

CHROM. 3752

## THÉORIE DES VALEURS MOYENNES DE LA VITESSE, DE LA PRESSION ET HEPT EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

J. M. VERGNAUD

*Faculté des Sciences, Alger (Algérie)*

(Reçu le 20 juin 1968)

## SUMMARY

*Theory of mean values of velocity, pressure and HETP in gas chromatography*

A theory of the mean values of pressure, linear velocity of the carrier gas, and HETP is developed in gas chromatography.

This theory involves two different variables: The length of the column and the flow rate of the gas carrier.

The local values of pressure and linear velocity are defined as functions of the above variables and yield the calculation of the corresponding average local values. These mean values are discussed and two correlations between these values are developed which involve retention time and BOYLE-MARIOTTE's law.

The mean values of HETP expressed in terms of column length and retention time are discussed.

Some applications are developed and some suggested, especially in the case of gas chromatography with variation of the carrier gas linear velocity.

## INTRODUCTION

En chromatographie, qu'elle soit en phase liquide ou qu'elle soit en phase gazeuse, la propagation de la phase mobile est assurée par le maintien d'un gradient de pression le long de la colonne. Cependant dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est compressible selon une loi de variation que l'on peut admettre correspondant à la loi de BOYLE-MARIOTTE, et les valeurs de la pression et de la vitesse linéaire du gaz varient le long de la colonne, ainsi d'ailleurs que l'efficacité de la séparation exprimée par la hauteur équivalente à un plateau théorique.

Il n'est possible de mesurer la valeur de la pression, ou de la vitesse linéaire du gaz qu'à l'entrée et à la sortie de la colonne mais si l'on connaît la loi de variation de ces grandeurs, on peut en calculer la valeur moyenne. Ainsi on trouve dans la littérature la valeur moyenne de la pression<sup>1,2</sup>, cette valeur moyenne étant calculée par rapport à la longueur de la colonne. De même, la variation de la hauteur équivalente à un plateau théorique avec la pression du gaz a été examinée<sup>3-5</sup>, et des valeurs moyennes de cette hauteur en fonction de la pression et de la vitesse linéaire du gaz ont été proposées<sup>6-9</sup>.

Cependant, pour étudier la propagation d'un soluté dans une colonne, il faut considérer le fait qu'il existe deux variables: l'espace que parcourt le soluté, et le temps nécessaire au soluté pour parcourir cette longueur.

Dans l'élaboration de notre théorie, nous déterminerons la loi de variation de la pression et de la vitesse linéaire du gaz par rapport à chacune de ces deux variables, et nous calculerons la valeur moyenne de ces grandeurs dans chaque cas. Il sera alors possible de trouver des relations entre ces différentes valeurs moyennes, et nous pourrons préciser la valeur moyenne de la hauteur équivalente à un plateau théorique en fonction des différentes variables que sont la vitesse linéaire du gaz, la longueur de la colonne, et le temps.

#### PARTIE THÉORIQUE

Les deux variables considérées étant la longueur de la colonne parcourue par le soluté, et le temps qu'il met à la parcourir, nous définirons successivement la valeur de la pression et de la vitesse linéaire du gaz par rapport à ces deux variables.

Les deux équations fondamentales (1 et 2) représentent la loi de propagation de la phase mobile, et la loi de BOYLE-MARIOTTE des gaz parfaits.

$$U_{(x)} = - \frac{K}{n} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

$$U \cdot p = U_e \cdot p_e = U_s \cdot p_s \quad (2)$$

#### *Variation de la pression en fonction de la longueur*

En transformant l'équation (1) à l'aide de l'équation (2), on obtient aisément la relation différentielle (3) entre la pression et la longueur.

$$p \cdot dp = - \frac{n}{K} \cdot U_s \cdot p_s \cdot dx \quad (3)$$

En intégrant cette relation différentielle d'une part entre 0 et  $L$  pour la longueur et entre  $p_e$  et  $p_s$  pour la pression, et d'autre part entre 0 et  $x$  et entre  $p_e$  et  $p_x$ , on obtient les équations (4 et 5):

$$\frac{1}{2} (p_s^2 - p_e^2) = - \frac{n}{K} \cdot U_s \cdot p_s \cdot L \quad (4)$$

$$\frac{1}{2} (p_x^2 - p_e^2) = - \frac{n}{K} \cdot U_s \cdot p_s \cdot x \quad (5)$$

Le rapport des deux équations (4) et (5) devient:

$$\frac{p_x^2 - p_e^2}{p_s^2 - p_e^2} = \frac{x}{L} \quad (6)$$

et l'on peut obtenir la relation entre la pression et la longueur:

$$p_x = \left[ p_e^2 - \frac{x}{L} (p_e^2 - p_s^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

L'équation (7) est très importante comme nous l'avons montré précédemment<sup>10</sup>. Elle permet de calculer la valeur de la pente de la courbe représentant la variation de la pression avec la longueur relative de la colonne, et notamment lorsque cette longueur relative est égale à l'unité :

$$\frac{d(p_x)}{d\left(\frac{x}{L}\right)} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{p_e^2 - p_s^2}{p_s} \text{ pour } \frac{x}{L} = 1 \quad (8)$$

D'autre part, elle permet de calculer la valeur de la pression moyenne par rapport à la longueur. En effet, la pression moyenne est définie par la relation (9) :

$$\bar{p}(x) = \frac{\int_0^L p_x \cdot dx}{\int_0^L dx} \quad (9)$$

et en y remplaçant la pression par sa valeur définie dans l'équation (7), et en intégrant, on obtient la pression moyenne :

$$\bar{p}(x) = \frac{2}{3} \cdot p_s \cdot \frac{P^3 - 1}{P^2 - 1} \quad (10)$$

en fonction de la pression relative  $P$  :

$$P = \frac{p_e}{p_s} = \frac{U_s}{U_e} \quad (11)$$

#### *Variation de la pression en fonction du temps*

Le temps étant la variable choisie, l'équation (1) doit être transformée pour la faire apparaître :

$$U = -\frac{K}{n} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} \quad (12)$$

En tenant compte de la définition de la vitesse linéaire :

$$U = \frac{dx}{dt} \quad (13)$$

L'équation (12) s'écrit alors :

$$U_{(t)}^2 = -\frac{K}{n} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (14)$$

En remplaçant dans l'équation (14) la valeur de la vitesse linéaire du gaz en fonction de la pression définie dans la relation (2), on obtient l'équation différentielle fondamentale :

$$p^2 \cdot dp = -\frac{n}{K} (U_s \cdot p_s)^2 \cdot dt \quad (15)$$

L'équation (15) intégrée d'une part entre 0 et  $T$  entre  $p_e$  et  $p_s$ , et d'autre part entre 0 et  $t$  et entre  $p_e$  et  $p_t$ , permet d'obtenir les deux relations (16) et (17):

$$\frac{1}{3} (p_s^3 - p_e^3) = -\frac{n}{K} (U_s \cdot p_s)^2 \cdot T \quad (16)$$

$$\frac{1}{3} (p_t^3 - p_e^3) = -\frac{n}{K} (U_s \cdot p_s)^2 \cdot t \quad (17)$$

Le rapport de ces deux relations peut s'écrire:

$$\frac{p_t^3 - p_e^3}{p_s^3 - p_e^3} = \frac{t}{T} \quad (18)$$

et l'équation (18) permet de calculer la valeur de la pression en fonction du temps relatif  $t/T$  (éqn. 19):

$$p_t = \left[ p_e^3 - \frac{t}{T} (p_e^3 - p_s^3) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

Comme dans le cas précédent, l'équation (19) permet de calculer la valeur de la pente de la courbe représentant la variation de la pression avec le temps relatif, lorsque ce temps relatif est égal à l'unité:

$$\frac{d(p_t)}{d\left(\frac{t}{T}\right)} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{p_e^3 - p_s^3}{p_s^2} \quad (20)$$

De même, la valeur de la pression moyenne par rapport au temps, défini par la relation (21):

$$\bar{p}(t) = \frac{\int_0^T p_t \cdot dt}{\int_0^T dt} \quad (21)$$

peut être calculée en y remplaçant la pression par sa valeur présentée dans l'équation (19):

$$\bar{p}(t) = \frac{3}{4} \cdot p_s \cdot \frac{P^4 - 1}{P^3 - 1} \quad (22)$$

On considère aisément que les équations représentant la valeur de la pression diffèrent notablement lorsque l'on choisit comme variable l'espace relatif (éqn. 7) ou le temps relatif (éqn. 19).

En ce sens qu'il se trouve une puissance 1/2 dans le premier cas, alors qu'il apparaît une puissance 1/3 dans le second. Les valeurs moyennes de la pression ont été calculées pour différentes valeurs de la pression relative, et réunies dans le Tableau I.

TABLEAU I

VALEURS DES PRESSIONS MOYENNES PAR RAPPORT À LA LONGUEUR ET PAR RAPPORT AU TEMPS

P	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2	5
$\frac{\bar{p}(x)}{\bar{p}_s}$	1	1.047	1.105	1.16	1.212	1.267	1.325	1.38	1.44	1.52	1.555	3.445
$\frac{\bar{p}(t)}{\bar{p}_s}$	1	1.05	1.108	1.167	1.223	1.286	1.348	1.41	1.47	1.55	1.606	3.77

*Variation de la vitesse linéaire en fonction de la longueur*En différentiant l'équation (2), on obtient la différentielle  $d\phi$ :

$$d\phi = -U_s \cdot p_s \cdot \frac{du}{u^2} \quad (23)$$

et en remplaçant  $d\phi$  par sa valeur dans l'équation (1), on obtient l'équation différentielle reliant la vitesse linéaire à la longueur de la colonne:

$$u^{-3} \cdot du = \frac{n}{K \cdot U_s \cdot P_s} \cdot dx \quad (24)$$

L'équation (24) intégrée successivement entre les limites 0 et  $L$ , et 0 et  $x$  permet d'obtenir deux équations dont le rapport s'écrit:

$$\frac{U_e^{-2} - U_x^{-2}}{U_e^{-2} - U_s^{-2}} = \frac{x}{L} \quad (25)$$

De l'équation (25), il est possible de tirer la valeur de la vitesse linéaire à l'abscisse  $x$ :

$$U_x = \left[ U_e^{-2} - \frac{x}{L} (U_e^{-2} - U_s^{-2}) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (26)$$

ou encore

$$\frac{U_x}{U_s} = p_s \left[ p_e^2 - \frac{x}{L} (p_e^2 - p_s^2) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (26 \text{ bis})$$

Nous avons représenté sur la figure 1 la variation de la vitesse linéaire relative du gaz le long de la colonne, pour différentes valeurs de la pression du gaz à l'entrée de la colonne. L'équation (26 bis) permet de calculer la pente de cette courbe à la sortie de la colonne:

$$\frac{d\left(\frac{U_x}{U_s}\right)}{d\left(\frac{x}{L}\right)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p_e^2 - p_s^2}{p_s^2} \text{ pour } \frac{x}{L} = 1 \quad (27)$$

TABLEAU II

PENTES DES COURBES 1 ET 2 POUR L'ABSCISSE ÉGALE À L'UNITÉ

P	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2	5
$d\left(\frac{U_x}{U_s}\right)$	0	0.105	0.22	0.345	0.48	0.625	0.78	0.945	1.12	1.305	1.50	12.0
$d\left(\frac{x}{L}\right)$												
$d\left(\frac{U_t}{U_s}\right)$	0	0.11	0.243	0.399	0.58	0.791	1.035	1.304	1.61	1.95	2.33	41.3
$d\left(\frac{t}{T}\right)$												

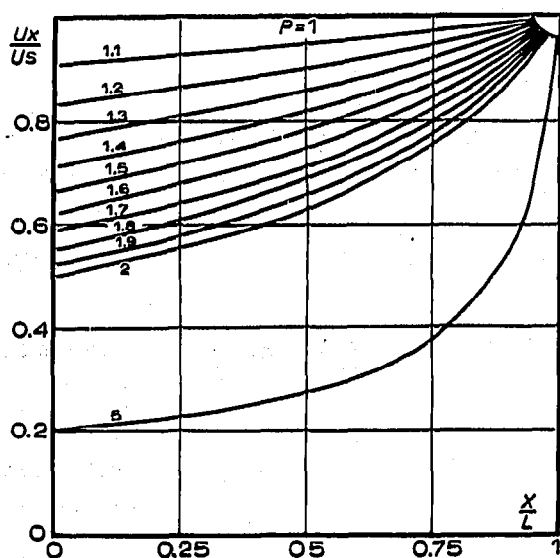


Fig. 1. Variation de la vitesse linéaire relative du gaz vecteur en fonction de l'abscisse relative dans la colonne, pour différentes valeurs du rapport des pressions d'entrée et de sortie.

Les valeurs de la pente ont été regroupées dans le Tableau II (deuxième ligne). Il faut remarquer que ces valeurs sont égales et de signe opposé aux valeurs correspondantes des pentes des courbes représentant la variation de la pression le long de la colonne.

L'équation (26 bis) permet aussi de calculer la valeur de la vitesse linéaire moyenne par rapport à la longueur définie par la relation (28):

$$\bar{U}_{(x)} = \frac{\int_0^L U_x \cdot dx}{\int_0^L dx} \quad (28)$$

$$\bar{U}_x = 2 \cdot U_s \cdot \frac{P - 1}{P^2 - 1} \quad (29)$$

Variation de la vitesse linéaire en fonction du temps

L'équation différentielle (30) reliant la vitesse linéaire du gaz au temps est obtenue aisément en remplaçant dans l'équation (14) la différentielle  $dp$  par sa valeur représentée dans l'équation (23) :

$$U^{-4} \cdot du = \frac{n}{K \cdot U_s \cdot p_s} \cdot dt \tag{30}$$

En intégrant cette équation (30) entre les limites 0 et  $T$  d'une part, et 0 et  $t$  d'autre part, on obtient deux équations dont le rapport s'écrit :

$$\frac{U_t^{-3} - U_e^{-3}}{U_s^{-3} - U_e^{-3}} = \frac{t}{T} \tag{31}$$

L'équation (31) permet de tirer la valeur de la vitesse linéaire au temps  $t$  :

$$U_t = \left[ U_e^{-3} - \frac{t}{T} (U_e^{-3} - U_s^{-3}) \right]^{-\frac{1}{3}} \tag{32}$$

qui s'écrit aussi :

$$\frac{U_t}{U_s} = p_s \left[ p_e^3 - \frac{t}{T} (p_e^3 - p_s^3) \right]^{-\frac{1}{3}} \tag{32 bis}$$

Sur la figure 2 est représentée la variation de la vitesse linéaire relative en fonction du temps relatif. La pente de cette courbe au moment où le temps est égal à l'unité est définie par l'équation (33) obtenue en dérivant l'équation (32 bis).

$$\frac{d\left(\frac{U_t}{U_s}\right)}{d\left(\frac{t}{T}\right)} = \frac{1}{3} \frac{p_e^3 - p_s^3}{p_s^3} \text{ pour } \frac{t}{T} = 1 \tag{33}$$

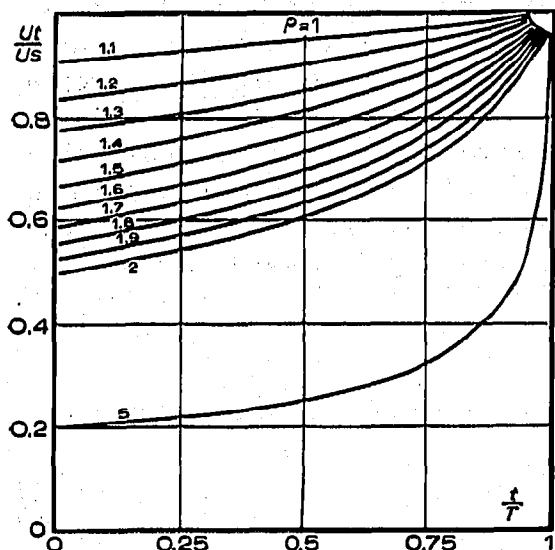


Fig. 2. Variation de la vitesse linéaire relative du gaz vecteur en fonction du temps relatif, le temps de traversée de la colonne par le gaz vecteur étant choisi comme unité de temps, pour différentes valeurs du rapport des pressions d'entrée et de sortie.

Les valeurs de la pente, regroupées dans le Tableau II, permettent de constater qu'à la sortie de la colonne la variation de la vitesse linéaire du gaz est bien plus élevée lorsque la variable est le temps.

La vitesse linéaire moyenne par rapport au temps, définie par l'équation (34):

$$\bar{U}_{(t)} = \frac{\int_0^T U_t \cdot dt}{\int_0^T dt} \quad (34)$$

peut être calculée en utilisant l'équation (32 bis)

$$\bar{U}_t = \frac{3}{2} \cdot U_s \cdot \frac{P^2 - 1}{P^3 - 1} \quad (35)$$

TABLEAU III

VALEURS DES VITESSES MOYENNES PAR RAPPORT À LA LONGUEUR ET PAR RAPPORT AU TEMPS

P	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2	5
$\frac{\bar{U}_{(x)}}{\bar{U}_s}$	1	0.955	0.91	0.87	0.833	0.80	0.77	0.741	0.715	0.69	0.667	0.333
$\frac{\bar{U}_{(t)}}{\bar{U}_s}$	1	0.955	0.905	0.864	0.825	0.79	0.756	0.725	0.695	0.659	0.644	0.290

Comme dans le cas des pressions moyennes, on constate (Tableau III) que les valeurs des vitesses linéaires moyennes diffèrent quelque peu lorsque l'on choisit comme variable la longueur ou le temps, et cette différence est d'autant plus importante que la valeur de la pression relative est élevée. Ainsi, la vitesse linéaire moyenne par rapport au temps est toujours inférieure à la vitesse linéaire moyenne par rapport à la longueur. Ce fait pouvait d'ailleurs être prévu, tout du moins de façon qualitative, en considérant les équations (26 bis) et (32 bis). Dans le première, représentant la valeur de la vitesse par rapport à la longueur, l'exposant est égal à  $-1/2$ , alors que l'exposant de l'équation représentant la valeur de la vitesse par rapport au temps est égal à  $-1/3$ .

#### Calcul de HEPT moyenne

La valeur de HEPT est reliée à la valeur de la vitesse linéaire du gaz par l'équation de VAN DEEMTER:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (36)$$

Il faut remarquer que certains auteurs, considérant le fait que le coefficient  $B$  est sensiblement inversement proportionnel à la pression, admettent que  $H$  est une



fonction linéaire de la vitesse du gaz. Nous ne prendrons pas position sur ce point, et nous conserverons l'équation de VAN DEEMTER originelle, car les équations que nous obtiendrons peuvent être transformées aisément si l'on veut tenir compte de la remarque précédente.

La vitesse linéaire du gaz variant avec la longueur de la colonne et avec le temps, la valeur instantanée de  $H$  varie avec chacun de ces paramètres, et nous choisirons la longueur ou le temps comme variable.

*HEPT moyenne par rapport à la longueur.* La valeur moyenne de HEPT par rapport à la longueur est définie par la relation (37):

$$\bar{H}_{(x)} = \frac{1}{L} \int_0^L H \cdot dx \quad (37)$$

L'équation de VAN DEEMTER représente la variation  $H_u$  de HEPT avec la vitesse linéaire; en remplaçant dans cette équation la vitesse linéaire par sa valeur en fonction de la longueur (éqn. 26 bis), on obtient  $H_x$  dont la variable est  $x$ . En intégrant par rapport à  $x$  l'équation (37), on obtient la valeur moyenne de HEPT par rapport à la longueur:

$$\bar{H}_{(x)} = A + \frac{B}{U_s} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{P^3 - 1}{P^2 - 1} + C \cdot U_s \cdot \frac{2}{P + 1} \quad (38)$$

Cette équation (38) peut être transformée, en remplaçant dans le second membre la pression relative  $P$  par sa valeur en fonction de la vitesse linéaire et de la pression du gaz à la sortie de la colonne. Pour cela, il suffit de déterminer la valeur de la pression relative dans l'équation (4)

$$P = (K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1} + 1)^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

avec

$$K' = \frac{2 \cdot n \cdot L}{K} \quad (40)$$

et de remplacer  $P$  par cette valeur dans l'équation (38):

$$\bar{H}_{(x)} = A + \frac{2B}{3U_s} \cdot \frac{2 + K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1} + (1 + K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1})^{\frac{1}{2}}}{1 + (1 + K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1})^{\frac{1}{2}}} + \frac{2CU_s}{1 + (1 + K' \cdot U_s \cdot p_s^{-1})^{\frac{1}{2}}} \quad (41)$$

*HEPT moyenne par rapport au temps.* Le temps de rétention du soluté peut être une variable intéressante et la valeur moyenne de HEPT par rapport au temps est définie par la relation (42):

$$\bar{H}_{(t)} = \frac{1}{T} \int_0^T H_t \cdot dt \quad (42)$$

En remplaçant dans l'équation (37) la vitesse linéaire par sa valeur en fonction du temps (éqn. 32 bis), et en intégrant par rapport au temps, l'équation (42) devient:

$$\bar{H}_{(t)} = A + \frac{3}{4} \cdot \frac{B}{U_s} \cdot \frac{P^4 - 1}{P^3 - 1} + C \cdot U_s \cdot \frac{3(P^2 - 1)}{2(P^3 - 1)} \quad (43)$$

## DISCUSSION ET CONCLUSIONS

*Importance des variables longueur et temps*

Nous nous sommes efforcé dans cette étude de présenter les deux variables que sont la longueur de la colonne et le temps de rétention, et de faire une distinction très nette entre ces deux notions. Ainsi les expressions représentant la pression et la vitesse linéaire du gaz, ou HEPT, sont très différentes lorsque l'on choisit l'une ou l'autre variable. De même les valeurs moyennes de ces trois grandeurs diffèrent lorsqu'elle sont calculées par rapport à la longueur ou par rapport au temps. Il est intéressant de remarquer que la loi de BOYLE-MARIOTTE s'étend aux valeurs moyennes, lorsque l'on considère la valeur moyenne de la pression  $\bar{p}(x)$  considérée comme fonction de la longueur et la valeur moyenne de la vitesse linéaire,  $\bar{U}(t)$ , considérée comme fonction du temps :

$$U_e \cdot p_e = U_s \cdot p_s = \bar{U}(t) \cdot \bar{p}(x) \quad (44)$$

On s'aperçoit aisément que le temps de traversée  $T$  de la colonne par une molécule de gaz vecteur est relié d'une façon simple à la vitesse linéaire moyenne par rapport au temps, d'après la définition de cette vitesse moyenne donnée dans l'équation (34) :

$$\bar{U}(t) = \frac{L}{T} \quad (45)$$

*Valeur moyenne de HEPT*

Comme dans le cas des autres valeurs moyennes, l'expression de la valeur moyenne de HEPT diffère lorsque l'on choisit comme variable la longueur ou le temps. Il faut remarquer que la valeur de  $\bar{H}(x)$  représentée dans l'équation (40) ressemble quelque peu à l'équation (8), proposée récemment de façon empirique par KAMBARA<sup>8</sup>.

$$\bar{H} = \frac{B}{U_s} + C \sqrt{U_s} \quad (46)$$

lorsque la valeur de la vitesse linéaire du gaz n'est pas très faible. Et effectivement, nous avons observé lors de l'élution d'alcane une allure parabolique de la variation de la vitesse linéaire avec la valeur de  $\bar{H}(x)$  mesurée<sup>9</sup>. Dans le cas des faibles vitesses linéaires, les deux valeurs de  $\bar{H}(x)$  diffèrent, mais malgré tout assez peu.

*Choix des deux variables*

On comprend que selon les cas, il soit plus intéressant de choisir une variable plutôt que l'autre. Cependant, on peut dire que lorsque l'on utilise la vitesse linéaire du gaz, la variable temps apparaît être préférable. De même, nous constatons dans une étude en cours concernant la chromatographie avec changement de débit précédemment décrite<sup>10,11</sup> que pour les applications de la notion de HEPT moyenne, la variable temps est plus commode.

## SYMBOLES UTILISÉS

- $A, B, C$  : Constantes caractérisant l'équation de VAN DEEMTER ;  
 $H$  : hauteur équivalente à un plateau théorique ;  
 $\eta$  : viscosité dynamique du gaz vecteur ;  
 $K$  : perméabilité de la colonne ;  
 $L$  : longueur de la colonne ;  
 $p$  : pression du gaz vecteur ;  
 $p_e, p_s$  : pression du gaz vecteur à l'entrée et à la sortie de la colonne ;  
 $\bar{p}(x)$  : pression moyenne du gaz vecteur par rapport à la longueur de la colonne ;  
 $\bar{p}(t)$  : pression moyenne du gaz vecteur par rapport au temps de traversée de la colonne  $T$  ;  
 $U$  : vitesse linéaire du gaz vecteur ;  
 $U_e, U_s$  : vitesse linéaire à l'entrée et à la sortie de la colonne ;  
 $\bar{U}(x)$  : vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur par rapport à la longueur de la colonne ;  
 $\bar{U}(t)$  : vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur par rapport au temps de traversée de la colonne  $T$  ;  
 $T$  : temps de traversée de la colonne par une molécule de gaz vecteur.

## REMERCIEMENT

Nous remercions Monsieur GAUME, Professeur de Physique expérimentale à la Faculté des Sciences de Lyon, pour ses conseils fort précieux ayant trait notamment au concept des deux variables temps et espace.

## RÉSUMÉ

Une théorie des valeurs moyennes de la pression et de la vitesse linéaire du gaz vecteur, ainsi que de la HEPT, est élaborée en chromatographie en phase gazeuse. Cette théorie tient compte du fait qu'il existe deux variables distinctes au cours de l'éluion d'un soluté: la longueur de la colonne, et le temps de séjour d'une molécule de gaz vecteur dans la colonne. Les valeurs instantanées de la pression et de la vitesse linéaire ont été définies par rapport à chacune de ces deux variables, et ces valeurs ont permis de calculer les valeurs moyennes correspondantes. Après une discussion concernant ces valeurs moyennes deux relations sont présentées entre ces valeurs, qui ont trait au temps de rétention et à la loi de BOYLE-MARIOTTE. Les valeurs moyennes d' HEPT par rapport à la longueur de la colonne, et par rapport au temps d'écoulement sont discutées et des applications sont présentées et suggérées notamment dans le cas de la chromatographie avec variation de la vitesse linéaire du gaz vecteur.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. I. M. KEULEMANS, in C. G. VERVER (Editor), *Gas Chromatography*, Reinhold, New York, p. 140.
- 2 I. HALASZ AND E. HEINE, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1313.
- 3 J. A. PERRY, *J. Gas Chromatog.*, (1966) 194.
- 4 J. C. GIDDINGS, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 741.
- 5 M. N. MYERS AND J. C. GIDDINGS, *Anal. Chem.*, 37 (1964) 1453.
- 6 J. C. GIDDINGS, S. L. SEAGER, L. R. STUCKI AND G. H. STEWART, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 867.
- 7 T. KAMBARA AND K. OHZEKI, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 383.
- 8 T. KAMBARA, K. OHZEKI AND K. SAITOH, *J. Chromatog.*, 27 (1967) 33.
- 9 J. M. VERGNAUD, *Chim. Anal.*, 49 (1967) 183.
- 10 J. M. VERGNAUD, *Thèse*, Lyon, 1967.
- 11 J. M. VERGNAUD, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 495.