moles}$$

$$\frac{\Delta n_o}{n_o} = \frac{1}{RT} \left[\frac{\Delta P_o}{P_o} + \frac{\Delta V_{Bo} + \Delta V_{L1}}{V_{Bo} + V_{L1}} \right]$$

$$\text{A.N} \quad \Delta n_o = \frac{1}{0,082 \times 294} \left[\frac{1}{336} + \frac{0,08}{12,17 + 19,61} \right] \times 6,789 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta n_o = 1,54 \cdot 10^{-7} \text{ moles}$$

$$\underline{\Delta n_a = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ moles}}$$

$$V_{a/m} = \frac{n_a \times R \times T_N \times 1000}{P_N \times m}$$

$$\Delta(V_{a/m}) = \frac{\Delta n_a \times R T_N \times 1000}{P_N \times m}$$

$$\text{A.N} \quad \Delta(V_{a/m}) = 0,018 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta S = 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S = (538,6 \pm 0,1) \text{ m}^2/\text{g}$$

- CONCLUSIONS -

- On a pu établir les isothermes d'adsorption ainsi que la détermination des surfaces spécifiques de différents adsorbants.

De plus, on peut dire que nos résultats expérimentaux sont comparables avec les résultats donnés par la Bibliographie.

Par ailleurs, nous souhaitons la construction d'un autre appareil de même type, tout en évitant la liaison par les rodages, ainsi que l'emploi d'une pompe à diffusion afin de réaliser une amélioration sur l'étanchéité et sur le vide.

En fin, nous espérons que cet appareil servira non seulement pour les manipulations de chimie des surfaces, mais aussi aux gens qui recherchent à déterminer la surface spécifique de leurs échantillons.

-ooOoo- B I B L I O G R A P H I E -ooOoo-

- 1/ S.E. CHITOUR : Chimie des surfaces, introduction à la catalyse
2eme Edition avec complement E.N.P.A. (1981).
- 2/ P. WUTHIER : Raffinage et Génie Chimique, tome 1 Edition
Technip, 2eme Edition 1972.
- 3/ G. PANNETIER ET P. SOUCHAY : Chimie générale, Cinétique chimique
Masson et Cie, Editeur 1964.
- 4/ C.L. MANTELL. : ADSORPTION
Mc GRAW - HILL BOOK COMPANY NEWYORK AND LONDON 1951.
- 5/ D.P DAMYANOV / A RAPID METHOD OF DETERMINATION OF SPECIFIC SURFACE
AREAS. Higher chemical technological institute
Vol 11, N° 2, 161 - 166 (1979)
- 6/ ACHOURI : THESE : Construction d'un appareil volumétrique de surface
spécifique 1985.
- 7/ S.J. GREGG K.S.W : SING: Adsoption surface aréa and porosity press
london and Newyork 1967.

