

CHROM. 5474

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DIFFÉRENTIELLE D'ADSORPTION
PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE

G. BLU

S.N.P.A., Centre de Recherches, Pau 64 (France)

ET

L. JACOB ET G. GUIOCHON

École polytechnique, Département de Chimie, 17, rue Descartes, Paris 5° (France)

(Reçu le 14 avril 1971)

SUMMARY

Determination of differential heat of adsorption by gas-solid chromatography

Using various results of thermodynamic theories on gas-solid adsorption, the equations giving the retention times of solutes in gas-solid chromatography are established for the case where the gas phase is not ideal. The method for the determination of heats of adsorption already described for gas-liquid chromatography cases, with these data, can be extended to gas-solid chromatography: with carefully designed equipment an accuracy of about 1% can be reached in the determination of differential heat of adsorption.

INTRODUCTION

Dans un article récent^{1*}, les auteurs ont suggéré une méthode de détermination de la chaleur différentielle de dissolution par chromatographie gaz-liquide, simplement à partir des mesures de temps de rétention, la précision attendue étant de l'ordre de 1%. L'objet de ce mémoire est d'étendre cette méthode à la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption, $\overline{\Delta H}_S$. Par suite, si $\overline{\Delta H}_S$ est déterminée avec une grande précision, des variations de $\overline{\Delta H}_S$ avec la température peuvent être suffisamment significatives pour donner accès à la capacité calorifique molaire partielle, \overline{C}_S , du gaz adsorbé sur un adsorbant donné.

Pour obtenir une grande précision dans la détermination de $\overline{\Delta H}_S$, les auteurs ont développé une théorie de la chromatographie gaz-liquide² tenant compte de la non-idéalité de la phase gazeuse. Aussi est-il nécessaire, avant d'extrapoler cette théorie à la chromatographie gaz-solide, de faire un retour sur les théories thermodynamiques classiques de l'adsorption physique des gaz qui tiennent compte plus ou moins clairement des interactions dans la phase gazeuse.

* Dans l'équation (2), p. 208, V_3' est le volume total de phase stationnaire et non le volume molaire. Ceci n'affecte pratiquement en rien la validité des calculs qui sont dérivés de l'équation (2).

ÉTUDE STATIQUE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE D'UN GAZ

Les théories thermodynamiques de l'adsorption physique ont été largement discutées par HILL³ et EVERETT⁴. La validité des équations thermodynamiques qu'ils ont développées repose essentiellement sur l'hypothèse de l'inertie thermodynamique de l'adsorbant. En d'autres termes, un changement dans une propriété thermodynamique de l'adsorbant pendant l'adsorption est supposé négligeable comparativement à la même propriété pour le gaz adsorbé.

Pour écrire les équations thermodynamiques de la phase adsorbée, le type de raisonnement le plus simple est de considérer, à la manière de YOUNG ET CROWELL⁵, le système thermodynamique comme un gaz non-adsorbé dilué dans un gaz non-adsorbable en équilibre avec la combinaison d'un gaz adsorbé et de l'adsorbant enfermés par une surface non définie à la transition gaz adsorbé-gaz non-adsorbé.

Dans ce système, la thermodynamique des solutions appliquée aux n_s molécules de gaz adsorbé pour une variation d'énergie interne dE_s donne l'équation suivante:

$$dE_s = TdS_s - PdV_s - \Phi dA + \mu_s dn_s \quad (1)$$

P est la pression hydrostatique exercée par le gaz inerte, rôle que joue, en chromatographie gaz-solide, le gaz vecteur, S_s , V_s , μ_s sont respectivement l'entropie, le volume et le potentiel chimique du gaz adsorbé et T (°K), la température du système. Le terme de travail ΦdA pour la phase adsorbée est analogue au travail mécanique PdV pour un fluide tridimensionnel. A est la surface de l'adsorbant (m^2) alors Φ est la pression d'expansion bidimensionnelle du gaz adsorbé. En adsorption physique, Φ est positif et s'exprime en dyne/cm.

Le choix de la définition de l'énergie libre du gaz adsorbé détermine quelles quantités peuvent être convenablement mesurées à partir des isothermes expérimentales. En effet, il est important d'obtenir les grandeurs thermodynamiques molaires du gaz adsorbé car elles apparaissent dans les calculs des modèles de mécanique statistique de l'adsorption physique.

*Entropie molaire et entropie molaire partielle du gaz adsorbé**Entropie molaire partielle, \bar{S}_s*

Si l'énergie libre du gaz adsorbé est définie classiquement comme ($E_s + PV_s - TS_s$) on obtient l'équation suivante:

$$dG_s = -S_s dT + V_s dP - \Phi dA + \mu_s dn_s \quad (2)$$

et en posant:

$$\bar{S}_s = \left(\frac{\partial S_s}{\partial n_s} \right)_{P, T, A} \quad \text{et} \quad \bar{V}_s = \left(\frac{\partial V_s}{\partial n_s} \right)_{P, T, A} \quad (3)$$

l'équation s'ensuit:

$$d\mu_s = -\bar{S}_s dT + \bar{V}_s dP - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_s} \right) dA + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_s} \right) dn_s \quad (4)$$

Pour une quantité adsorbée constante, sur un adsorbant de surface fixée, la pression hydrostatique étant constante, on a:

$$d\mu_s = -\bar{S}_s dT \quad (5)$$

Et si le gaz adsorbable est en équilibre avec le gaz adsorbé $d\mu_s = d\mu_g$, soit :

$$-\bar{S}_s dT = -\bar{S}_g dT + RT \, d \ln \bar{f}_g [n_s, A, P]$$

\bar{f}_g est la fugacité partielle du gaz dans la phase gazeuse, d'où :

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{f}_g}{\partial T} \right)_{n_s, A, P} = \frac{\bar{S}_g - \bar{S}_s}{RT} \quad (7)$$

L'équation (7) permet de calculer l'entropie molaire partielle du gaz adsorbé à partir des isostères expérimentales, $p_g = p_g(T)_{n_s, A, P} \cdot p_g$ étant la pression partielle du gaz.

La relation entre la fugacité partielle du gaz et sa pression partielle est donnée par la relation⁸ :

$$\ln \bar{f}_g = \ln p_g + \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_g - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (8)$$

Dans le domaine basse pression (< 20 bars) et avec l'approximation d'un gaz infiniment dilué dans le gaz inerte on montre (2) que le volume molaire partiel du gaz est donné par la relation :

$$\bar{V}_g = \frac{RT}{P} + B_{22}(T) \quad (9)$$

B_{22} , le deuxième coefficient du viriel du gaz pur peut être calculé à partir de l'équation d'état à deux constantes de BERTHELOT⁶ soit :

$$B_{22}(T) = \frac{9}{128} \frac{RT_c}{P_c} \left\{ 1 - 6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right\} \quad (10)$$

Par suite en combinant les relations (7), (8), (9) et (10), on obtient :

$$\left(\frac{\partial \ln p_g}{\partial T} \right)_{n_s, A, P} = \frac{\bar{S}_g - \bar{S}_s}{RT} + \frac{PB_{22}}{RT^2} \left(\frac{18 T_c^2 - T^2}{6 T_c^2 - T^2} \right) \quad (11)$$

Entropie molaire \bar{S}_s

Lorsqu'on intègre l'équation (1) en gardant les variables intensives constantes, on a :

$$E_s = TS_s - PV_s - \Phi A + \mu_s n_s \quad (12)$$

Ce qui suggère suivant EVERETT⁴ de définir une énergie libre $F_s = G_s + \Phi A$. Cette définition présente l'avantage d'écrire simplement, $F_s = n_s \mu_s$. Il s'ensuit l'égalité :

$$dF_s = \mu_s dn_s + n_s d\mu_s = -S_s dT + V_s dP + A d\Phi + \mu_s dn_s \quad (13)$$

soit en posant :

$$\bar{S}_s = \frac{S_s}{n_s} \text{ et } \bar{V}_s = \frac{V_s}{n_s} \quad (14)$$

$$d\mu_s = -\bar{S}_s dT + \bar{V}_s dP + \frac{d\Phi}{F} \quad (15)$$

avec $\Gamma = n_g/A$, la concentration du gaz adsorbé à la surface de l'adsorbant. En posant pour l'équilibre $d\mu_s = d\mu_g$, on a :

$$-\bar{S}_g dT + RT d \ln \bar{f}_g = -\bar{S}_s dT + \bar{V}_s dP + \frac{d\Phi}{\Gamma} \quad (16)$$

L'équation (16) peut être utilisée pour définir deux processus particulièrement importants.

Comme le fait remarquer MYERS⁷, l'adsorption physique d'un gaz possède un degré de liberté de plus que l'équilibre liquide-vapeur d'un composé car la pression bidimensionnelle Φ est une variable indépendante supplémentaire. On peut donc fixer deux variables intensives pour définir l'équilibre.

(a) En supposant que la pression P est constante comme précédemment, et que la température est constante, l'équation (16) donne :

$$d\Phi_{P,T} = \Gamma RT d(\ln f_g) \quad (17)$$

ou encore :

$$\left(\frac{d\Phi}{\Gamma}\right)_{P,T} = d\mu_g \quad (18)$$

qui est l'isotherme démontrée par GIBBS.

L'équation (17) s'écrit encore :

$$\Phi_{P,T} = RT \int_0^{\bar{f}_g} \Gamma d(\ln \bar{f}_g) \quad (19)$$

ou encore en tenant compte de l'équation (8) :

$$\Phi_{P,T} = RT \int_0^{p_g} \Gamma d(\ln P_g) \quad (20)$$

(b) En supposant comme précédemment la pression P constante, et que la pression bidimensionnelle est constante, l'équation (16) donne :

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{f}_g}{\partial T}\right)_{\Phi,P} = \frac{\bar{S}_g - \bar{S}_s}{RT} \quad (21)$$

L'équation (21) permet de calculer l'entropie molaire du gaz adsorbé à partir d'isothermes expérimentales convenablement choisies au moyen de l'équation (19).

Relation en \bar{S}_s et \bar{S}_s

La relation entre \bar{S}_s et \bar{S}_s à pression P constante s'obtient en combinant les équations (15) et (5) :

$$-\bar{S}_s dT + \frac{d\Phi}{\Gamma} = -\bar{S}_s dT [P, \Gamma] \quad (22)$$

Soit :

$$\frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)_{\Gamma,P} = \bar{S}_s - \bar{S}_s \quad (23)$$

Chaleur différentielle d'adsorption et capacité calorifique molaire partielle du gaz adsorbé

Chaleur du gaz adsorbé $\overline{\Delta H_S}$

Dans le cadre de notre étude de l'adsorption physique d'un gaz par chromatographie, le processus qui se révèle important est l'isotherme. Si de plus, le processus est aussi isobare ($P = \text{constante}$), le transfert d'une quantité de chaleur dQ au milieu par l'adsorption de dn_s molécules de gaz est égal à la différence q_d entre les enthalpies molaires partielles du gaz dans les deux phases (9), soit:

$$q_d = \frac{dQ}{dn_s} = \overline{H_g} - \overline{H_s} \quad (24)$$

Par convention, q_d est prise positive et $\overline{\Delta H_S}$ est prise négative car le processus d'adsorption est exothermique, d'où la relation (24):

$$\overline{\Delta H_S} = -q_d = \overline{H_s} - \overline{H_g} = T(\overline{S_s} - \overline{S_g}) \quad (25)$$

La chaleur différentielle d'adsorption est identique à la chaleur isostérique d'adsorption q_{ist} , et en tenant compte de (7):

$$\overline{\Delta H_S} = q_{\text{ist}} = -R \left(\frac{\partial \ln f_g}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{T, P} \quad (26)$$

ou encore:

$$\overline{\Delta H_S} = -R \left(\frac{\partial \ln P_g}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{T, P} - B_{22} P \left(\frac{18 T_c^2 - T^2}{6 T_c^2 - T^2} \right) \quad (27)$$

Capacité calorifique molaire partielle du gaz adsorbé, C_s

Dans un processus isotherme et isobare, la chaleur isostérique d'adsorption peut varier avec la température si la capacité calorifique molaire partielle du gaz adsorbé diffère de celle du gaz dans la phase gazeuse. Par suite:

$$\overline{C_s} = \overline{C_{P_g}} + \left[\frac{d\overline{\Delta H_S}}{dT} \right]_{n_s} \quad (28)$$

L'équation (25) peut être mise à profit pour calculer C_s si, comme c'est le but de ce mémoire, les variations de $\overline{\Delta H_S}$ avec la température sont significatives. De plus, la capacité calorifique molaire partielle du gaz à la pression de l'expérience dans la phase gazeuse doit être connue.

On a la relation classique:

$$\left(\frac{\partial \overline{C_{P_g}}}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_g}{\partial T^2} \right)_P \quad (29)$$

Soit, en combinant les équations (9) et (29):

$$\left(\frac{\partial \overline{C_{P_g}}}{\partial P} \right)_T = -T \frac{\partial^2 B_{22}(T)}{\partial T^2} \quad (30)$$

Par suite, en intégrant (30), on obtient:

$$\overline{C_{P_g}} = \int_{P^*}^P -T \frac{\partial^2 B_{22}(T)}{\partial T^2} dP \quad (31)$$

Et en prenant pour pression de référence $P^* = 0$ pour laquelle, le $C_{P^*=0}(T)$ d'un gaz parfait peut être calculé théoriquement en sommant ses degrés de liberté, on obtient:

$$C_{P^*=0} = C_{P^*=0}(T) + 30 \frac{B_{22}P}{T} \frac{T_c^2}{T^2 - 6 T_c^2} \quad (32)$$

finalement:

$$\overline{C_S} = C_{P^*=0}(T) + 30 \frac{B_{22}P}{T} \left(\frac{T_c^2}{T^2 - 6 T_c^2} \right) + \left[\frac{d \Delta \overline{H_S}}{dT} \right]_{n_s} \quad (33)$$

Étude quantitative de l'adsorption d'un gaz sur un solide

Comme le souligne DE BOER⁸, le point de départ de tout équilibre est un équilibre entre un gaz tridimensionnel et un gaz bidimensionnel. De plus, quel que soit le modèle d'adsorption envisagé, à très faible recouvrement de la surface de l'adsorbant par le gaz on peut écrire pour le gaz bidimensionnel une équation d'état de la forme:

$$\Phi \frac{A}{n_s} = RT \quad (34)$$

Cette loi est analogue à celle d'un gaz parfait tridimensionnel pour lequel $PV_g = n_g RT$.

En combinant les relations (17) et (34), on obtient immédiatement la loi d'HENRY:

$$\Gamma = \frac{n_s}{A} = K_H \overline{f_g} [T, P] \quad (35)$$

K_H , la constante d'intégration est la constante d'adsorption thermodynamique. L'équation (35) s'écrira encore en tenant compte des équations (8) et (9) si on suppose comme précédemment que le gaz est infiniment dilué dans le gaz inerte:

$$\ln \frac{n_s}{A} = \ln K_H \overline{f_g} + \frac{B_{22}P}{RT} [T, P] \quad (36)$$

Lorsque le recouvrement de la surface de l'adsorbant est plus important, on peut, pour tenir compte des interactions entre les molécules de gaz dans la phase adsorbée, développer l'équation d'état (34) en viriel, soit:

$$\Phi \frac{A}{n_s} = RT \left(1 + B_{22}^* \frac{n_s}{A} + \dots \right) \quad (37)$$

B_{22}^* est le deuxième coefficient du viriel du gaz adsorbé analogue à B_{22} dans la phase gazeuse.

Ce qui donne à la place de la relation (36), la relation suivante:

$$\ln \frac{n_s}{A} = \ln K_H P_g + \frac{B_{22}P}{RT} - \frac{2 n_s B_{22}^*}{A} \quad (38)$$

Dans les conditions de la chromatographie gaz-solide, nous allons montrer que le terme $2 n_s B_{22}^*/A$ est négligeable devant le terme correctif $B_{22}P/RT$ dû à la non-idéalité de la phase gazeuse.

L'équation (38) peut s'écrire sous la forme approchée ($n_s/A \neq K_H p_g$):

$$\ln \frac{n_s}{A} = \ln K_H P_g + \frac{B_{22}P}{RT} - 2 B_{22}^* K_H P_g \quad (39)$$

Prenons l'exemple de l'adsorption de l'heptane sur le noir de charbon vers 300°K.

La surface spécifique du noir de charbon est de l'ordre de 10 m² g⁻¹.

Selon JURA *et al.*⁵, $K_H A$ est de l'ordre de 10⁻⁴ mole (mm Hg)⁻¹g⁻¹ pour des pressions partielles inférieures à 0.1 mm Hg à 300°K.

En prenant $B_{22} = 265$ cm³/mole et $B_{22}^* = 3.4 \cdot 10^9$ cm²/mole, valeurs données par DE BOER⁸, le terme $B_{22}P/RT$ est de l'ordre de 10⁻⁴ P (mm Hg)⁻¹, alors que $2 B_{22}^* K_H P_g$ vaut 3.4 p_g (mm Hg)⁻¹.

Par suite, on fera une erreur de 1% en négligeant ce terme devant $B_{22}P/RT$ si le rapport des pressions est tel que $p_g/P = 3 \cdot 10^{-6}$. En chromatographie gaz-solide, cette condition est parfaitement réalisée car on travaille sur des quantités de soluté de l'ordre du nanogramme. Dans ces conditions, il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'équation (38) alors que l'équation (36) convient pour la précision des calculs que nous allons développer.

DÉTERMINATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE DE LA CHALEUR DIFFÉRENTIELLE D'ADSORPTION ET DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE PARTIELLE DU GAZ ADSORBÉ

Relation entre la constante d'adsorption K_H et le coefficient de partage de la chromatographie gaz solide k

Par définition:

$$k = \frac{n_s/\omega_A}{n_g/V_G} \quad (40)$$

ω_A = poids de l'adsorbant contenue dans la colonne

V_G = volume total de la phase gazeuse dans la colonne

n_g = nombre de moles de soluté dans la phase gazeuse

n_s = nombre de moles de soluté dans la phase adsorbée

Le gaz vecteur est noté "r".

En combinant les relations (35) et (40) on obtient:

$$\ln k = \ln f_g + \ln \frac{K_H A}{\omega_A} - \ln \frac{n_g}{V_G} \quad (41)$$

A dilution infinie du soluté dans le gaz vecteur, on obtient avec les approximations usuelles:

$$\ln k = \ln K_H \frac{ART}{\omega_A} + \frac{2 B_{12}}{RT} P \quad (42)$$

B_{22} est le deuxième coefficient du viriel du mélange de gaz (soluté-gaz vecteur).

Généralement, le gaz vecteur peut être considéré comme idéal, aussi. $2 B_{12} \neq B_{22}$ et l'équation (42) s'écrit:

$$\ln k = \ln K_H \frac{ART}{\omega_A} + \frac{B_{22}P}{RT} \quad (43)$$

Si on tient compte également des interactions dans la phase adsorbée, on a au 1er ordre:

$$\ln k = \ln K_H \frac{ART}{\omega_A} + \frac{2 B_{12}P}{RT} - 2 B_{22}^* \frac{n_s}{A} \quad (44)$$

Le terme $2 B_{22}^* n_s/A$ est analogue au terme $P_{2,0}/RT (B_{22} - V_2')$ en chromatographie gaz-liquide.

Nous venons de montrer que ce terme est négligeable devant le terme correctif dû à la non-idéalité de la phase gazeuse.

Lorsqu'on néglige tant les interactions du gaz en phase gazeuse qu'en phase adsorbée, on retrouve l'expression bien connue du coefficient de partage idéal k_{id} de la chromatographie gaz-solide. k_{id} est identique, compte tenu des approximations que nous avons justifiées, au coefficient de partage k_o extrapolé à pression nulle à partir des mesures statiques d'adsorption, soit:

$$k_o = k_{id} = K_H \frac{ART}{\omega_A} \quad (45)$$

Détermination de $\overline{\Delta H_S}$ et C_S

Lorsqu'on tient compte de la compressibilité non-idéale du gaz vecteur et de la variation de sa viscosité avec la pression le long de la colonne, les auteurs ont montré² que le coefficient de partage k_o extrapolé à pression nulle à partir des mesures statiques de pression de vapeur peut être déterminé à partir des mesures chromatographiques. Par analogie avec cette étude, on a pour la chromatographie gaz solide, la relation

$$k_o = k_{id} = \frac{t'_R D_s \cdot j}{\omega_A(1 + \beta)} \quad (46)$$

t'_R = temps de rétention corrigé du soluté ou différence entre les temps de rétention de l'air et du soluté.

D_s = débit du gaz vecteur mesuré à la pression de sortie P_s de la colonne et à la température T de la colonne.

j = le coefficient de JAMES ET MARTIN.

$$\beta = \frac{B_{12}}{RT} P_s J \left(\frac{4}{3}\right) \neq \frac{B_{22}}{RT} P_s J \left(\frac{4}{3}\right),$$

puisqu'on néglige l'imperfection du gaz vecteur.

$$J \left(\frac{4}{3}\right) = \text{le nombre pur } \frac{3}{4} \frac{(P_e/P_s)^4 - 1}{(P_e/P_s)^3 - 1}.$$

La validité des calculs qui vont suivre repose sur les mêmes approximations qui ont été justifiées par les auteurs dans la détermination de la chaleur différentielle de dissolution par chromatographie gaz-liquide. Il s'ensuit que l'appareillage qui a été suggéré pour la détermination de la chaleur différentielle de dissolution doit être le même que celui pour la détermination de $\overline{\Delta H}_S$.

Par suite, à partir de l'équation (46), on a :

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{k_o}{T} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{d \left[\ln \left(\frac{t'_R \cdot D_o}{T} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{d \left[\frac{B_{22}}{RT} \right]}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (47)$$

et en tenant compte des relations (45), (26) et (35) et (46), la relation (47) devient :

$$\overline{\Delta H}_S = R \frac{d \left[\ln \frac{t'_R \cdot D_s}{T} \right]}{d \left(\frac{1}{T} \right)} - R \frac{d \left[\ln \frac{B_{22}}{RT} \right]}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (48)$$

En posant :

$$\delta T = T_2 - T_1 \quad (49)$$

La relation (48) intégrée entre la température T_1 et T_2 donnée avec les approximations qui ont été justifiées dans (1) :

$$\overline{\Delta H}_S = - \frac{T_2^2}{\delta T} R \ln \frac{t'_R(T_1)}{t'_R(T_2)} + \frac{11}{6} RT_2 + PB_{22} \left(\frac{18 T_c^2 - T^2}{6 T_c^2 - T^2} \right) \quad (50)$$

De la même façon, on obtient à partir de la relation (33), la relation suivante pour la capacité calorifique molaire partielle du gaz adsorbé :

$$\overline{C}_S = C_{P=0}^*(T) + \frac{36 B_{22}P}{T} \frac{T_c^2}{T^2 - 6 T_c^2} + \frac{\overline{\Delta H}_S(T_2) - \overline{\Delta H}_S(T_1)}{\delta T} \quad (51)$$

Pour des chaleurs différentielles d'adsorption du même ordre de grandeur que celles des chaleurs différentielles de dissolution la précision dans la détermination de $\overline{\Delta H}_S$ peut être inférieure au 1% lorsque $\overline{\Delta H}_S$ est déterminée sur un intervalle de température d'environ un degré.

Jusqu'à présent l'utilisation de la chromatographie gaz-solide a été limitée à la détermination de la constante isotherme d'Henry et de la chaleur isostérique d'adsorption.

Une publication récente¹⁰ montre, au prix de mesures très délicates de volumes de rétention, que les variations de la chaleur isostérique d'adsorption dans un intervalle de température restreint peuvent être significatives quant au signe de $(C_{P_g} - \overline{C}_S)$.

Tant qu'il sera difficile de mesurer des débits avec une très grande précision il est certain que le calcul de $(C_{P_g} - \overline{C}_S)$ à partir de données de volume de rétention se limitera à donner des ordres de grandeur.

Par contre, la théorie développée ci-dessus, permet d'améliorer la précision dans le calcul de $(C_{P_g} - \overline{C}_S)$ simplement à partir de mesures de temps de rétention et plus particulièrement de température ce qui, comparativement à la mesure de débits, ne semble pas poser des difficultés technologiques insurmontables.

RÉSUMÉ

Partant de divers résultats des théories thermodynamiques de l'adsorption gaz-solide, on établit les équations donnant les temps de rétention des solutés en chromatographie gaz-solide, dans des conditions où le gaz vecteur n'est pas idéal. A partir de ces données, on peut adapter à la chromatographie gaz-solide une méthode de détermination de la chaleur d'interaction entre le soluté et la phase stationnaire déjà développée pour la chromatographie gaz-liquide: avec un équipement convenable une précision de l'ordre de 1% peut être atteinte sur la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. BLU, L. JACOB ET G. GUIOCHON, *J. Chromatogr.*, 50 (1970) 1.
 - 2 G. BLU, L. JACOB ET G. GUIOCHON, Bulletin du Centre de Recherches PAU SNPA PAU, France, Janvier 1971.
 - 3 T. L. HILL, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 246.
 - 4 D. H. EVERETT, *Trans. Faraday Soc.*, 47 (1951) 376.
 - 5 D. M. YOUNG ET A. D. CROWELL, *The Physical Adsorption of Gases*, Butterworth, 1967.
 - 6 S. GLASSTONE, *Thermodynamics for Chemists*, Van Nostrand Publishers, 1960, pp. 25, 26.
 - 7 A. L. MYERS, *Ind. Eng. Chem.*, 60 (1968) 45.
 - 8 J. H. DE BOER, *The Dynamic Character of Adsorption*, Oxford University Press, 1963, p. 150.
 - 9 E. A. FLOOD, *The Solid Gas Interface*, Marcel Dekker, New York, 1967, pp. 105-126.
 - 10 T. I. BERTUSH, A. V. KISELEV, A. A. LOPATKIN ET R. S. PETROVA, *Chromatographia*, 3 (1970) 369.
- J. Chromatogr.*, 61 (1971) 207-216