

ADSORPTION PHYSIQUE DES GAZ ET MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE B.E.T.

Buts du TP : - Etude de l'adsorption de l'azote gazeux sur un adsorbant de type zéolithe par mesure de la pression d'azote régnant au dessus de l'échantillon tout au long des ajouts successifs d'azote gazeux dans le système fermé considéré

- Vérification de l'adsorption en couches polymoléculaires de type « B.E.T. » par le tracé de l'isotherme d'adsorption de type « B.E.T. »

- Détermination de la surface spécifique de l'échantillon adsorbant

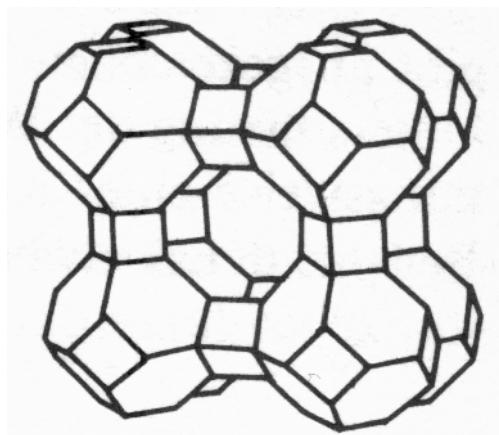
1 – Présentation de l'adsorbant

Un adsorbant est un solide (en grande majorité) qui crée des liaisons avec un composé à sa surface, il retient ainsi la substance en fonction de leur affinité physico-chimique. Il existe différents types d'adsorbants classés suivant leur propriétés électriques. Ces propriétés orientent le type de réaction que l'adsorbant est susceptible de catalyser.

L'adsorbant étudié au cours de ce TP est un zéolithe. Ce type de composés est un cristal alumino-silicaté de formule $M_v(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y, zH_2O$; M étant un cation. Les propriétés du zéolithe sont fortement liées à la nature de ce cation. Dans tous les cas, ces composés sont isolants mais ils sont capables d'accepter des doublets électroniques et de jouer le rôle d'acide de Lewis.

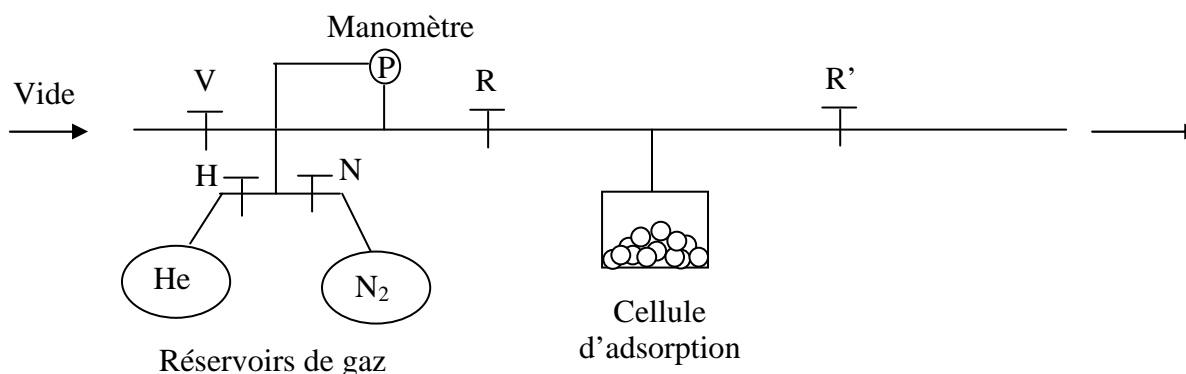
De plus, la forme cristallisée du zéolithe lui donne un caractère poreux très utile pour l'adsorption ; le zéolithe a l'allure d'une cage pour les molécules de petite taille.

Nous allons donc suivre l'adsorption de molécules d'azote sur un zéolithe.



Structure cristallisée d'un zéolithe

2 – Description du montage utilisé pour l'étude



Le montage utilisé comprend :

- des réservoirs de gaz (hélium et azote),
- une chambre d'introduction du gaz (entre les vannes V et R) dans laquelle la pression est suivie tout au long de l'étude par un manomètre électronique,
- une bulbe en verre maintenue à la température ambiante par un courant d'eau circulant dans une double enveloppe à la manière d'un condensateur surmontant un réacteur,
- un tube en verre à la sortie de la bulbe contenant l'échantillon d'adsorbant que l'on plonge dans un milieu d'azote liquide,
- une série de vannes permettant le contrôle des différents compartiments du montage,
- un ensemble de pompage comprenant une pompe primaire et une pompe secondaire respectivement capables d'imprimer des vides de 10^{-2} Torr et de 10^{-5} Torr à l'intérieur du montage.

3 – Manipulation

3.1. Paramètres utilisés

Le montage utilisé est un support pour des mesures d'équilibre entre un solide et un gaz. Cet équilibre ne doit pas être perturbé par des composés étrangers à l'étude, la chambre d'introduction et le compartiment dans lequel l'adsorption a lieu doivent donc être vidés de tout composé grâce au pompage extrêmement poussé de la pompe à vide secondaire. Les vannes V, R, R' sont ouvertes pour effectuer ce vide.

Pour notre manipulation, nous utilisons principalement deux parties du montage, une première partie entre V et R et une deuxième partie entre R et R'. Les deux parties du montage qui accueillent le gaz (tout aussi bien N_2 que He) ont des paramètres physico-chimiques propres que l'on doit connaître pour mener à bien l'étude. On parle ici des volumes, des températures, des pressions qui vont ainsi former le système gaz-adsorbant.

- La pression est mesurée à un seul point du circuit par le manomètre électronique d'une précision de 10^{-1} Torr. Il fournit la pression dans la chambre d'introduction P_1 et la pression P'_1 qui résulte de l'ouverture de la vanne R séparant les deux parties du circuit.

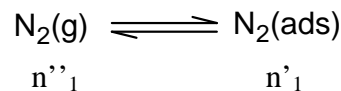
➤ Les volumes sont mesurés en injectant dans le montage de l'hélium. Ce gaz n'est pas adsorbé du fait du faible volume qu'occupe l'atome dans l'espace et de sa très basse température de condensation qui empêchent une quelconque interaction de l'hélium avec l'adsorbant solide. Par une mesure de pressions, la loi des gaz parfaits donne ces volumes. On possède avant la manipulation le volume de la chambre d'introduction V_1 et le volume V'_1+V_S entre les vannes V et R' équivalent à la somme des volumes $V_1+V_2+V_S$; V_S étant le volume mort de la cellule contenant l'adsorbant et V_2 le volume à température ambiante de la deuxième partie du montage.

➤ La température varie au sein du montage et est soit soumise par thermostatisation, soit imposée par l'ambiant, suivant l'état que l'on souhaite donner à l'azote. Pour la partie sans adsorbant du montage, l'état gazeux est conservé à $T_1=22\text{ °C}$ (295,15 K) ; pour la partie dans laquelle l'adsorbant est disposé, l'état limite entre gaz et liquide favorisant le phénomène d'adsorption est soumis en plongeant le tube en verre dans un bain d'azote liquide à $T_S=-196\text{ °C}$ (77,15 K).

3.2. Construction de l'isotherme

Dans le cadre de notre étude de l'adsorption de l'azote sur le zéolithe, le volume d'azote adsorbé est une des grandeurs à savoir déterminer. Ce volume est à relier aux pressions mesurées par une relation faisant intervenir les paramètres physico-chimiques précédemment présentés et la loi des gaz parfaits $PV = nRT$ introduisant certaines hypothèses approximations sur les molécules gazeuses (sphères dures et indéformables sans interactions entre chacune, chocs entre molécules élastiques).

On ouvre tout d'abord le réservoir d'azote pour remplir la chambre d'introduction puis la vanne R pour que la dépression d'azote se diffuse dans tout le circuit ; l'azote se trouve alors en contact avec l'adsorbant. On a l'équilibre suivant au niveau de l'adsorbant :



On raisonne sur les molécules de gaz introduites dans le système. Dans la chambre d'introduction de volume V_1 , on dispose n_1 moles de N_2 gazeux qui se répartissent, par ouverture de la vanne de séparation des deux parties du montage, en n'_1 moles de N_2 adsorbé et n''_1 de N_2 gazeux compris dans le volume V'_1+V_S du circuit.

On peut donc écrire : $n_1 = n'_1 + n''_1$

D'où :

$$\frac{P_1 \times V_1}{R \times T_1} = n'_1 + \frac{P_1 \times V'_1}{R \times T_1} + \frac{P_1 \times V_S}{R \times T_S}$$

Donc :

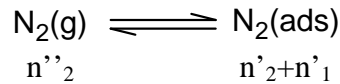
$$n'_1 = \frac{P_1 \times V_1}{R \times T_1} - \frac{P_1 \times (V_1 + V_2)}{R \times T_1} - \frac{P_1 \times V_S}{R \times T_S} \quad \text{en posant : } V'_1 = V_1 + V_2$$

On calcule ainsi le volume de N_2 adsorbé dans les CNTP :

$$V'_{ads_1} = \frac{n'_1 \times R \times T_N}{P_N} \quad \text{avec : } T_N = 273,15 \text{ K, } P_N = 760 \text{ Torr}$$

$$V'_{ads_1} = \frac{P_1 \times V_1 \times T_N}{T_1 \times P_N} - \left[\frac{P_1 \times (V_1 + V_2) \times T_N}{T_1 \times P_N} + \frac{P_1 \times V_S \times T_N}{T_S \times P_N} \right]$$

On souhaite suivre l'adsorption en fonction de la pression de N₂ au dessus de l'adsorbant. Par conséquent, on rajoute au fur et à mesure du gaz par l'intermédiaire de la chambre d'introduction, R fermée. On ouvre ensuite la vanne R, ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre du système biphasique précédemment établi (n'₂ s'ajoute à n'₁ et n''₂ remplace n''₁). La loi de conservation de la matière s'applique dans ce système fermé et établit que la quantité de matière ajoutée via la chambre d'introduction (n₁+n₂) est égale à la somme des quantités de matière gazeuse n''₂ et de matière adsorbée (n'₂+n'₁) en équilibre



A l'équilibre : $n_1 + n_2 = n'_1 + n'_2 + n''_2$

On cherche la quantité adsorbée (n'₂+n'₁):

$$\begin{aligned} n'_1 + n'_2 &= n_1 + n_2 - n''_2 \\ n'_1 + n'_2 &= \frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{(P_2 - P'_1) V_1}{RT_1} - P'_2 \left(\frac{V_1 + V_2}{RT_1} + \frac{V_S}{RT_S} \right) \end{aligned}$$

On constate que la quantité adsorbée dépend de l'ajout précédent, il est donc nécessaire de mettre en relations des ajouts successifs dans la chambre d'introduction de n_i :

$$n_i = \frac{V_1}{RT_1} (P_i - P'_{i-1}) \quad \text{d'où :}$$

$$n'_{tot} = \sum_{i=1}^n n'_i = \frac{P_1 V_1}{RT_1} - P'_n \left[\frac{V_1 + V_2}{RT_1} + \frac{V_S}{RT_S} \right] + \frac{V_1}{RT_1} [(P_2 - P'_1) + (P_3 - P'_2) + \dots + (P_n - P'_{n-1})]$$

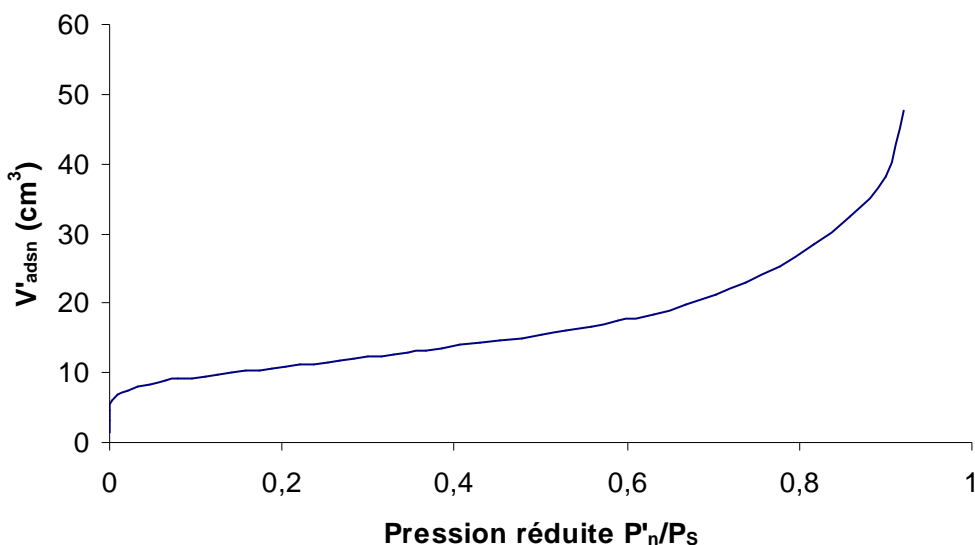
On travaille avec le volume adsorbé : $V'_{ads_n} = \frac{n'_{tot} \times R \times T_N}{P_N}$

$$V'_{ads_n} = \frac{P_1 V_1 T_N}{T_1 P_N} - \frac{P'_n T_N}{P_N} \left[\frac{V_1 + V_2}{T_1} + \frac{V_S}{T_S} \right] + \frac{V_1 T_N}{T_1 P_N} \sum_{i=2}^n (P_i - P'_{i-1})$$

On a : $V_1 = (30,65 \pm 0,02) \text{ cm}^3$
 $V_2 + V_S = (41,40 \pm 0,05) \text{ cm}^3$
 $V_2 = 34,91 \text{ cm}^3$
 $V_S = 5,74 \text{ cm}^3$

On trace V'_{adsn} = f (P'_n/P_S) (tableau des valeurs en annexe), c'est à dire le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression au dessus de l'adsorbant. La pression de vapeur saturante de l'azote liquide P_S est de 760 Torr, elle servira à construire l'isotherme en fonction de la pression réduite.

Courbe d'adsorption isotherme



A ce stade, la nature sigmoïde de la courbe nous permet d'émettre l'hypothèse que l'isotherme est du type II, dont les mécanismes ont été théorisés par Brunauer, Emmet et Teller.

3.3. Mise en équation linéaire de l'isotherme

L'isotherme « B.E.T. », ainsi nommé pour ses fondateurs, est interprété comme une adsorption en couches polymoléculaires. Les liaisons faibles induisant ce type d'adsorption rappellent la physisorption (adsorption à basse température et donc à basse chaleur d'adsorption $\Delta_{ads}H \leq 25kJ.mol^{-1}$). Cette théorie polymoléculaire est concordante avec l'expérience pour des valeurs de P'_n/P_s comprises entre 0,05 et 0,4 ; hors de ce domaine de pression réduite, la linéarité est perdue (à haute pression en raison de la condensation par capillarité). Elle se repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se fait en couches polymoléculaires
- La chaleur d'adsorption est la même sur tous les sites de la première couche
- A partir de la deuxième couche, le processus d'adsorption est analogue à une condensation des molécules d'adsorbat
- A l'équilibre thermodynamique, la vitesse du phénomène est nulle, il y a alors un équilibre entre l'adsorption et la désorption des molécules : $v_{ads} = v_{dés}$

$v_{ads} = v_{dés}$ sur chaque couche à l'équilibre donc on a :

sur la couche 0 : $k_{-1}.s_1 = k_1.P.s_0$

sur la couche 1 : $k_1.P.s_0 + k_{-2}.s_2 = k_{-1}.s_1 + k_2.P.s_1$

sur la couche 2 : $k_2.P.s_1 + k_{-3}.s_3 = k_{-2}.s_2 + k_3.P.s_2$

sur la couche n-1 : $k_{n-1}.P.s_{n-2} + k_{-n}.s_n = k_{-n-1}.s_{n-1} + k_n.P.s_{n-1}$

$$D'o\grave{u} : \left. \begin{aligned} s_1 &= s_0 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot P = s_0 \cdot C \cdot x \\ s_2 &= s_1 \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot P = s_1 \cdot x \\ s_n &= s_{n-1} \cdot \frac{k_n}{k_{-n}} \cdot P = s_{n-1} \cdot x \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{k_2}{k_{-2}} &\approx \frac{k_n}{k_{-n}} \\ \frac{k_1}{k_{-1}} &\neq \frac{k_n}{k_{-n}} \end{aligned}$$

$$s_0 + s_1 + s_2 + \dots + s_n = 1 = s_0 + s_0 \cdot C \cdot x + s_0 \cdot C \cdot x^2 + \dots + s_0 \cdot C \cdot x^n = s_0 \cdot [1 + C \cdot x \cdot (1 + x + \dots + x^{n-1})]$$

Si l'on pose : $S = 1 + x + \dots + x^{n-1}$ alors : $S - S \cdot x = 1 - x^n$

D'o\grave{u} : $S = \frac{1 - x^n}{1 - x} \equiv \frac{1}{1 - x}$ puisque l'on peut supposer que $n \gg x$

On obtient donc : $1 = s_0 \cdot (1 + \frac{C \cdot x}{1 - x})$ $\Rightarrow s_0 = \frac{1}{1 + \frac{C \cdot x}{1 - x}}$

On peut exprimer aussi la masse de gaz adsorbé m par rapport à la masse d'une couche recouvrant entièrement la surface de l'adsorbant m_0 :

$$m = m_0 \cdot (s_1 + 2s_2 + 3s_3 + \dots + ns_n) = m_0 [C \cdot x \cdot s_0 \cdot (1 + 2x + \dots + nx^{n-1})]$$

On reconnaît : $1 + 2x + \dots + nx^{n-1} = \frac{dS}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{1}{(1-x)^2}$

D'o\grave{u} : $\frac{m}{m_0} = C \cdot x \cdot s_0 \cdot \frac{1}{(1-x)^2} = \frac{C \cdot x}{[1 + x \cdot (C - 1)] \cdot (1-x)}$ que l'on assimile à $\frac{V'_{ads_n}}{V_m}$

Par cette théorie, l'adsorption est posée par la relation :

$$\frac{V'_{ads_n}}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P'_n}{P_s} \right)}{\left(1 - \frac{P'_n}{P_s} \right) \left[1 + (C - 1) \frac{P'_n}{P_s} \right]}$$

V_m : volume d'une couche monomoléculaire

$$C = \frac{k_1}{k_{-1}} \times \frac{k_{-2}}{k_2} : \text{coefficient sans unité}$$

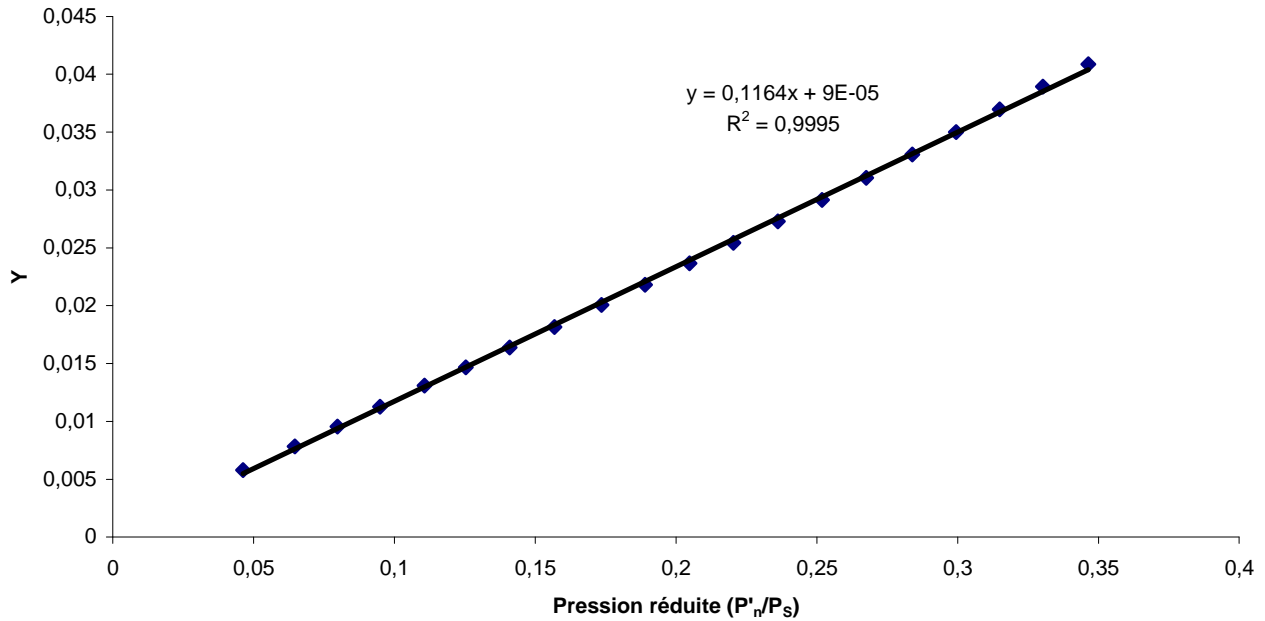
k_i = constante de vitesse d'adsorption sur la couche i

k_{-i} = constante de vitesse de désorption sur la couche i

Si on pose : $Y = \frac{\left[1 + (C - 1) \frac{P'_n}{P_s} \right]}{C V_m} = \frac{\left(\frac{P'_n}{P_s} \right)}{V'_{ads_n} \left(1 - \frac{P'_n}{P_s} \right)}$, la proportionnalité entre V'_{ads_n} et

P'_n/P_s est formalis e et est repr sent e par une droite :

Droite de B.E.T.



On trouve ainsi : $\frac{1 + (C-1)\frac{P'_n}{P_s}}{CV_m} = 0,1164 P'_n/P_s + 9.10^{-5}$; pour des valeurs de pression réduite comprises entre 0,046 et 0,346, un domaine qui donne le coefficient de corrélation le plus élevé : $R^2 = 0,9995$.

$$\text{D'où : } \left\{ \begin{array}{l} \frac{C-1}{CV_m} = 0,1164 \\ \frac{1}{CV_m} = 9,3586.10^{-5} \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} C-1 = 0,1164 \times \frac{1}{(9,3586.10^{-5})} \\ V_m = \frac{1}{9,3586.10^{-5} C} \end{array} \right.$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} C = 1244 \\ V_m = 8,5911 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$$

3.4. Calcul de la surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface totale qu'il peut mettre à disposition pour la création de liaisons plus ou moins fortes avec des molécules gazeuses capables de s'adsorber à l'interface biphasique solide adsorbant, gaz adsorbant.

Dans le cas d'une physisorption, les liaisons sont faibles, de type Van Der Waals. La surface spécifique se définit par le produit de la section moléculaire de l'adsorbant σ_0 par le nombre de molécules adsorbées au contact direct de l'adsorbant N_m (couche

monomoléculaire), autrement dit l'aire occupée par la première couche de molécules gazeuses :

$$S = N_m \times \sigma_0$$

$$\text{Avec : } \sigma_0 = 15,8 \text{ \AA}^2$$

$$\text{Et : } N_m = N_A \frac{P_N V_m}{RT_N} \text{ (loi des gaz parfaits)}$$

$$S = N_A \frac{P_N V_m}{RT_N} \times \sigma_0$$

$$S = 6,02 \cdot 10^{23} \times \frac{101325 \times 8,5911 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 273,15} \times 15,8 \cdot (10^{-10})^2$$

$$\boxed{S = 36,46 \text{ m}^2}$$

La masse de la zéolithe est : $m = 1,67 \pm 0,02 \text{ g}$

La surface spécifique ramenée à une unité de masse de la zéolithe étudiée est donc :

$$\boxed{S_w = \frac{36,46}{1,67} = 21,83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$$

3.5. Discussion

Le résultat obtenu est utile et peut être utilisé pour des applications plus concrètes. Du fait de sa nature adsorbante, le zéolithe peut se retrouver, par exemple, comme catalyseur de réactions faisant intervenir des réactifs adsorbés ou comme piègeur de composés gazeux.

L'étude et les résultats obtenus sont issus de l'expérience. Il est donc nécessaire de les considérer comme non totalement fiables. Des erreurs sont commises pendant toute l'étude, on évalue donc les incertitudes dès la mesure des paramètres avec des encadrements sur les volumes des différentes parties du circuit

$$\Delta V_0 = 0,05 \text{ cm}^3 ; \text{ or : } \Delta V_0 = \Delta V_0^{\text{RT}} + \Delta V_0^{\text{N}_2}$$

$$\Delta V_1 = 0,02 \text{ cm}^3$$

$$\Delta P = 10^{-1} \text{ Torr}$$

Les calculs seraient fastidieux en utilisant cette technique de calcul mathématique d'incertitudes donc nous prenons une erreur sur la valeur de la pente de $\frac{\Delta a}{a} = 2\%$:

$$\frac{1}{CV_m} = 9,3586 \cdot 10^{-5} = b \quad \text{donc : } \ln b = -\ln C - \ln V_m$$

$$\frac{C-1}{CV_m} = 0,1164 = a \quad \text{donc : } \ln a = \ln(C-1) - \ln C - \ln V_m$$

$$\text{d'où : } \ln a = \ln(C-1) + \ln b \quad \text{et : } d(\ln a) = d[\ln(C-1)] + d(\ln b)$$

$$\Rightarrow \frac{da}{a} = \frac{dC}{C-1} + \frac{db}{b} \quad \Rightarrow \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta C}{C-1} + \frac{\Delta b}{b} \quad \text{d'où : } \frac{\Delta C}{C-1} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{2}{100}$$

$$\text{On obtient : } \Delta C = 0,02 \times 0,1164 \times \frac{1}{(9,3586 \cdot 10^{-5})}$$

$$\boxed{\Delta C = 24,9} \Rightarrow \boxed{C = (1240 \pm 30)}$$

On détermine aussi l'incertitude sur le volume monomoléculaire :

$$\ln b = -\ln C - \ln V_m \Rightarrow d(\ln b) = -d(\ln C) - d(\ln V_m) \Rightarrow \frac{dC}{C} = -\frac{db}{b} - \frac{dV_m}{V_m}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta V_m}{V_m} \quad \text{d'où : } \frac{\Delta V_m}{V_m} = \frac{\Delta C}{C} = \frac{24,9}{1244}$$

$$\text{On arrive à : } \Delta V_m = \frac{\Delta C}{C} \cdot V_m = \frac{24,9}{1244} \times 8,5911$$

$$\boxed{\Delta V_m = 0,172 \text{ cm}^3} \Rightarrow \boxed{V_m = (8,6 \pm 0,2) \text{ cm}^3}$$

$$\text{Or : } S = N_A \frac{P_N V_m}{RT_N} \times \sigma_0 \quad \text{D'où : } \Delta S = N_A \frac{P_N}{RT_N} \times \sigma_0 \times \Delta V_m$$

$$\Delta S = 6,02 \cdot 10^{23} \times \frac{101325}{8,314 \times 273,15} \times 15,8 \cdot (10^{-10})^2 \times 0,172 \cdot 10^{-6}$$

$$\boxed{\Delta S = 0,730 \text{ m}^2} \Rightarrow \boxed{S = (36,5 \pm 0,8) \text{ m}^2}$$

$$\text{De la même façon : } \frac{\Delta S_w}{S_w} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta m}{m} \Rightarrow \frac{\Delta S_w}{S_w} = \frac{0,7299}{36,46} + \frac{0,02}{1,67} = 0,03200$$

$$\boxed{\Delta S_w = 0,698 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}} \Rightarrow \boxed{S_w = (21,8 \pm 0,7) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$$

Conclusion

Dans ce TP, nous avons pu mettre en œuvre une technique de mesure de surface spécifique d'un adsorbant. Mesurer cette surface nous apparaît primordiale pour pouvoir connaître l'efficacité d'un adsorbant dans sa capacité à capter des substances dans leur environnement et d'un catalyseur dans sa capacité à modifier la vitesse d'une réaction par adsorption à sa surface des réactifs.

Quand au catalyseur étudié, le zéolithe, il montre des capacités importantes d'adsorption de l'azote, sûrement par le fait qu'il possède, au sein de sa structure, un grand volume poreux. Cependant, notre étude s'est borné à la petite molécule qu'est l'azote, il serait nécessaire de se renseigner sur ses capacités à adsorber des plus grosses molécules plus fréquentes dans la catalyse de réactions dans l'industrie pharmaceutique par exemple.

ANNEXE

n (ajouts)	P _n (mmHg)	P _{n'} (mmHg)	V' _{adsn} (cm ³)	Pression réduite	P ₁ V ₁ T _N /P _N	1,54890007
1	41,5	0,06	1,54250567	7,89474E-05	P _s (mmHg)	760
2	42	0,17	3,09610475	0,000223684		
3	41,8	0,67	4,59657011	0,000881579		
4	41,7	2,47	5,93609635	0,00325		
5	42,4	6,93	6,95108222	0,009118421		
6	46,9	15	7,58283112	0,019736842		
7	54,8	24,6	8,04517786	0,032368421		
8	64,5	35,2	8,40468352	0,046315789		
9	85,3	49,1	8,79319054	0,064605263		
10	88,9	60,6	9,05304787	0,079736842		
11	100,1	72,1	9,30170833	0,094868421		
12	111,9	84,1	9,50827897	0,110657895		
13	123,5	95,3	9,78517915	0,125394737		
14	135	107,1	10,0093322	0,140921053		
15	147,9	119,2	10,2425684	0,156842105		
16	161,4	131,9	10,4641126	0,173552632		
17	171	143,6	10,6765292	0,188947368		
18	183,4	155,6	10,8830999	0,204736842		
19	195,6	167,5	11,1077924	0,220394737		
20	207,6	179,5	11,3255599	0,236184211		
21	219,3	191,4	11,5427879	0,251842105		
22	231,7	203,4	11,76802	0,267631579		
23	244,7	215,8	11,9879456	0,283947368		
24	255,7	227,6	12,2195632	0,299473684		
25	266,8	239,3	12,4357121	0,314868421		
26	279	251	12,6705225	0,330263158		
27	294,2	263,3	12,9720189	0,346447368		
28	316	279,2	13,2444187	0,367368421		
29	324,7	292	13,5784712	0,384210526		
30	350	309	13,9314516	0,406578947		
31	368,8	326,9	14,2556972	0,430131579		
32	386	344	14,6390754	0,452631579		
33	408	363	15,0028465	0,477631579		
34	426,3	381,2	15,4257502	0,501578947		
35	454,5	401,4	16,008736	0,528157895		
36	485,3	425,1	16,6143378	0,559342105		
37	519,9	448,7	17,6374164	0,590394737		
38	557,9	479,5	18,4306163	0,630921053		
39	599,6	508,4	19,8331253	0,668947368		
40	616,4	534	21,1357193	0,702631579		
41	661,2	561,1	22,9950528	0,738289474		
42	705,1	590,7	25,2149775	0,777236842		
43	757,7	620,1	28,3146435	0,815921053		
44	821,6	652,3	32,4035437	0,858289474		
45	899,1	684,7	38,1618564	0,900921053		
46	983,9	699,7	47,7302655	0,920657895		