

CHROM. 5359

VARIATION DE L'INDICE DE RÉTENTION AVEC LA TEMPÉRATURE,  
DÉTERMINÉ EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE  
DANS LE CAS DE SOLUTIONS IDÉALES

MOULAY-HASSANE GUERMOUCHE ET JEAN-MAURICE VERGNAUD

*Département Chimie, Faculté des Sciences, Alger (Algerie)*

(Reçu le 15 décembre, 1970)

---

SUMMARY

*Variation of the retention index with temperature, determined in gas chromatography of ideal solutions.*

Using known parameters it has been possible to determine the laws of variation of the standard enthalpy and entropy of evaporation of *n*-alkanes in three cases each corresponding to one of the following three simplifying hypotheses: (1) the enthalpy is constant; (2) the enthalpy decreases linearly with the temperature; or (3) the enthalpy decreases with the temperature according to the THEISEN relation. The general theory of the retention index is then elaborated for each case, assuming an ideal solution of the solutes in the solvent. The variation with temperature of the retention index for cyclohexane could be determined in each case, and the results obtained with the last method agree well with the experimental results.

---

INTRODUCTION

Il n'est pas nécessaire de rappeler l'intérêt provoqué par l'indice de rétention en chromatographie en phase gazeuse, car son emploi permet de classer de façon précise un soluté, et il constitue ainsi un outil précieux pour l'identification des constituants inconnus d'un mélange<sup>1</sup>.

Il faut dire que l'indice de rétention a été introduit de façon empirique par KOVATS<sup>2,3</sup> il y a douze ans, et qu'il n'a été défini de façon théorique que tout récemment<sup>4</sup>. Cette étude thermodynamique de l'indice de rétention<sup>4</sup> a été réalisée d'ailleurs à température constante, en utilisant des solvants qualifiés de "polaires" et d'"apolaires", mais qui ne sont cependant pas susceptibles de former une solution idéale avec un quelconque soluté. D'autre part, la variation de la valeur de l'indice de rétention avec la température a été déterminée, soit de façon empirique, soit en admettant que les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation sont indépendantes de la température<sup>5-7</sup>.

La constance de l'enthalpie de vaporisation des solutés avec la température étant très loin de représenter la réalité, il nous a paru nécessaire d'élaborer une théorie générale de l'indice de rétention, qui tienne compte de cette variation de l'enthalpie et de l'entropie de solution avec la température. Pour ce faire, nous avons considéré

des solutions idéales, parce qu'elles permettent de simplifier quelque peu les difficultés, et aussi et surtout parce que les grandeurs thermodynamiques de vaporisation sont très bien connues pour un grand nombre de solutés.

#### PARTIE THÉORIQUE

Plusieurs hypothèses sont formulées :

(1) Les solutions liquides sont idéales, et les grandeurs thermodynamiques de solution sont égales aux grandeurs correspondantes de liquéfaction des solutés purs.

(2) Les grandeurs thermodynamiques sont les grandeurs standard, la pression à l'intérieur de la colonne étant peu supérieure à une atmosphère.

(3) Les solutions sont infiniment diluées, et la concentration du soluté est très faible dans la phase gazeuse.

(4) L'équilibre thermodynamique de l'interaction soluté-solvant est atteint.

(5) La vapeur du soluté et le gaz vecteur se comportent comme des gaz parfaits.

#### Détermination du temps de rétention d'un soluté

Le temps de rétention  $t_r$  d'un soluté élué à la température absolue  $T$ , est relié au coefficient de partage  $k$  et au temps de rétention de l'air  $t_g$ , par la relation connue :

$$t_r - t_g = t_g \cdot k \cdot \frac{V_l}{V_g} \quad (1)$$

Le coefficient de partage  $k$  est égal par définition au rapport de la concentration du soluté dans la phase liquide sur la concentration du soluté dans la phase gazeuse, cette concentration étant exprimée en poids de soluté par unité de volume de phase. On conclue aisément que le coefficient de partage est égal au rapport de la molarité du soluté dans la phase liquide sur la molarité du soluté dans la phase gazeuse. Ce rapport peut s'écrire alors en utilisant les fractions molaires du soluté dans la phase liquide  $N_l$  et dans la phase gazeuse  $N_g$  :

$$k = \frac{N_l \cdot (n_l + n_l')}{N_g \cdot (n_g + n_g')} \quad (2)$$

La solution étant très diluée, et la concentration du soluté dans la phase gazeuse étant très faible, on peut négliger  $n_g$  devant  $n_g'$ , et  $n_l$  devant  $n_l'$ . L'équation 2 devient alors :

$$k = \frac{N_l \cdot n_l'}{N_g \cdot n_g'} \quad (3)$$

et le temps de rétention défini par l'équation 1 est égal à

$$t_r - t_g = t_g \cdot \frac{N_l}{N_g} \cdot \frac{N_l}{N_g} \quad (4)$$

D'autre part, la pression partielle du soluté peut s'exprimer soit en considérant

la solution infiniment diluée, soit en considérant la phase gazeuse qui se comporte comme un mélange de gaz parfaits. On obtient respectivement :

$$p = N_l \cdot v_{l\infty} \cdot p^0 \quad (5)$$

$$p = N_g \cdot P \quad (6)$$

Des relations 5 et 6, on tire évidemment, en se rappelant les deux premières hypothèses :

$$\frac{N_g}{N_l} = \frac{p^0 \cdot v_{l\infty}}{P} = p^0 \quad (7)$$

$p^0$  étant exprimé en atm.

Or, en utilisant la relation de Clapeyron, on trouve aisément :

$$\text{Log}_e p^0 = - \frac{\Delta G_v^0}{R \cdot T} \quad (8)$$

Et l'équation 4 exprimant le temps de rétention du soluté peut alors s'écrire sous la forme classique :

$$t_r - t_g = t_g \cdot \frac{N_l}{N_g} \cdot \exp \frac{\Delta G_v^0}{R \cdot T} \quad (9)$$

ou sous la forme logarithmique :

$$\text{Log}_e(t_r - t_g) = \text{Log}_e t_g \frac{N_l}{N_g} + \frac{\Delta H_v^0}{R \cdot T} - \frac{\Delta S_v^0}{R} \quad (10)$$

Si l'on opère à débit massique de gaz vecteur constant, à toute température, le rapport  $t_g/N_g$  est constant.

*Indice de rétention lorsque les grandeurs thermodynamiques de vaporisation ne varient pas avec la température*

L'enthalpie et l'entropie standard de vaporisation des alcanes normaux sont dans ce cas indépendantes de la température, et ces grandeurs peuvent être représentées par une variation linéaire avec le nombre d'atomes de carbone  $n$  :

$$\Delta H_v^0 = \Delta H_0^0 + n \cdot \Delta h \quad (11)$$

$$\Delta S_v^0 = \Delta S_0^0 + n \cdot \Delta s \quad (12)$$

En remplaçant dans l'équation 10, les grandeurs définies par les équations 11 et 12, la relation exprimant le temps de rétention des alcanes normaux avec leur nombre d'atomes de carbone, devient :

$$\text{Log}_e(t_r - t_g) = K + \frac{1}{R} \left( \frac{\Delta H_0^0}{T} - \Delta S_0^0 \right) + \frac{n}{R} \left( \frac{\Delta h}{T} - \Delta s \right) \quad (13)$$

en posant :

$$K = \text{Log}_e t_g \cdot \frac{N_l}{N_g} \quad (14)$$

Si un soluté *i* forme une solution idéale avec le solvant, son temps de rétention obtenu avec la même colonne à la température *T* est relié aux grandeurs thermodynamiques de vaporisation  $\Delta H_{vi}^0$  et  $\Delta S_{vi}^0$  de celui-ci.

$$\text{Log}_e(t_{ri} - t_g) = K - \frac{\Delta S_{vi}^0}{R} + \frac{\Delta H_{vi}^0}{R \cdot T} \quad (15)$$

La valeur de l'indice de rétention *I* du soluté *i* est défini par l'intersection de la droite représentative de  $\text{Log}_e(t_r - t_g)$  avec *n* (équation 13 pour les alcanes), avec la droite parallèle à l'axe des *n* dont l'ordonnée est égale à  $\text{Log}_e(t_{ri} - t_g)$ . On obtient ainsi en égalant les équations 13 et 15:

$$I = \frac{(\Delta H_{vi}^0 - T \cdot \Delta S_{vi}^0) - (\Delta H_0^0 - T \cdot \Delta S_0^0)}{\Delta h - T \cdot \Delta s} \quad (16)$$

L'équation 16 peut s'écrire simplement:

$$I = \frac{\Delta G_{vi}^0 - \Delta G_0^0}{\Delta g^0} \quad (16')$$

On constate dans l'équation 16 que la variation de l'indice de rétention *I* avec la température est une fonction homographique. On peut remarquer aussi, comme le fit GIDDINGS<sup>8</sup>, qu'il est possible dans ce cas de choisir pour les alcanes la valeur de l'entropie standard de vaporisation mesurée à leur température d'ébullition. On obtient alors pour  $\Delta s$  une valeur inférieure à 0.2 cal/<sup>0</sup>K ce qui peut permettre de négliger le terme  $T \cdot \Delta s$  devant le terme  $\Delta h$  dans l'équation 16. Ce dernier résultat vérifie la variation sensiblement linéaire de l'indice de rétention avec la température qui a été observée expérimentalement<sup>6,7</sup>.

*Indice de rétention lorsque les grandeurs thermodynamiques de vaporisation varient linéairement avec la température*

Il est très facile de constater que la constance avec la température, des grandeurs thermodynamiques de vaporisation ne correspond absolument pas à la réalité. En effet, l'enthalpie de vaporisation décroît avec la température et s'annule à la température critique du soluté. Cependant, dans le domaine des températures inférieures de 160°C à la température critique d'un soluté, on peut admettre avec une approximation convenable que l'enthalpie de vaporisation décroît de façon linéaire avec la température. Nous formulons l'hypothèse que la valeur de l'entropie standard de vaporisation décroît elle aussi de façon linéaire avec la température. On obtient pour les alcanes:

$$\Delta H_0^0 = A_0^0 + B_0^0 \cdot T \quad (17)$$

$$\Delta h = A + B \cdot T \quad (18)$$

$$\Delta S_0^0 = a_0^0 + b_0^0 \cdot T \quad (19)$$

$$\Delta s = a + b \cdot T \quad (20)$$

et pour le soluté *i*:

$$\Delta H_{vt}^0 = A_1 + B_1 \cdot T \quad (21)$$

$$\Delta S_{vt}^0 = a_i + b_i \cdot T \quad (22)$$

L'équation 10 appliquée aux alcanes normaux, devient :

$$\text{Log}_e(t_r - t_g) = K + \frac{1}{R} \left( \frac{A_0^0}{T} + B_0^0 - a_0^0 - b_0^0 \cdot T \right) + \frac{n}{R} \left( \frac{A}{T} + B - a - b \cdot T \right) \quad (23)$$

et l'on constate alors que le temps de rétention varie de façon plus complexe avec la température que dans le cas précédent.

Le temps de rétention du soluté *i* s'écrit en utilisant la même équation<sup>10</sup>:

$$\text{Log}_e(t_r - t_g) = K + \frac{B_i - a_i - b_i \cdot T}{R} + \frac{A_i}{R \cdot T} \quad (24)$$

et l'indice de rétention du soluté *i* devient :

$$I = \frac{A_i - A_0^0 + T(B_i - a_i - B_0^0 + a_0^0) + T^2 \cdot (b_0^0 - b_i)}{A + T \cdot (B - a) - T^2 \cdot b} \quad (25)$$

#### *Indice de rétention dans le cas général*

D'une façon générale, et dans tout le domaine de température où peuvent coexister les phases liquide et vapeur du soluté, la variation linéaire de l'enthalpie de vaporisation avec la température ne convient pas tout à fait. En effet, elle ne correspond pas au fait que la décroissance de l'enthalpie de vaporisation devient de plus en plus rapide lorsque l'on approche de la température critique, et au fait que la pente de cette courbe tend vers l'infini à la température critique.

Une des meilleures représentations de la variation de l'enthalpie standard de vaporisation avec la température est celle de THEISEN<sup>9</sup> qui tient compte de la valeur nulle de l'enthalpie à la température critique  $T_c$ :

$$\Delta H_{vT}^0 = \Delta H_{vT_1}^0 \cdot \left[ \frac{T_c - T}{T_c - T_1} \right]^{0,38} \quad (26)$$

Il n'existe pas de relation semblable pour représenter la variation de l'entropie standard de vaporisation avec la température, aussi nous avons admis que cette grandeur diminue de façon linéaire avec la température, comme le prévoient les équations 19 et 20:

$$\Delta S_v^0 = a_0^0 + b_0^0 \cdot T + n \cdot (a + b \cdot T) \quad (27)$$

Précisons tout d'abord la variation de  $\Delta H_{vT_1}^0$  avec le nombre d'atomes de carbone *n*, dans le cas des alcanes normaux. Pour cela, choisissons pour chaque alcane la valeur de la température d'ébullition pour  $T_e$  dans l'équation 26. On constate d'autre part que l'enthalpie de vaporisation des alcanes normaux compris entre le pentane et le dodécane, déterminées à leur température d'ébullition normale, varie linéairement avec *n*, et l'équation 17 peut s'appliquer:

$$\Delta H_{vT_e}^0 = \Delta H_{OT_e}^0 + n \cdot \Delta h_{T_e} \quad (17')$$

De plus, les variations avec le nombre d'atomes de carbone de la température critique et de la température d'ébullition normale de chaque alcane, peuvent être représentées à l'aide de deux polynômes ne fluctuant pas entre les valeurs entières de  $n$ .

$$T_c = P(n) \quad T_e = P'(n) \quad (28)$$

L'équation 26 devient alors pour les alcanes :

$$\Delta H_{vT}^0 = (\Delta H_{0T_e}^0 + n \cdot \Delta h_{T_e}) \cdot \left[ \frac{P(n) - T}{P(n) - P'(n)} \right]^{0.38} \quad (29)$$

et la relation entre le temps de rétention des alcanes et  $n$  devient :

$$\begin{aligned} \text{Log}_e(t_r - t_g) = K - \frac{a_0^0 + b_0^0 \cdot T + n(a + b \cdot T)}{R} + \\ \frac{\Delta H_{0T_e}^0 + n \cdot \Delta h_{T_e}}{R \cdot T} + \left[ \frac{P(n) - T}{P(n) - P'(n)} \right]^{0.38} \end{aligned} \quad (30)$$

Pour la substance  $i$  dont nous cherchons la valeur de l'indice de rétention  $I$ , nous obtenons en indiquant  $i$  à tous les coefficients définis précédemment :

$$\text{Log}_e(t_r - t_g) = K - \frac{a_i + b_i \cdot T}{R} + \frac{\Delta H_{iT_e}^0}{R \cdot T} \cdot \left[ \frac{T_{ct} - T}{T_{ct} - T_{et}} \right]^{0.38} \quad (31)$$

L'indice de rétention est alors défini en égalant les équations 30 et 31, et il est égal à la racine de l'équation 32 :

$$\begin{aligned} T \cdot [a_0 + b_0 \cdot T + I \cdot (a + b \cdot T) - a_i - b_i \cdot T] = \\ (\Delta H_{T_e}^0 + I \cdot \Delta h_{T_e}) \cdot \left[ \frac{P(I) - T}{P(I) - P'(I)} \right]^{0.38} - \Delta H_{T_{et}}^0 \cdot \left[ \frac{T_{ct} - T}{T_{ct} - T_{et}} \right]^{0.38} \end{aligned} \quad (32)$$

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chromatographe "Perkin-Elmer" F 7 avec catharomètres; colonne: longueur 2 m, diamètre intérieur 3 mm; liquide stationnaire: squalane à 4 %; support: Chromosorb G AW-DMCS 80/100 mesh; gaz vecteur: hélium, débit 30 cm<sup>3</sup>/min. Solutés: alcanes normaux, hexane, heptane, octane et nonane, et cyclohexane.

Les calculs ont été réalisés à l'aide d'un Ordinateur IBM 1620 modèle 2.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

En utilisant des valeurs récentes<sup>9</sup> de l'enthalpie et de l'entropie standard de vaporisation des alcanes normaux, nous avons pu déterminer la variation de ces grandeurs thermodynamiques avec le nombre d'atomes de carbone, et éventuellement avec la température. Pareillement, il a été possible de déterminer la variation de l'enthalpie et de l'entropie standard de vaporisation du cyclohexane avec la température.

Nous étudierons successivement chacun des trois cas correspondant à une variation différente des grandeurs thermodynamiques de vaporisation avec la température.

#### *Grandeurs thermodynamiques constantes*

En admettant que les grandeurs thermodynamiques de vaporisation ne varient pas avec la température il a été possible de déterminer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de vaporisation des solutés à une température égale pour chaque soluté à sa température d'ébullition normale<sup>10</sup>. Ces valeurs sont valables pour les alcanes normaux compris entre le butane et le dodécane.

TABLEAU I

VALEUR DES ENTHALPIES ET ENTROPIES DE VAPORISATION DES ALCANES ET DU CYCLOHEXANE EN CONSIDÉRANT QU'ELLES SONT CONSTANTES AVEC LA TEMPÉRATURE

$\Delta H_0^0$	$= 3340 \pm 100$	cal/mole	alcanes normaux
$\Delta h$	$= 605 \pm 20$	cal/mole/ <i>n</i>	alcanes normaux
$\Delta S_0^0$	$= 19.1 \pm 0.5$	cal/mole/°K	alcanes normaux
$\Delta s$	$= 0.19 \pm 0.01$	cal/mol/°K/ <i>n</i>	alcanes normaux
$\Delta H_{vt}^0$	$= 7140 \pm 100$	cal/mole	cyclohexane
$\Delta S_{vt}^0$	$= 20.2 \pm 0.5$	cal/mole/°K	cyclohexane

Les différentes valeurs regroupées dans le Tableau I coïncident assez bien avec les valeurs utilisées par GIDDINGS<sup>8</sup>. Nous devons dire cependant que l'utilisation de telles valeurs n'est pas convenable.

#### *Grandeurs thermodynamiques variant linéairement avec la température*

Dans le domaine de température situé à 160°C au-dessous de la température critique de chaque soluté, on peut admettre avec une bonne précision que les enthalpies de vaporisation décroissent de façon linéaire avec la température. Les valeurs expérimentales<sup>9</sup> nous ont permis de déterminer les variations des grandeurs thermodynamiques avec la température (Tableau II).

TABLEAU II

VALEURS DES ENTHALPIES ET ENTROPIES DE VAPORISATION DES ALCANES ET DU CYCLOHEXANE EN CONSIDÉRANT QU'ELLES VARIENT LINÉAIREMENT AVEC LA TEMPÉRATURE

$\Delta H_0^0$	$= (3040 \pm 40) - (9 \pm 0.2) \cdot T$	cal/mole	alcanes
$\Delta h$	$= (1480 \pm 50) - (1 \pm 0.05) \cdot T$	cal/mol/ <i>n</i>	alcanes
$\Delta S_0^0$	$= (26.7 \pm 0.4) - (0.045 \pm 0.002) \cdot T$	cal/mole/°K	alcanes
$\Delta s$	$= (1.6 \pm 0.1)$	cal/mol/°K/ <i>n</i>	alcanes
$\Delta H_{vt}^0$	$= (11900 \pm 500) - (13.5 \pm 0.5) \cdot T$	cal/mole	cyclohexane
$\Delta S_{vt}^0$	$= (37.2 \pm 0.5) - (0.045 \pm 0.002) \cdot T$	cal/mole/°K	—

N'ayant pu trouver les valeurs de l'entropie standard de vaporisation des alcanes à différentes températures, nous avons admis que ces grandeurs varient linéairement avec la température.

*Grandeurs thermodynamiques dans le cas général*

Nous avons admis pour les alcanes que l'entropie standard de vaporisation décroît linéairement avec la température comme dans le cas précédent, et que l'enthalpie standard de vaporisation décroît avec la température selon la relation de THEISEN<sup>9</sup>. Nous obtenons alors les valeurs citées dans le Tableau III:

TABLEAU III

VALEURS DES ENTHALPIES ET ENTROPIES DE VAPORISATION DES ALCANES ET DU CYCLOHEXANE DANS LE CAS GÉNÉRAL

$\Delta H_{vt}^0$	$= (3340 \pm 100) + (605 \pm 20) \cdot n$	alcanes
$\Delta S_v^0$	$= (26.7 \pm 0.4) - (0.045 \pm 0.002) \cdot T + (1.6 \pm 0.1)n$	
$\Delta H_{vt}^0$	$= (7140 \pm 100) \cdot \left[ \frac{553 - T}{553 - 354.4} \right]^{0.38}$	cyclohexane
$\Delta S_{vt}^0$	$= (37.2 \pm 0.5) - (0.045 \pm 0.002) \cdot T$	cyclohexane

D'autre part, nous avons déterminé pour les alcanes normaux compris entre le pentane et le dodécane, les coefficients des termes des polynômes  $P(n)$  et  $P'(n)$  qui représentent la variation de leur température critique et de leur température d'ébullition avec le nombre d'atomes de carbone, comme cela a été défini dans l'équation 28. Les polynômes choisis ne fluctuent pas, et ne possèdent ainsi pas d'extrémum entre les différentes valeurs de  $n$ . Pour chaque polynôme, nous avons calculé l'écart-type  $\sigma$ , et nous constatons ainsi que le polynôme de degré 4 est le plus satisfaisant pour la température d'ébullition, alors que pour la température critique le plus satisfaisant a le degré 5.

TABLEAU IV

DIFFÉRENTS POLYNOMES D'AFFITAGE DES COMBES "TEMPÉRATURE CRITIQUE" ET "TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION" EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONES

Degré			$\sigma$
2	$T_e$	$P'(n) = 121.2 + 42.69 \cdot n - 1.005 \cdot n^2$	$47.2 \cdot 10^{-2}$
	$T_c$	$P(n) = 248.6 + 51.81 \cdot n - 1.481 \cdot n^2$	$100.9 \cdot 10^{-2}$
3	$T_e$	$P'(n) = 91.94 + 54.05 \cdot n - 2.401 \cdot n^2 + 0.0547 \cdot n^3$	$5.1 \cdot 10^{-2}$
	$T_c$	$P(n) = 187 + 75.64 \cdot n - 4.41 \cdot n^2 + 0.1148 \cdot n^3$	$19.47 \cdot 10^{-2}$
4	$T_e$	$P'(n) = 77.18 + 61.71 \cdot n - 3.84 \cdot n^2 + 0.17 \cdot n^3 - 0.0034 \cdot n^4$	$4.16 \cdot 10^{-2}$
	$T_c$	$P(n) = 153.4 + 93.11 \cdot n - 7.69 \cdot n^2 + 0.38 \cdot n^3 - 7.81 \cdot n^4$	$12.34 \cdot 10^{-2}$
5	$T_e$	$P'(n) = 79.55 + 61 \cdot n - 3.88 \cdot n^2 + 0.2 \cdot n^3 - 0.0067 \cdot n^4 + 0.00011 \cdot n^5$	$4.9 \cdot 10^{-2}$
	$T_c$	$P(n) = 153.4 + 91.7 \cdot n - 6.95 \cdot n^2 + 0.24 \cdot n^3 + 3.2 \cdot 10^{-3} \cdot n^4 - 3.2 \cdot 10^{-5} \cdot n^5$	$11.9 \cdot 10^{-2}$
6	$T_e$	$P'(n) = 120.1 + 38.24 \cdot n + 0.588 \cdot n^2 - 0.0945 \cdot n^3 - 0.0186 \cdot n^4 + 0.00245 \cdot n^5 - 0.000073 \cdot n^6$	$4.53 \cdot 10^{-2}$
	$T_c$	$P(n) = 197.4 + 68.87 \cdot n - 3.257 \cdot n^2 + 0.192 \cdot n^3 - 4.07 \cdot 10^{-2} \cdot n^4 + 3.95 \cdot 10^{-3} \cdot n^5 - 1.23 \cdot 10^{-4} \cdot n^6$	$14.47 \cdot 10^{-2}$



*Valeurs des indices de rétention*

Nous avons calculé pour chacun des trois cas, les valeurs de l'indice de rétention du cyclohexane à différentes températures, en utilisant chaque fois l'équation convenable.

D'autre part, nous avons déterminé expérimentalement la valeur de l'indice de rétention aux mêmes températures en travaillant avec le squalane comme solvant. Puis, en utilisant ces valeurs des indices et des valeurs des coefficients d'activité des alcanes et du cyclohexane dans le squalane<sup>11</sup> réunies dans le Tableau V, nous avons pu calculer les valeurs des indices de rétention qu'aurait le cyclohexane dans une solution idéale.

TABLEAU V

COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ DES SOLUTIONS DANS LE SQUALANE

	80°C	105°C
<i>n</i> -Hexane	0.66	0.65
<i>n</i> -Heptane	0.68	0.66
<i>n</i> -Octane	0.70	0.68
Cyclohexane	0.52	0.50

Nous avons alors réuni dans le Tableau VI les valeurs des indices de rétention du cyclohexane, obtenues expérimentalement dans le squalane (colonne 2) les valeurs calculées à partir de ces valeurs dans une solution idéale (colonne 6), et les valeurs obtenues par le calcul en utilisant la première méthode (colonne 3), la seconde méthode (colonne 4) et la troisième méthode (colonne 5).

TABLEAU VI

INDICES DE RÉTENTION

<i>T</i> (°C)	<i>Exp.</i>	<i>Eqn. 1</i>	<i>Méthode 2</i>	<i>Méthode 3</i>	<i>Exp. idéale</i>
40	658	634.8	625	655.4	
50	660	635	627	657	
60	663	635.1	629	658.5	
70	667	635.3	631.5	660.1	
80	670	635.5	634	663.2	658
90	672	635.8	637	665	
100	673.5	636	640	668	662
110	676	636.3	643.4	669.5	665.5
130	680	636.7	651	674	
150	682.5	637	661	680.4	
160	683.2	637.5	667.7	683.5	

Nous constatons aisément sur le Tableau VI que les valeurs des indices de rétention obtenues en utilisant l'équation 30 correspondant à l'équation de THEISEN (colonne 5) sont celles qui s'approchent le plus des valeurs expérimentales exprimées dans le cas de la solution idéale (colonne 6), et ceci à toutes les températures.

## CONCLUSIONS

Après avoir souligné l'intérêt que peut présenter l'emploi en chromatographie de la notion de solution idéale, de la même façon que dans la thermodynamique classique des solutions, nous avons pu déterminer des lois de variation des grandeurs thermodynamiques de vaporisation avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes normaux. Ces lois ont été établies en utilisant des grandeurs expérimentales dans les trois cas: d'une part, dans un domaine très étroit de température pour lequel on peut admettre que ces grandeurs sont constantes; d'autre part, lorsque ces grandeurs décroissent linéairement avec la température, cette hypothèse étant valable dans le domaine des températures inférieures de 160°C à la température critique de tous les solutés considérés; et enfin, pour toutes les températures, en formulant l'hypothèse que l'enthalpie standard de vaporisation décroît avec la température selon la loi de THEISEN.

En utilisant ces lois obtenues dans chacun des trois cas, il a été possible de définir de façon plus précise des relations permettant le calcul des indices de rétention. Dans le troisième cas, la variation de la température critique et de la température d'ébullition avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes, a été présentée sous forme de polynômes, et les valeurs obtenues pour l'indice de rétention sont celles qui approchent le mieux les valeurs expérimentales.

## SYMBOLES UTILISÉS

$\Delta G_v^0$ ,  $\Delta H_v^0$ ,  $\Delta S_v^0$ : respectivement enthalpie libre standard, enthalpie standard, et entropie standard de vaporisation des alcanes normaux.

$\Delta h$ ,  $\Delta s$ ,  $\Delta g$ : respectivement la contribution de chaque groupement  $-\text{CH}_2-$  à l'enthalpie standard, l'entropie standard, l'enthalpie libre standard de vaporisation des alcanes normaux.

$\Delta H_0^0$ ,  $\Delta S_0^0$ ,  $\Delta G_0^0$ : respectivement la contribution des 2 H situés aux deux bouts de chaîne, à l'enthalpie standard, l'entropie standard, l'enthalpie libre standard de vaporisation des alcanes normaux.

$\Delta H_{vi}^0$ ,  $\Delta S_{vi}^0$ ,  $\Delta G_{vi}^0$ : respectivement l'enthalpie standard, l'entropie standard, l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté *i*.

*I*: indice de rétention du soluté *i*.

*k*: coefficient de partage du soluté entre les deux phases.

*n*: nombre d'atomes de carbone des alcanes normaux.

$N_l$ ,  $N_g$ : respectivement fraction molaire du soluté dans la solution, et dans la phase gazeuse.

$n_l$ ,  $n_g$ : respectivement molarité du soluté dans la solution, et dans la phase gazeuse.

$n_l'$ : molarité du solvant dans la solution.

$n_g'$ : nombre de moles de gaz vecteur par litre de phase gazeuse.

$N_l$ : nombre de moles de solvant situé dans la colonne.

$N_g$ : nombre de moles de gaz vecteur situé dans la colonne.

*P*: pression de la phase gazeuse.

*p*: pression partielle du soluté.

$p^0$ : tension de vapeur du soluté pur.

$\nu_{l\infty}$ : coefficient d'activité du soluté infiniment dilué dans la solution.

$T$ : température de la colonne ( $^{\circ}$  Kelvin).

$t_r$ : temps de rétention du soluté.

$t_g$ : temps nécessaire au gaz vecteur pour traverser la colonne.

$V_l, V_g$ : respectivement volume de la colonne occupé par le solvant, et par la phase gazeuse.

## RÉSUMÉ

En utilisant des grandeurs expérimentales connues, il a été possible de déterminer des lois de variation de l'enthalpie et de l'entropie standard de vaporisation des alcanes normaux dans les trois cas correspondant chacun à l'une des trois hypothèses simplificatrices: l'enthalpie est constante, l'enthalpie décroît linéairement avec la température, et enfin l'enthalpie décroît avec la température selon la relation de THEISEN. La théorie générale de l'indice de rétention a été ensuite élaborée dans chacun de ces trois cas en considérant une solution idéale des solutés dans le solvant. La variation de l'indice de rétention du cyclohexane avec la température a pu être déterminée dans les trois cas, et les résultats obtenus avec le dernier cas s'accordent le mieux avec l'expérience.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. M. DHONT, *Nature*, 198 (1963) 990.
- 2 E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 3 A. WHERLI ET E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 291.
- 4 L. ROHRSCHEIDER ET M. R. RECKLINGHAUSEN, *Advan. Chromatogr.*, 4 (1967) 333.
- 5 M. DUCROS, *Thèse*, Paris, 1962.
- 6 J. C. LOEWENGUTH, *Méth. Phys. d'Anal. (G.A.M.S.)*, 1 (1968) 41.
- 7 J. C. LOEWENGUTH, *Z. Anal. Chem.*, 236 (1968) 170.
- 8 J. C. GIDDINGS, *J. Chromatogr.*, 4 (1960) 11.
- 9 D. J. GRANES, V. BERRY ET B. M. SAGE, *Hydrocarbon Process.*, 45(6) (1966) 191.
- 10 M. H. GUERMOUCHE ET J. M. VERGNAUD, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 271 C (1970) 1219.
- 11 A. I. M. KEULEMANS, dans C. G. VERNE (Rédacteur), *Gas Chromatography*, Reinhold, New York, 1959, p. 185.