



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem  
Faculté des Sciences Exactes et l'Informatique

Domaine des Sciences de la Matière

Département de Physique

**Projet de Fin d'Études**

**Pour l'obtention du Master en Physique**

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

**BOUTELLIS Aicha**

Sujet :

Caractérisation des molécules du charbon actif CAG et CAG10 par  
spectroscopie infrarouge

Soutenu le 03 /05 /2015

**Devant le jury composé de :**

H. HENTIT	M.C.A Université de Mostaganem	Président
B. Bouattou	M.C.B Université de Mostaganem	Examineur
M. Terki Hassaine	M.C.A Université de Mostaganem	Encadreur

Année universitaire : 2014-2015

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>I-Théorie sur la spectroscopie</b>	
I-1 Historique.....	2
I-2 Niveaux d'énergie moléculaire.....	2
I-3 Interaction rayonnement-molécule.....	3
I-3-1 Absorption.....	3
I-3-2 Émission.....	4
I-3-3 Diffusion.....	4
I-4 Loi de Beer-Lambert.....	5
I-5 Les différentes spectroscopies	
I-5-1 Les spectroscopies photoélectroniques (ou d'ionisation).....	6
I-5-2 Les spectroscopies électroniques (ultraviolet et visible) .....	6
I-5-3 Les spectroscopies vibrationnelles(IR).....	6
I-5-4 Les spectroscopies magnétiques ou de spin Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Résonance Paramagnétique des Électrons (RPE)	
I-5-4-1 Résonance Paramagnétique des Électrons RPE.....	9
I-5-4-2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	10
<b>II Spectroscopie infrarouge.</b>	
II-1 Vibrations moléculaire.	
II-1-1 Molécule diatomique.....	11
II-2 Vibreur harmonique : traitement quantique.....	13
II-3 Règles de sélection.....	13
II-4 Anharmonicité.....	15
II-4-1 Anharmonicité électrique.....	15
II-4-2 Anharmonicité mécanique.....	15
II-1-2 Molécules polyatomiques .....	16
II-5 Facteurs agissant sur la constante de force d'un vibreur.	
II-5-1 L'effet électronique.....	18
II-5-1-1 L'effet inductif.....	18
II-5-1-2 L'effet mésomère .....	18
II-5-2 Liaison hydrogène.....	18
II-5-3 Gêne stérique et tension stérique.....	19
II-5-3-1 Gêne stérique.....	19
II-5-3-2 Tension stérique.....	20
II-5-4 Isomérisation de rotation.....	20
II-5-5 Influence de la multiplicité .....	20
II-5-6 Influence de la conjugaison.....	20
II-6 Modes de vibration.	
II-6-1 Les vibrations de valence ou d'élongation .....	21
II-6-2 Les vibrations de déformation angulaire.....	21
II-7 Intensité	
II-7-1 Spectroscopie d'émission.....	22
II-7-2 Spectroscopie d'absorption.....	23

<b>II-8 Schéma général.....</b>	<b>23</b>
<b>II-8-1 Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge.</b>	
<b>II-7-1-1 Sources lumineuses de radiations IR.</b>	
<b>II-7-1-1-1 Sources lumineuses de radiations IR.....</b>	<b>23</b>
<b>II-7-1-1-2 Diodes émettrices de lumière.....</b>	<b>24</b>
<b>II-7-1-2 L'interféromètre.....</b>	<b>24</b>
<b>II-7-1-3 Préparation de l'échantillon .....</b>	<b>24</b>
<b>II-7-1-4 Le détecteur .....</b>	<b>24</b>
<b>II-9 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....</b>	<b>25</b>
<b>II-9-1 Description de l'expérience.....</b>	<b>25</b>
<b>II-9-2 Avantages.....</b>	<b>25</b>
<b>III Partie expérimentale</b>	
<b>III-1 Charbon actif.....</b>	<b>26</b>
<b>III-1-1 Charbon actif granulé (CAG).....</b>	<b>26</b>
<b>III-1-2 Charbon actif en poudre (CAP).....</b>	<b>26</b>
<b>III-2 Préparation d'un charbon actif.....</b>	<b>27</b>
<b>III-3 Analyse par IRTF.....</b>	<b>29</b>
<b>III-4 Protocole expérimental.....</b>	<b>29</b>
<b>III-5 Enregistrement des spectres.....</b>	<b>30</b>
<b>IV Analyse et résultats</b>	
<b>IV-1 Buts de la réalisation d'un spectre infrarouge.....</b>	<b>31</b>
<b>IV-2 L'analyse les spectres.....</b>	<b>31</b>
<b>IV-2-1Interprétation d'un spectre.....</b>	<b>31</b>
<b>IV-3 Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation</b>	
<b>IV-4 Méthode d'analyse spectrale.....</b>	<b>33</b>
<b>IV-5 Tableaux caractérise les raies de spectre du charbon actif de noyaux d'olive et ORGANOSORB 10</b>	
<b>IV-5-1Noyaux d'olive.....</b>	<b>33</b>
<b>IV-5-2ORGANOSORB 10.....</b>	<b>34</b>
<b>IV-6 Notion de constantes de force de liaisons.....</b>	<b>35</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>38</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>39</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>41</b>

# *Introduction*

# *Chapitre I*

*Les Notions générales sur  
spectroscopie*

# *Chapitre II*

*Spectroscopie infrarouge*

# *Chapitre III*

*Partie expérimentale*

# *Chapitre IV*

*Analyse et résultats*



# *Conclusion*

La spectroscopie ou spectrométrie, est l'étude des différentes interactions qui peuvent exister entre la matière et le rayonnement électromagnétique. Le suffixe « *-scopie* » fait référence à l'observation visuelle, par exemple l'impression sur un film photographique, la projection sur un écran ou bien l'utilisation d'une lunette d'observation (par exemple lunette montée sur un goniomètre pour la dispersion de la lumière par un prisme).

Le suffixe « *-métrie* » fait référence à l'enregistrement d'un signal par un appareil (table traçante ou enregistrement électronique). L'instrument de mesure permettant d'obtenir un spectre est un spectromètre. La spectroscopie est utilisée dans de nombreux domaines : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique nucléaire, physique du solide, etc.

Un spectre d'absorption se présente généralement comme un graphe où sont portés en abscisse le paramètre caractérisant les photons incidents c'est le *nombre d'onde*  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ou  $\lambda$  et en ordonnée, un paramètre caractérisant l'absorption, c'est en général *l'absorbance*  $A$ .

Dans notre mémoire, nous allons voir comment il est possible d'interpréter les résultats de cette interaction pour en déduire des informations quant à la structure atomique et moléculaire irradiée par un rayonnement infrarouge. Le type d'information obtenu dépendra de la sensibilité de l'appareillage et, donc, de la méthode d'enregistrement du spectre ainsi que de la nature de l'échantillon (état physique : gaz, liquide, solide...). En pratique, l'analyse peut être qualitative : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale, celle-ci dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement, ou quantitative : dans ce cas, outre l'identification, c'est une méthode de dosage d'une substance, grâce à sa signature spectrale, qui est recherchée.

Dans notre travail, nous avons essayé de caractériser à partir des spectres des deux molécules (enregistrés au laboratoire LCME de l'université de la Savoie, France), suivantes :

- GAC (Grain de Charbon Actif) est un déchet végétal à partir de noyaux d'olives préparé au laboratoire SEA 2M de l'université de Mostaganem, Algérie. [1]
- GAC10 est un charbon actif acheté dans le commerce.

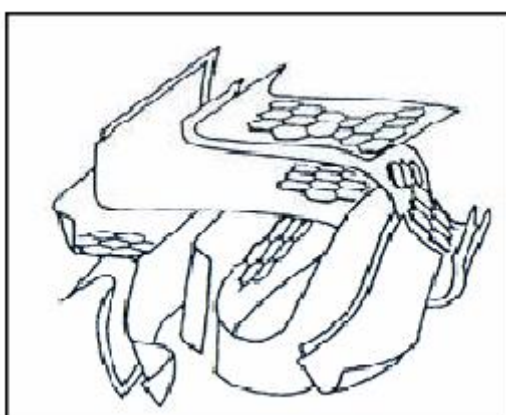
Dans les deux premiers chapitres, nous avons rappelé les notions générales de la spectroscopie en développant beaucoup plus la méthode de spectroscopie infrarouge. Le troisième chapitre, est la partie expérimentale, où on évoque la méthode de préparation du charbon actif à partir des noyaux d'olives, ainsi que les conditions de l'enregistrement des spectres. Au dernier chapitre, nous avons essayé d'exploiter les résultats, en analysant chaque transition vibrationnelle dans les deux spectres.

## Introduction

Notre travail consiste à caractériser les charbons actifs, CAG (charbon actif granulé) qui a été conçu par le *Laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem*, et le CAG10 (charbon commercial) en utilisant la technique de la spectroscopie infrarouge.

### III-1 Charbon actif :

Le charbon actif est un produit adsorbant [10, 11] obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toute matière organique contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif.



**Figure 14** : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [12].

#### III-1-1 Charbon actif granulé (CAG) :

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption.

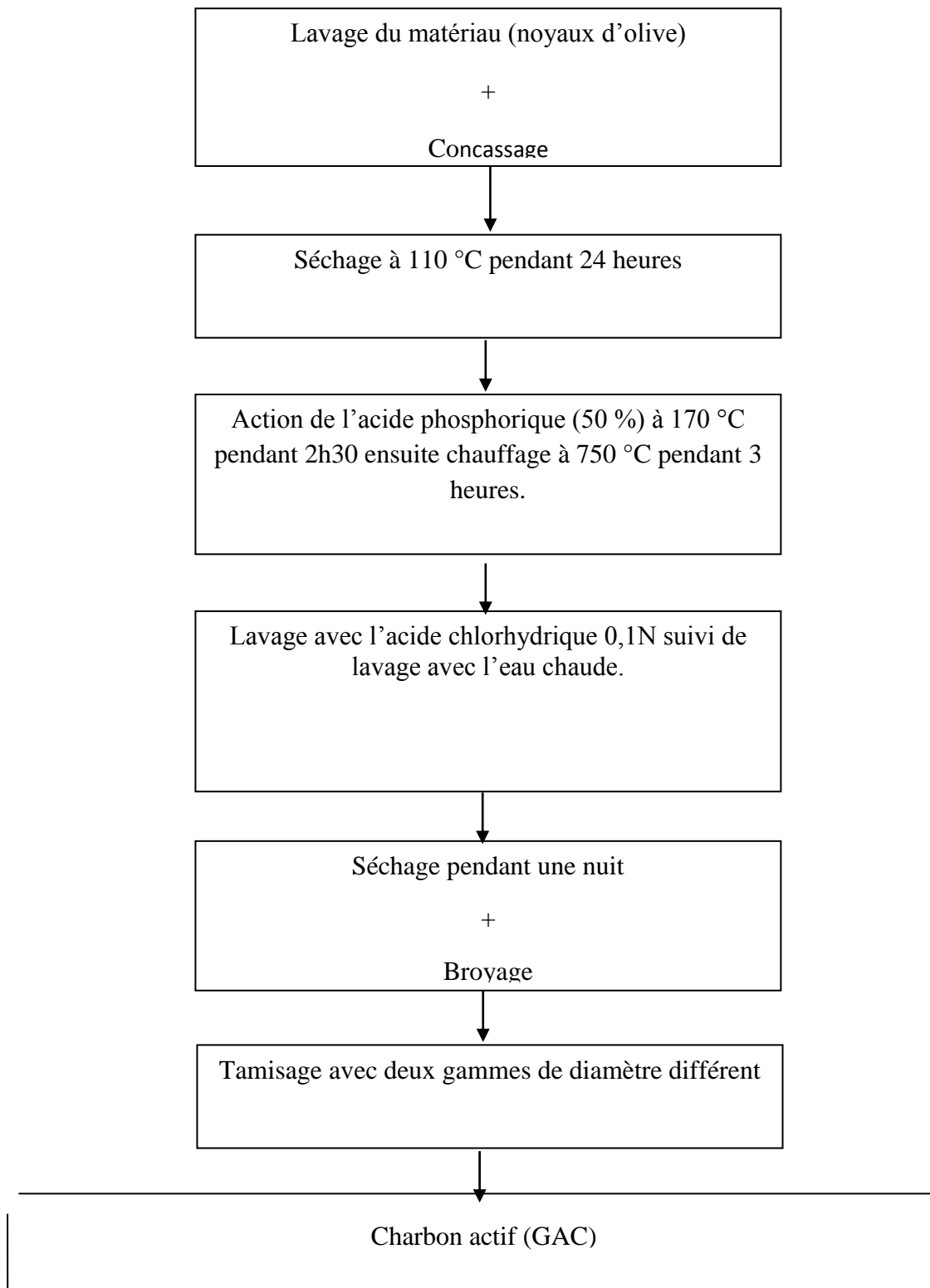
#### III-1-2 Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100  $\mu\text{m}$ ) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [13].

### **III-2 Préparation d'un charbon actif :**

Le charbon actif est un adsorbant préparé de façon à avoir un haut degré de porosité, qui lui confère une surface spécifique considérable. La préparation de l'adsorbant après avoir lavé les noyaux d'olive, les avoir séchés et concassés, a été faite suivant une activation chimique par un agent déshydratant. Cet agent est l'acide phosphorique à 50 % de concentration, dans lequel le matériau concassé est imprégné pendant 2 h 30 min à une température de 170 °C, il en résulte la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Celui-ci est chauffé à une température de 750 °C au moyen de vapeur d'eau pour augmenter son activation [14]. La figure 13 résume la méthode de préparation du charbon actif granulé.

Les charbons actifs en poudre (CAP) ou en grain (CAG) sont fabriqués à partir des mêmes matériaux et se différencient surtout par la granulométrie. Alors que le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 0.5 à 5mm, le CAP est composé de particule de 1 à 45 microns.



**Figure 15 :** Méthode de préparation d'un charbon actif granulé à base des noyaux d'olive.[14]

### III-3 Analyse par IRTF :

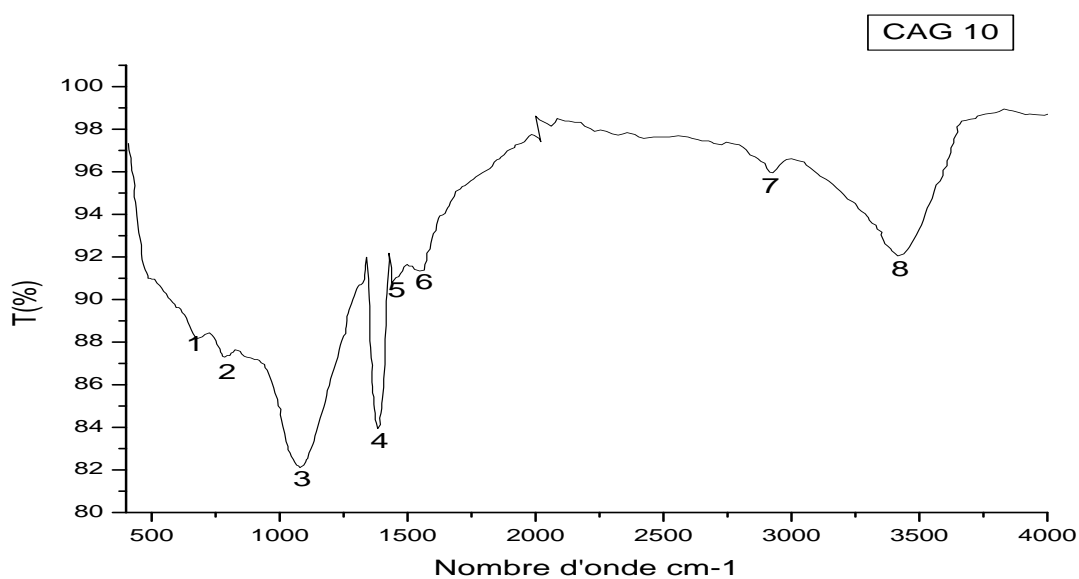
L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre à transformée de Fourier de type (Spectrometer PerkinElmer). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde ( $400-4000$ )  $\text{cm}^{-1}$ , avec une accumulation de  $\eta$  passages du faisceau infrarouge sur l'échantillon à analyser. La valeur de  $\eta$  est changée de telle manière que le spectre n'évolue plus. La valeur choisie de  $\eta$  est de 100 dans le spectromètre PerkinElmer. La résolution du spectromètre est de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### III-4 Protocole expérimental :

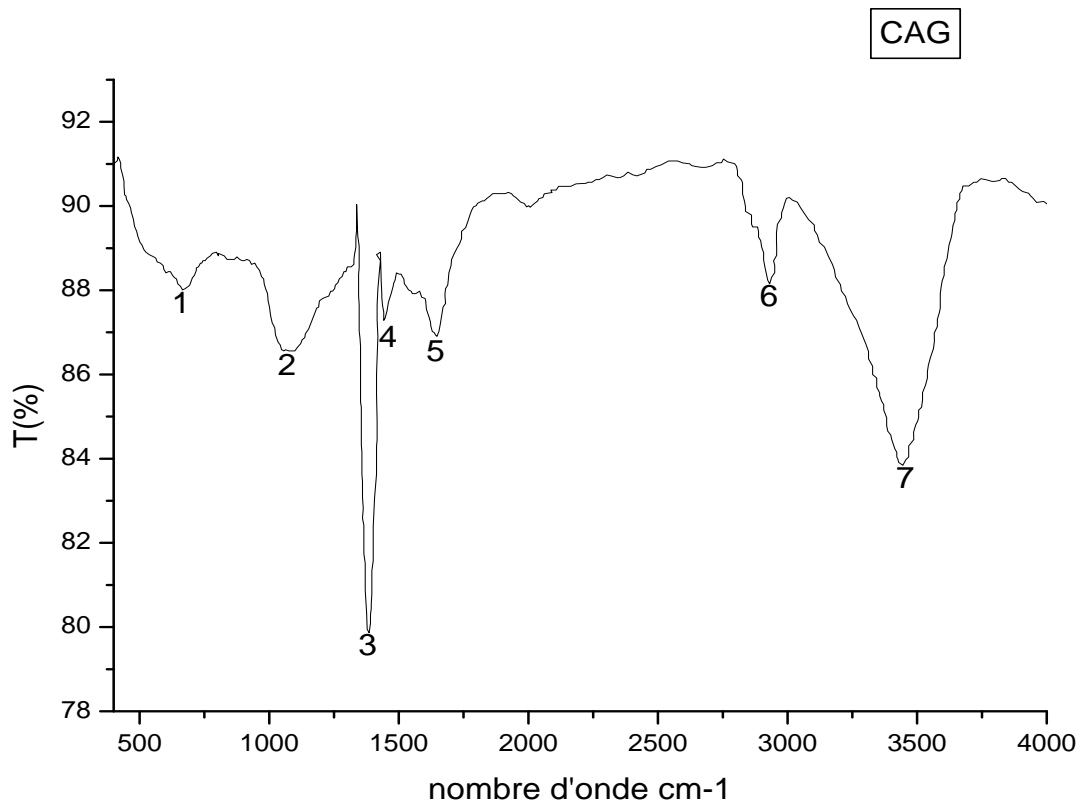
Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 3 mg d'échantillon sont mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions existe uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur. Dans le cas des pastilles d'échantillon auto-supporté, 2 mg d'échantillon de charbon actif sont comprimés sous une pression uniaxiale de 0,2 GPa. La pression choisie est la pression minimale pour obtenir une pastille ou des fragments de pastille.

### III-5 Enregistrement des spectres :

Les deux spectres des molécules CAG et CAG10 ont été enregistrés par le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier à basse résolution cité plus haut, pour une gamme de nombres d'ondes :  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ . Sur les figures 13, 14, on représente les spectres.



**Figure 16** : Spectre IRTF du charbon actif commercial (ORGANOSORB 10).



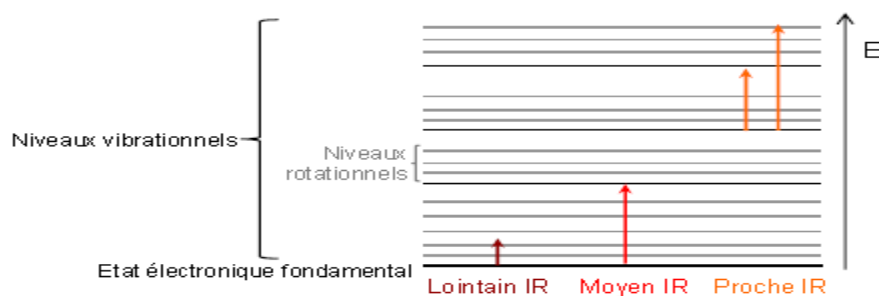
**Figure 17:** Spectre IRTF du charbon actif de noyaux d'olive.

## Introduction :

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ . La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5-25  $\mu\text{m}$  400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure.

Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, le rayonnement électromagnétique interagit avec les niveaux d'énergie des molécules ; il induit, à la résonance, des transitions entre niveaux de vibrations. On peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison (exemple : C=C ; C=O et C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison. La spectrométrie infrarouge est donc une méthode d'identification. Elle est aussi employée comme méthode de dosage lorsque l'analyse quantitative est possible.

Comme citée avant, l'infrarouge se subdivise en trois régions selon les longueurs d'onde : le lointain IR entre 25 et 1000  $\mu\text{m}$  (4000 – 13000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen IR entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  (400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) et le proche IR entre 0,75 et 2,5  $\mu\text{m}$  (10 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. La figure 4 montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain IR, ce sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons. Afin de caractériser la structure moléculaire de nos matériaux.



**Figure 4** : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

## II-1 Les vibrations moléculaires :

### II-1-1 Les molécules diatomiques :

On peut comparer la vibration de deux atomes liés par une liaison chimique à celle de deux boules de masses  $m_A$  et  $m_B$  reliées par un ressort de raideur  $k$ .





L'équation de mouvement :

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \quad (16)$$

$$x'' + \frac{k}{\mu} x = 0 \quad (17)$$

La solution générale :

$$x = x_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (18)$$

Où

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi\nu \quad (19)$$

$\omega$  : pulsation de la vibration.

La fréquence fondamentale de vibration  $\nu$  est donnée par la relation loi de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (20)$$

$$\Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (21)$$

Avec :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (22)$$

$\nu$  : fréquence de la vibration

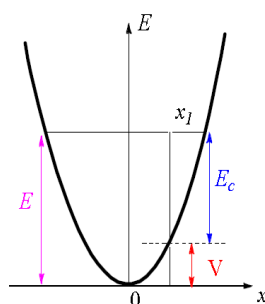
$\mu$  : masse réduite

$K$  : constante de force de la liaison

$m_A$  et  $m_B$  : masses des atomes A et B respectivement.

On peut remarquer qu'elle augmente avec la force de la liaison ( $k$ ), et diminue quand la masse des atomes augmente.

Au cours de ce mouvement, l'énergie totale  $E$  du système se décompose en deux parties variables d'énergie potentielle et d'énergie cinétique.



**Figure 4** : Décomposition de l'énergie totale du vibreur harmonique.

Pour une énergie totale  $E$  et une valeur  $x_1$  de l'élongation, l'énergie potentielle  $V$  est lue au point d'abscisse  $x_1$  de la parabole  $V = \frac{1}{2}kx^2$ , l'énergie cinétique  $E_c$  étant la différence  $E-V$ .

A la position d'équilibre  $x = 0$ , l'énergie cinétique est maximale et l'énergie potentielle est nulle. Au maximum d'élongation  $x_0$ , l'énergie cinétique est nulle et  $E = V$ . Le système a une probabilité plus grande de se trouver au voisinage de  $x_0$  où sa vitesse est faible qu'au voisinage de 0 où sa vitesse est grande. Il a une probabilité nulle de se trouver à  $x > x_0$  qui correspond à une énergie potentielle supérieure à l'énergie totale.

## II-2 Vibrateur harmonique (traitement quantique) :

L'équation de Schrödinger dans le cas général d'une particule de masse  $m$  soumise en tout point de l'espace à un potentiel  $V$  est de la forme.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (23)$$

Dans le cas de ce système à une dimension  $x$  et du potentiel harmonique  $V = \frac{1}{2}kx^2$ , elle s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\chi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\chi = E\chi \quad (24)$$

Après la résolution de l'équation (23) on obtient, les valeurs propres de l'énergie totale  $E$  qui de la forme :

$$E_v = h\nu_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (25)$$

$\nu$  : Nombre quantique vibrationnel est un nombre entier positif ou nul  $\nu = 0,1,2,\dots$

## II-3 Règles de sélection :

Pour une transition, dans une molécule diatomique entre les états inférieurs et supérieurs, de fonctions d'onde vibrationnelles respectives  $\Psi_v''$  et  $\Psi_v'$ , le moment de transition est donné par :

$$R_v = \int \Psi_v'^* \mu \Psi_v'' dx \quad (26)$$

Où  $x$  représente  $(r-r_e)$ , variation de la distance internucléaire par rapport à l'équilibre. Le moment dipolaire  $\mu$  est nul pour une molécule diatomique homonucléaire, ce qui conduit à  $R_v=0$  et toutes les transitions vibrationnelles sont interdites. Pour une molécule diatomique hétéronucléaire,  $\mu$  n'est pas égal à zéro et varie avec  $x$ . Cette variation peut être développée en série de Taylor :

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots \quad (27)$$

Où l'indice « e » correspond à la configuration d'équilibre. Le moment de transition, donné par l'équation (26), devient alors :

$$R_v = \mu_e \int \Psi_v'^* \Psi_v'' dx + \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_e \int \Psi_v'^* x \Psi_v'' dx + \dots \quad (28)$$

Comme  $\Psi_v''$  et  $\Psi_{v'}'$  sont les fonctions propres du même hamiltonien, elles sont orthogonales, ce qui signifie que,  $v' \neq v''$

$$\int \Psi_{v'}'^* \Psi_v'' dx = 0 \quad (29)$$

L'équation (28) devient alors :

$$R_v = \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_e \int \Psi_v'^* \Psi_v'' dx + \dots \quad (30)$$

Le premier terme de cette série est non nul si  $\Delta v = \pm 1$

Ce qui constitue la règle de sélection vibrationnelle. La règle de sélection est en fait pour l'absorption  $\Delta v = +1$ , Puisque  $\Delta v$  correspond à  $v(\text{supérieur}) - v(\text{inférieur})$ . Dans le cas de l'oscillateur harmonique, où les espacements des niveaux sont tous les mêmes, toutes les transitions obéissant à cette règle de sélection sont en coincidence, avec un nombre d'onde  $\bar{\nu}$ .

Si le spectre est observé en absorption, comme c'est fréquemment le cas, et à température normale, les intensités des transitions décroissent rapidement lorsque  $v''$  augmente, car la population  $N_v$  du niveau vibrationnel  $v$  est reliée à  $N_0$  par le facteur de Boltzmann :

$$\frac{N_v}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{KT}\right) \quad (31)$$

Avec :  $\Delta E$  est la différent d'énergie,  $K$  est constant de Boltzmann et  $T$  est la température.

Chaque transition observée en phase gazeuse donne lieu à ce que l'on appelle une « bande » dans le spectre. Le terme « raie » est réservé à la description des transitions entre niveaux rotationnels associés à chacun des deux niveaux vibrationnels, donnant lieu à la structure fine de la bande. Néanmoins, en phase solide ou liquide, où la structure fine n'est pas présente, chaque transition vibrationnelle est parfois appelée raie plutôt que bande.

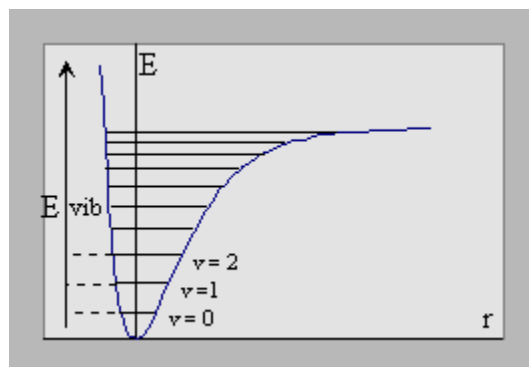
Toutes les bandes avec  $v'' \neq 0$  sont appelées bandes chaudes car, comme l'indique l'équation (30), les populations des niveaux inférieurs dans ces transitions, et par conséquent les intensités des transitions sont également proportionnelles à  $|R_v|^2$  et par conséquent, d'après l'équation(29) à  $\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e^2$ .

Le moment dipolaire varie avec la distance internucléaire, dans une molécule diatomique hétéronucléaire typique. Bien sûr,  $\mu \rightarrow 0$  lorsque  $r \rightarrow 0$  car les noyaux coalescent. Pour les diatomiques neutres,  $\mu \rightarrow 0$  lorsque  $r \rightarrow \infty$  car la molécule se dissocie en atomes neutres. Par conséquent, entre  $r=0$  et  $\infty$ ,  $\mu$  présente un maximum. Il est possible d'avoir le maximum en  $r_e$ , dans ce cas  $\frac{d\mu}{dx} = 0$  en  $r_e$  et la transition  $\Delta v = 1$ , bien qu'autorisée, a une intensité nulle.

Il est important de noter que, d'une manière générale, les règles de sélection spectroscopiques nous indiquent si une transition peut se produire, mais ne donnent pas d'intensités, qui peuvent être accidentellement nulles ou très faibles.

## II-4 Anharmonicité :

En réalité  $V(x)$  n'est pas harmonique : c'est une courbe de Morse, représentée dans la figure suivante :



**Figure 5:** Niveaux vibrationnels comparés du vibrateur harmonique et de la molécule diatomique réelle.

### II-4-1 Anharmonicité électrique :

L'équation (27) contient un terme au second ordre et à puissances plus élevées en  $x$ . Si l'expression du moment dipolaire  $\mu$  est linéaire en  $x$ , on dirait alors que  $\mu$  varie de façon harmonique avec  $x$ . L'effet des termes plus élevés s'appelle anharmonicité, et comme ce type particulier d'anharmonicité est relatif aux propriétés électriques des molécules, on parle d'anharmonicité électrique. Un de ses effets est d'induire une modification de la règle de sélection vibrationnelle  $\Delta v = \pm 1$  de la spectroscopie infrarouge, en  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Néanmoins, comme l'anharmonicité électrique est en général petite, l'effet ne provoque qu'une très faible contribution aux intensités des transitions  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ , qu'on appelle des bandes harmoniques[6].

### II-4-2 Anharmonicité mécanique :

De même que le comportement électrique d'une molécule diatomique réelle n'est pas exactement harmonique, son comportement mécanique ne l'est pas non plus. La fonction potentielle, les niveaux d'énergie vibrationnelle, et fonction d'onde, ont été obtenus en supposant que le mouvement vibrationnel obéit à la loi de Hooke (voir équation 20). Mais cette hypothèse n'est raisonnable que lorsque  $r$  n'est pas très différent de  $r_e$ , c'est-à-dire lorsque  $x$  est petit. Aux grandes valeurs de  $r$ , on sait que la molécule se dissocie : deux atomes neutres sont formés et, puisqu'ils n'interagissent plus l'un avec l'autre, la constante de force est nulle et  $r$  peut alors augmenter jusqu'à l'infini, sans variation de l'énergie potentielle  $V$ . Par conséquent, la courbe d'énergie potentielle devient plate à  $V = D_e$ , où  $D_e$  est l'énergie de dissociation, mesurée par rapport à l'énergie potentielle d'équilibre. Lors de l'approche de la dissociation, la constante de force  $k$  tend vers 0 et la liaison devient plus faible. Cet effet donne une courbe d'énergie potentielle moins élevée que pour un oscillateur harmonique, lorsque  $r > r_e$ , comme le montre la figure 5. Aux petites valeurs de  $r$ , les charges positives des deux noyaux causent une répulsion mutuelle, qui s'oppose de plus en plus à leur approche. Par conséquent, la courbe d'énergie potentielle est plus

abrupte que pour un oscillateur harmonique. Les déviations observées dans la courbe d'une molécule réelle, par rapport à celle qui résulte de l'approximation de l'oscillateur harmonique, sont dues à l'anharmonicité mécanique.

Les molécules peuvent présenter les deux anharmonicités, électrique et mécanique, mais cette dernière est généralement beaucoup plus importante, et on définit habituellement un oscillateur harmonique comme étant harmonique au sens mécanique. Il est donc possible qu'un oscillateur harmonique présente une harmonicité électrique.

Un effet de l'anharmonicité mécanique est de modifier la règle de sélection vibrationnelle infrarouge,  $\Delta v = \pm 1$  en  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ , mais les transitions harmoniques, avec  $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ , sont généralement faibles par rapport aux transitions

$\Delta v = \pm 1$ . Puisque l'anharmonicité électrique a aussi cet effet, les deux types d'anharmonicité peuvent contribuer aux intensités des harmoniques.

Par contre, contrairement à l'anharmonicité électrique, l'anharmonicité mécanique modifie les valeurs des termes vibrationnels et les fonctions d'onde. Les valeurs des termes de l'oscillateur harmonique, de l'équation (24), sont modifiées sous forme d'un développement en puissance de  $v + \frac{1}{2}$  :

$$E(v) = \bar{\nu}(v + \frac{1}{2}) - \bar{\nu}x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \bar{\nu}y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (32)$$

Où  $\bar{\nu}$  est le nombre d'onde de vibration qu'un oscillateur classique aurait pour un déplacement infinitésimal par rapport à l'équilibre.  $\bar{\nu}x_e, \bar{\nu}y_e, \dots$  sont des constantes anharmoniques et sont écrites de cette façon plutôt que, par exemple,  $x_e, y_e, \dots$ , car les premiers auteurs ont écrit l'équation (31) sous la forme :

$$E(v) = [\bar{\nu}(v + \frac{1}{2}) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots v] \quad (33)$$

La raison du signe négatif dans le deuxième terme du développement est que la constante  $\bar{\nu}x_e$  a le même signe pour toutes les molécules diatomiques et avec le signe négatif,  $\bar{\nu}x_e$  est toujours positif. Les termes suivants du développement peuvent être positifs ou négatifs. Il y a une décroissance rapide des valeurs dans la série  $\bar{\nu}, \bar{\nu}x_e, \bar{\nu}y_e, \dots$

L'énergie de dissociation est donnée, approximativement, par

$$D_e \approx \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}x_e} \quad (34)$$

L'approximation étant due au fait que toutes les constantes anharmoniques autres que sont  $\bar{\nu}x_e$  négligées.

## II-1-2 Molécules polyatomiques :

Une molécule avec N atomes possède  $3N-5$  mode normaux de vibration si elle est linéaire et  $3N-6$  si elle est non linéaire.

Classiquement, on peut imaginer les mouvements de vibration d'une molécule comme étant ceux d'un ensemble de boules, représentant les noyaux, de masse différentes, reliées par des ressorts, vérifiant la loi de Hooke et représentant les différentes forces agissant entre les noyaux.

La molécule tout entière va être soumise à un mouvement très compliqué, un mouvement de Lissajous, consistant en un mélange de variations d'angle et allongements de liaisons. Le mouvement de Lissajous peut toujours être décomposé de ce qu'on appelle les vibrations normales du système, qui dans le mouvement de Lissajous sont superposées avec une certaine proportion.

Dans un mode normal de vibration, tous les noyaux sont soumis à un mouvement harmonique, ont la même fréquence d'oscillation et se déplacent en phase, mais généralement avec des amplitudes différentes.

La forme des vibrations normales peut être obtenue à partir de la connaissance des longueurs et des angles de liaison ainsi que des constantes de force d'élongation des liaisons et de variation d'angle, qui mesurent les forces des différents ressorts du modèle des boules reliées par des ressorts. Néanmoins, les calculs sont complexes et ne seront pas envisagés ici, mais des différences sont données dans la bibliographie[12].

Suivant une approximation analogue à celle que nous avons utilisée pour les molécules diatomiques, chacune des vibrations d'une molécule polyatomique peut être considérée comme harmonique montre que les valeurs des termes vibrationnels  $E(v_i)$  associés à chaque vibration normale  $i$ , toutes prises non dégénérées, sont données par :

$$E(v_i) = \bar{\nu}_i(v_i + \frac{1}{2}) \quad (35)$$

Où  $\bar{\nu}_i$  est le nombre d'onde vibrationnel classique et  $v_i$  le nombre quantique de vibration, qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2, 3, ... D'une manière générale, pour des vibrations de degré de dégénérescence  $d_i$  l'équation (34) devient :

$$E(v_i) = \bar{\nu}_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right). \quad (36)$$

Comme pour une molécule diatomique, la règle de sélection générale de l'oscillateur harmonique pour les transitions vibrationnelles infrarouge est

$$\Delta v_i = \pm 1 \quad (37)$$

Pour chaque vibration. Les harmoniques  $\Delta v_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  sont autorisées, mais si l'on tient compte de l'anharmonicité elles restent généralement faibles.

En général un mode normal de vibration fait intervenir un déplacement de tous les atomes de la molécule. Néanmoins, dans certaines circonstances, le mouvement est plus ou moins localisé dans une partie de la molécule. Par exemple, si la vibration met en jeu l'allongement ou la variation d'angle d'un groupe terminal  $-X-Y$ , où X est lourd par rapport à Y, comme dans le groupe  $-O-H$  de l'alcool éthylique ( $CH_3CH_2OH$ ), les nombres d'onde des vibrations correspondantes sont presque indépendants du reste de la molécule à laquelle  $-X-Y$  est attaché. Dans l'alcool éthylique, le mouvement de l'atome d'hydrogène du groupe OH est approximativement celui qu'il aurait s'il était attaché à une masse infinie par une liaison dont la constante de force est caractéristique d'une liaison OH. C'est pour cette raison que l'on parle de nombre d'onde caractéristique d'une vibration d'élongation de OH, pour laquelle le symbole  $\nu(O-H)$  est utilisé, de 3590 à 3650  $cm^{-1}$  en l'absence de liaison hydrogène. La gamme de nombre d'onde est petite et reflète l'influence relativement modérée de la partie de la molécule dans le voisinage immédiat du groupe. Un tel nombre d'onde caractéristique est

appelé nombre d'onde de groupe ou, fréquence de groupe. La vibration de variation d'angle, ou déformation, est un autre nombre d'onde de groupe associé à OH, situé typiquement dans la zone allant de 1050 à 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations normales sont également localisées dans un groupe d'atomes particulier, lorsqu'il y a une chaîne d'atomes dans laquelle la constante de force entre deux d'entre eux est très différente de celles qui existent entre les autres atomes de la chaîne. Par exemple dans la molécule  $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ , les constantes de forces dans les liaisons  $\text{C} - \text{C}$ ,  $\text{C} = \text{C}$ , ou  $\text{C} \equiv \text{C}$ , sont tout à fait différentes. Il en résulte que les élongations des liaisons sont faiblement couplées et que chaque nombre d'onde de vibration d'élongation est caractéristique d'un groupe  $\text{C} - \text{C}$ ,  $\text{C} = \text{C}$ , ou  $\text{C} \equiv \text{C}$ .

## II-5 Facteurs agissant sur la constante de force d'un vibrateur

### II-5-1 L'effet électronique :

On note 2 types d'effets électroniques, les effets inductifs qui sont liés à la polarisation d'une liaison  $\sigma$ , et les effets mésomères, qui sont dus à la délocalisation des électrons  $\pi$  et les électrons n. Les deux effets peuvent exister ensemble dans une même molécule. Dans le cas d'une coexistence de 2 effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours l'effet mésomère qui l'emporte.

#### II-5-1-1 L'effet inductif :

L'effet inductif entraîne une polarisation de la liaison, donc une augmentation du moment dipolaire et de la constante de force. Plus le moment dipolaire est important, plus l'intensité est grande. Plus la constante de force est importante, plus la fréquence est élevée. Plus d'explication.

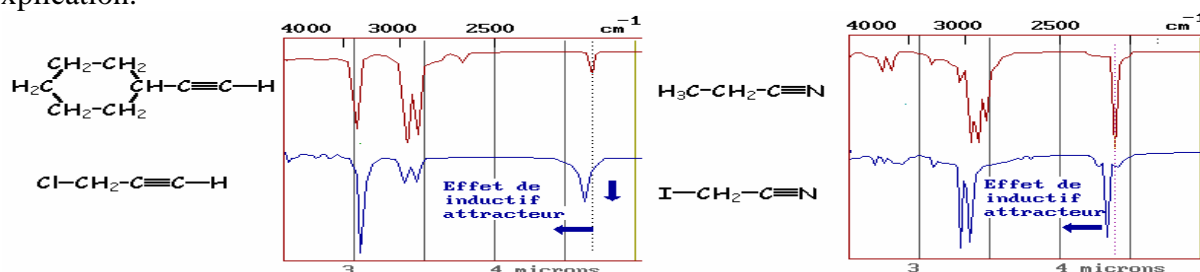


Figure 6 : Effet inductif attracteur sur les vibrations d'alcynes et de nitriles.

#### II-5-1-2 L'effet mésomère :

Pour que l'effet mésomère existe il faut un système d'électrons délocalisé. Si parallèlement il y a présence d'effet inductif et mésomère, ces deux effets s'ajoutent s'ils sont de même signe. S'ils sont de signe contraire, c'est l'effet mésomère qui impose son influence, dans presque tous les cas.

#### II-5-3 Liaison hydrogène :

Les liaisons hydrogènes apparaissent dans tout système contenant un groupe donneur de proton (X-H) et un groupe accepteur de proton (Y), si l'orbitale  $s$  du proton peut effectivement recouvrir l'orbitale  $p$  ou  $\pi$  du groupe accepteur. La force de la liaison décroît

quand la distance entre X et Y s'accroît. Les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes, ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées. Les bandes d'élongation X-H se déplacent vers des fréquences plus basses et s'accompagnent généralement d'un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande. La fréquence d'élongation du groupe accepteur, par exemple C=O, est également réduite mais dans une moindre mesure par rapport à celle du groupe donneur de proton. La tension du cycle, la géométrie moléculaire ainsi que l'acidité et la basicité relative des groupes accepteurs et donneurs de proton affectent la force de liaison. Un pont hydrogène impliquant des groupes identiques est plus fort lors de la formation d'un cycle à six chaînons plutôt que dans la formation d'un cycle plus petit. Il est également plus fort quand la structure liée se stabilise par résonance.

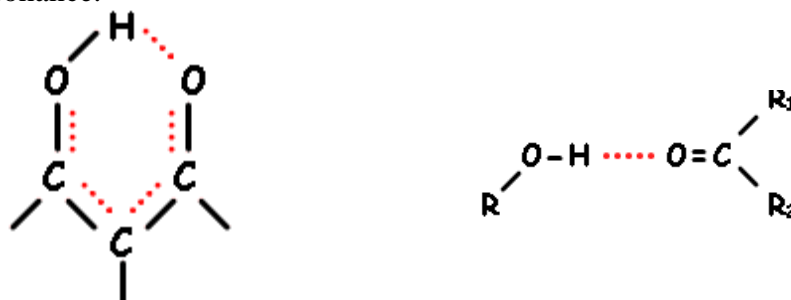


Figure 7 : Liaison hydrogène intramoléculaire et Liaisons hydrogènes intermoléculaires

### II-5-3 Gêne stérique et tension stérique

#### II-5-3-1 Gêne stérique :

Les effets stériques sont liés à la géométrie de la molécule. Ce sont des effets qui traduisent une gêne volumique causée par un ou des substituant encombrants ou des contraintes angulaires. D'une façon générale les effets stériques ont une influence beaucoup moins marquée que les effets électroniques, classés dans l'ordre d'importance décroissante suivant : effet mésomère > inductif > liaison H. Les valeurs des angles et des longueurs des liaisons font que l'espace disponible autour d'un atome est limité.

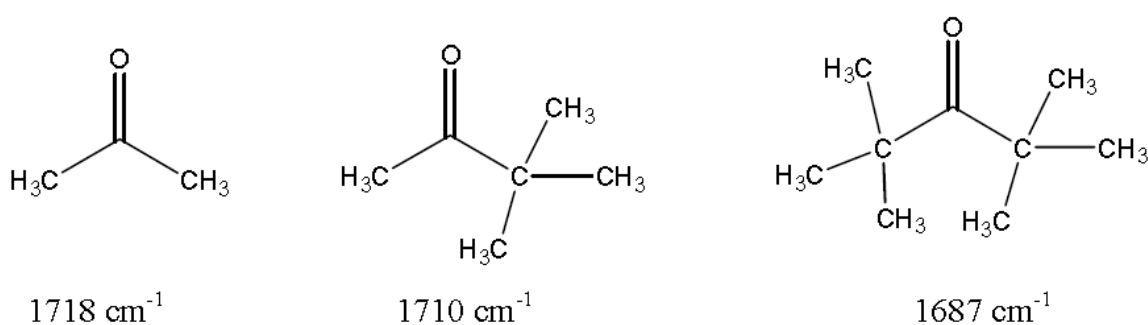


Figure 8: exemple sur l'effet de stérique.



### II-5-3-2 Tension stérique :

Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de résonance est augmentée. Ces effets de contrainte stérique s'observent principalement dans les cétones cycliques. Pour les cycles inférieurs à 6 chaînons, on observe une fermeture de l'angle  $>C=$  et une augmentation de la fréquence du carbonyle. Au-delà de 6 chaînons, le cycle n'est plus tendu et on observe les fréquences du carbonyle habituelles. Ainsi, la position de la bande d'absorption est largement influencée par la tension de cycle, ce qui permet de caractériser facilement la taille d'un cycle (tendu) comportant par exemple un carbonyle.

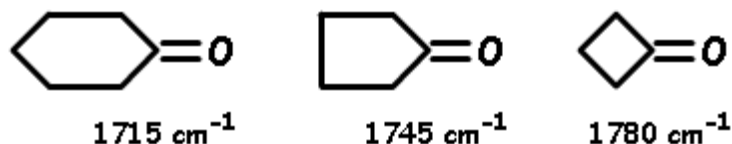


Figure 9: exemple sur l'effet de stérique.

### II-5-4 Isomérisie de rotation :

Sur les spectres de vibration de certaines molécules telles que les composés carbonylés ou halogénés, certaines bandes se présentent sous la forme de doublets dont les intensités relatives dépendent de la température, de la pression, de l'état physique et du solvant. Ce phénomène est expliqué par l'existence de conformées ou isomères de rotation.

### II-5 -5 Influence de la multiplicité :

K augmente avec la multiplicité. On a donc  $\nu_{C-C} < \nu_{C=C} < \nu_{C\equiv C}$  et ces fréquences sont approximativement dans un rapport de l'ordre de 1,3.

### II-5-6 Influence de la conjugaison :

La délocalisation des électrons de la liaison a pour effet de diminuer la constante k et par conséquent le nombre d'onde diminue de 20 à 80  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à une liaison non conjuguée.



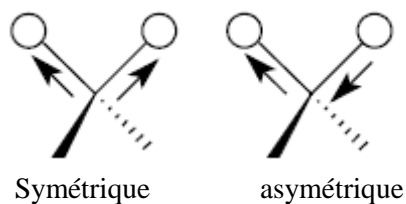
Figure 10 : exemple sur l'effet de conjugaison.

## II-6 Modes de vibration :

En première approximation, on peut considérer qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans la molécule :

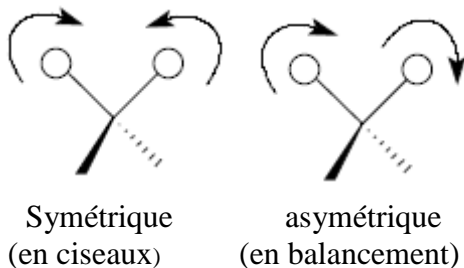
### II-6-1 Les vibrations de valence ou d'élongation :

Les vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison :

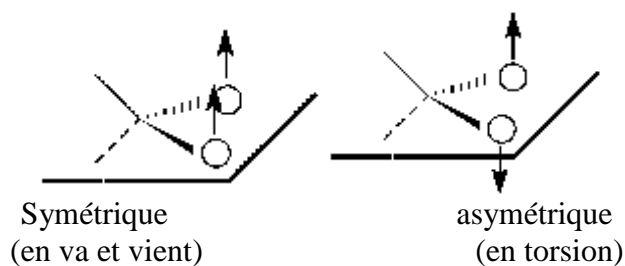


### II-6-2 Les vibrations de déformation angulaire :

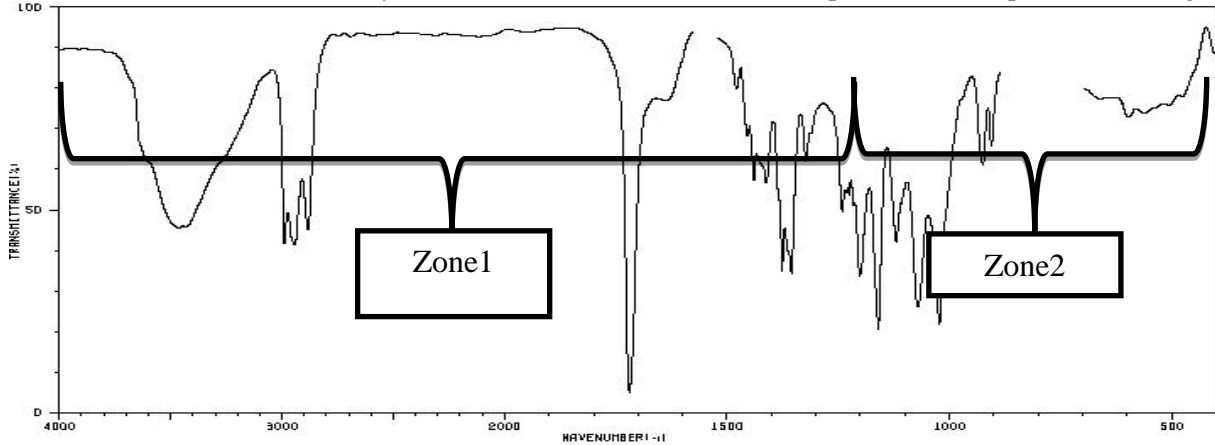
Les vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue : les vibrations de déformation dans le plan.



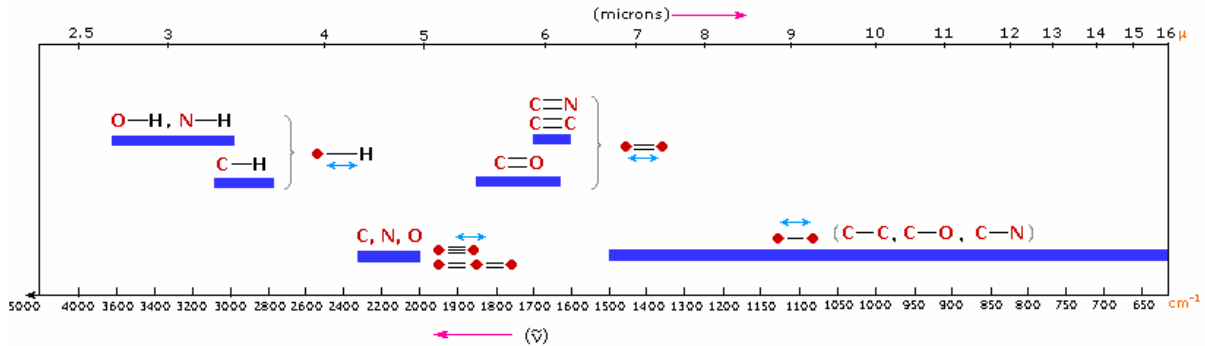
Et les vibrations de déformation hors du plan.



Il existe deux zones à analyser différemment au sein d'un spectre d'absorption infrarouge.



- Zone 1 (de 4000 à 1300 cm<sup>-1</sup>) : on y trouve la plupart des bandes de vibration d'élongation.
- Zone 2 (de 1300 à 600 cm<sup>-1</sup>) : on y trouve la plupart des bandes de vibration de déformation (zone souvent difficile à analyser, appelée zone des empreintes digitales).



**Figure 7 :** Des fréquences caractéristiques en IR.

Chaque mode normal fait intervenir un déplacement de tous les atomes de la molécule, ces derniers ne vibrent pas tous avec même amplitude. L'amplitude peut être plus importante pour un groupement donné.

## II-7 Intensité

### II-7-1 Spectroscopie d'émission :

L'intensité d'une raie d'émission est définie comme la densité d'énergie émise par la source par seconde (Herzberg 1950) :

$$I_{ém} = hcN_2\nu A_{12} \quad (38)$$

Où  $N_2$  est la population de l'état qui émet et  $A_{21}$  le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

L'équation (37) peut donc s'écrire en fonction du moment de transition  $|M_{21}|$  :

$$I_{ém} = \frac{16\pi^3 c}{3\epsilon_0} N_2 \nu |M_{21}|^2 \rightarrow I_{ém} \approx N_2 \nu^4 |M_{21}|^2 \quad (39)$$

Ainsi, dans l'IR, la dépendance de l'intensité en fonction du nombre d'onde à la puissance 4 rend l'émission spontanée très peu favorable.

## II-7-2 Spectroscopie d'absorption :

On peut exprimer la densité d'énergie absorbée par seconde par l'échantillon pour un nombre d'onde  $\nu$  en fonction du coefficient d'Einstein d'absorption  $B_{12}$  et de la longueur d'absorption  $l$  par la relation (Herzberg 1950) :

$$I_{abs} = h\nu N_2 I_0 B_{12} \nu \quad (40)$$

$I_0$  est la densité spectrale d'énergie incidente pour le nombre d'onde  $\nu$ .

L'équation (39) peut donc s'écrire en fonction du moment de transition  $|M_{12}|$  :

$$I_{abs} = \frac{8\pi^3}{3hc} l N_1 I \nu |M_{12}|^2 \rightarrow I_{abs} \approx l N_1 I_0 \nu |M_{12}|^2 \quad (41)$$

On constate que comme dans le cas de l'émission, la spectroscopie d'absorption dans l'IR est plus défavorable que dans le visible ou l'ultraviolet (UV). C'est pourquoi, pour travailler efficacement dans cette gamme spectrale, il est intéressant d'utiliser des cellules multi-passages permettant de longs trajets d'absorption et une source lumineuse intense comme le rayonnement synchrotron.

## II-8 Schéma général :

Le schéma général d'un spectromètre à absorption moléculaire IR ayant été présenté dans le précédent, nous allons détailler dans cette partie des différents instruments qui le constituent.

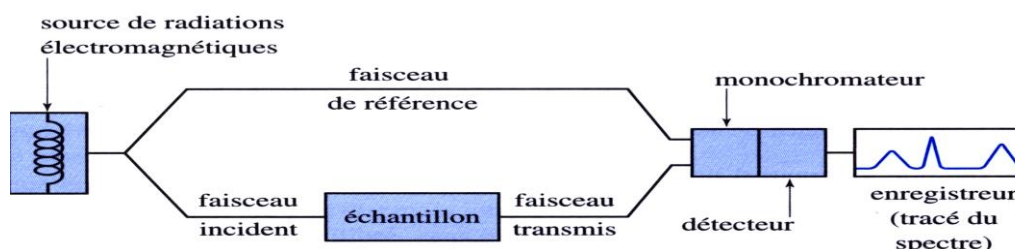


Figure 11: Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.

## II-9 Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge

### II-9-1 Sources lumineuses de radiations IR

#### II-9-1-1 Sources thermiques :

Dans les sources thermiques, la radiation lumineuse est le résultat de l'échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique. Les sources thermiques présentent de nombreux avantages. Elles émettent des radiations lumineuses couvrant une grande plage de longueurs d'onde. L'intensité de la source est forte, ce qui réduit les problèmes d'amplification du signal.

### II-9-1-2 Diodes émettrices de lumière :

Les diodes émettrices de lumière utilisent un semi-conducteur à base de gallium à jonction de type *p-n*. Un potentiel adéquat amène les électrons et les trous à se recombiner, de sorte que l'énergie est libérée sous forme de lumière, dans une bande étroite de longueur d'onde.

### II-9-2 L'interféromètre :

Cet instrument permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de Michelson (1891) utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe ( $x=q\dot{q}$  mm). Donc, un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause du miroir mobile. La phase des ondes sur ces deux trajets optiques est donc modifiée en le miroir mobile.

### II-9-3 Le détecteur :

La détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

### II-9-4 Préparation de l'échantillon :

On peut enregistrer le spectre d'un corps à l'état gazeux, liquide, solide ou en solution.

- Si le corps est à l'état gazeux, on utilise des cellules spéciales, jamais en verre car le verre est opaque aux radiations infrarouges.
- Si le corps est à l'état liquide, un film est déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl (attention : il ne faut pas les laver à l'eau).
- Si le corps est solide, il est broyé avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une presse hydraulique. Il peut aussi être étudié en suspension dans le nujol (mélange d'hydrocarbures paraffiniques de grandes masses molaires).
- Les solvants utilisés pour les solutions doivent très peu absorber dans l'infrarouge. On utilise en général :  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ .

Remarque : Il est impératif que l'échantillon étudié soit bien sec car l'eau absorbe beaucoup.

## II-10 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [8].

### II-10-1 Description de l'expérience :

La source émet un rayonnement en direction de la lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux parties d'intensité égale : une première vers un miroir fixe, et la seconde vers un miroir mobile pouvant se déplacer d'une distance « d ». Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent : ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de « d », le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de 2d, et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal résultant est donc fonction du déplacement « d » et prend le nom d'interférogramme. Par transformée de Fourier, nous obtenons un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre d'onde. L'échantillon est placé entre l'interféromètre et le détecteur. Ainsi, l'information sur l'absorption des nombres d'onde par le matériau est contenue dans le signal.

### II-10-2 Avantages :

- Précision sur la fréquence supérieure à  $0.01\text{cm}^{-1}$  due à l'utilisation d'un signal de référence (laser He-Ne).
- Très rapide (<60 sec/spectre).
- Traitement informatique des données.
- Cout raisonnable.

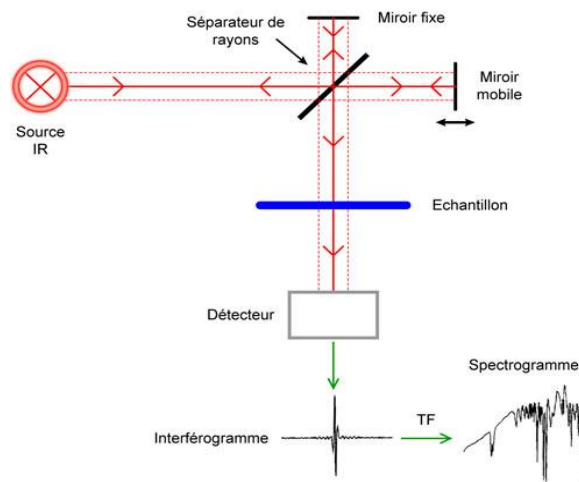


Figure 12: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

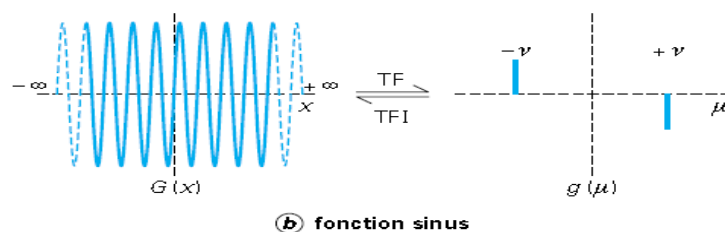


Figure 13: Exemple d'acquisition d'un spectre infrarouge par transformée de Fourier

## I-1 Historique :

L'historique de la spectroscopie commence avec la théorie des couleurs proposée par Isaac Newton en 1672. La lumière « blanche » est décomposée par un prisme en ses composantes élémentaires constituant les sept couleurs de l'arc en ciel. Ces couleurs sont en fait une succession de radiations visibles de longueur d'onde continuellement variable.

Le rayonnement infrarouge fut découvert par Frédéric Wilhelm Herschel en 1800. En mesurant les températures dans différentes zones du spectre solaire, il constata que le maximum se situait en dehors du domaine visible. En 1803, Longfield suggéra qu'il pouvait y avoir des rayons invisibles au-delà du violet. L'existence de ces rayons ultraviolets fut démontrée par Ritter et Wollaston.

Le physicien Gustav Robert Kirchhoff et le chimiste Robert Wilhelm Bunsen énoncèrent, en 1860, le principe de l'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre.

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, il n'existait que quelques spectromètres permettant d'étudier ces radiations. Après 1945, leur nombre s'est accru dans des proportions considérables cela est dû d'une part au développement de la technologie et d'autre part à l'utilisation croissante de la spectroscopie.

## I-2 Niveaux d'énergie moléculaire :

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergie quantifiée. Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale  $E_T$  est la somme des termes [2] :

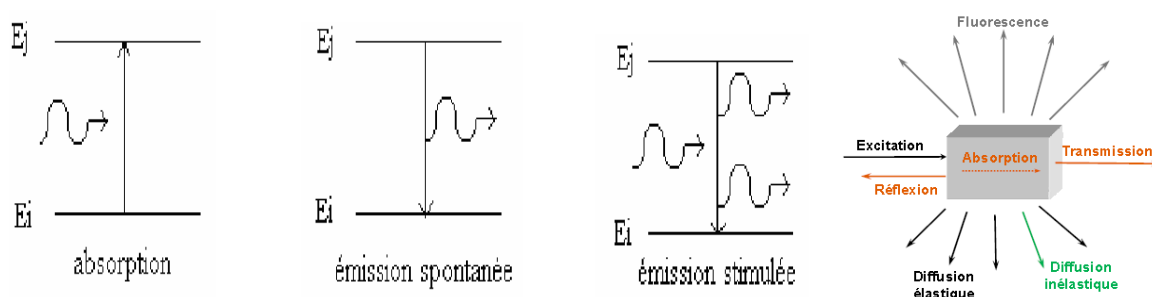
$$E_T = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{spin}}. \quad (1)$$

Les ordres de grandeurs sont très différents :

$$E_e \gg E_v \gg E_r \gg E_s$$

### I-3 Interaction rayonnement-molécule :

Des échanges d'énergie entre matière et rayonnement ne peuvent s'effectuer que par quanta  $\Delta E = h\nu$  quatre processus sont à la base des phénomènes en spectroscopie qui sont l'absorption, l'émission spontanée, l'émission stimulée et la diffusion (voir figure 1).



**Figure 1:** Les différents processus radiatifs.

#### I-3-1 Absorption :

Si un faisceau lumineux traverse un milieu, et si la fréquence du rayonnement est telle que l'énergie véhiculée par l'onde correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux de ce milieu, alors il pourra y avoir absorption des photons de la fréquence correspondante par l'échantillon, qui sera donc porté à un état excité. L'absorption aura effectivement lieu (c'est-à-dire avec une probabilité non négligeable) si les niveaux d'énergie concernés vérifient la loi de Bohr qui est une condition nécessaire mais non suffisante :

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu \quad (2)$$

Avec :

$\nu$ : Fréquence caractérisant le rayonnement incident.

$h$  : Constante de Planck.



La grandeur pratique en spectroscopie est le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  :

$$\bar{\nu} (cm^{-1}) = \frac{\nu}{C} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

$C$  : vitesse de la lumière dans le vide.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident.

$\nu$  : la fréquence.

### **I-3-2 Émission :**

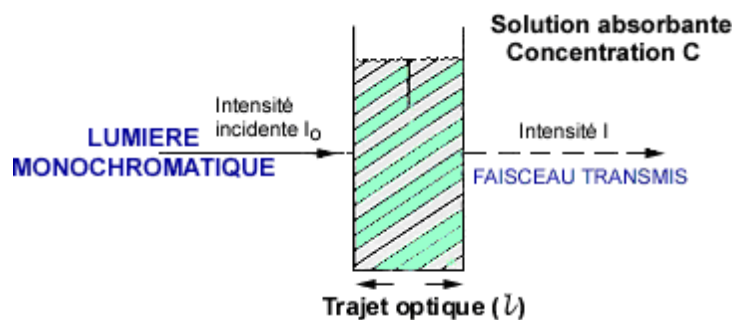
Tout corps, à température donnée, en équilibre thermique avec son environnement, émet un rayonnement. La condition d'équilibre thermique impose que, pour chaque radiation de longueur d'onde donnée, le rapport de l'énergie de l'onde émise à l'énergie de l'onde absorbée est le même pour tous les corps. La valeur de ce rapport peut varier en fonction de la température, mais, à température donnée, ce rapport est constant. Ainsi un corps émet d'autant mieux le rayonnement thermique qu'il absorbe mieux. Dans certaine condition, la matière peut émettre du rayonnement. C'est le cas, par exemple, de toutes les sources lumineuses : soleil, ampoule à incandescence, flammes, vers luisants, etc.

### **I-3-3 Diffusion :**

La diffusion rassemble l'ensemble des phénomènes par lesquels le rayonnement change de direction de propagation à la traversée d'un milieu. La diffusion peut être avec (diffusion inélastique) ou sans (diffusion élastique) changement de longueur d'onde. Citons comme exemple de diffusion inélastique le cas de la diffusion Raman [3], qui permet d'obtenir des informations sur l'état vibrationnel des molécules. Les origines de la diffusion élastique sont variées : elles peuvent être dues à des fluctuations locales de l'indice de réfraction ou à des phénomènes de diffraction par les bords de grains ou de particules (obstacles). Dans ce dernier cas, la diffusion est maximale lorsque les grains ont une taille sensiblement de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement.

### I-4 La loi de Beer-Lambert :

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $c$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ .



**Figure 2:** Schéma d'une cellule d'absorption.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$  : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle.

$$I = I_0 \exp(-klc) \quad (4)$$

$I_0$  est l'intensité de la lumière incidente.

$I$  est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

$l$  est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).

$c$  est la concentration des espèces absorbantes.

$k$  est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :

$$\log (I_0/I) = klc = \epsilon lc \quad (5)$$

Avec :

$\log (I_0/I)$  est appelé absorbance ( $A$ ).

$I/I_0 = T$  (en %) est la transmittance.

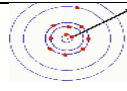




$\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire.

Donc la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = -\log T = \epsilon l C \quad (6)$$

## I-5 Les différentes méthodes spectroscopiques :

Il existe un grand nombre de spectroscopies différentes, caractérisées par le domaine de longueur d'onde utilisée et donc par les effets du rayonnement utilisé sur le matériau étudié.

Les domaines de fréquence	Processus d'excitation	
Rayons X (RX)	Électrons internes	
Ultra-violet (UV)	Électrons de valence	
Visible	Électrons de valence	
Infrarouge (IR)	Vibrations des liaisons Ou rotation	 vibration
Micro-ondes (μO)	Rotations	 rotation
Ondes radios	Spins nucléaires	 précession

**Tableau 1** : La corrélation entre l'interaction produite et les domaines de fréquence.

### I-5-1 Les spectroscopies photoélectroniques (ou d'ionisation) :

La spectroscopie de photoémission (*Photoemission Spectroscopy*), ou spectroscopie de photoélectrons, sert à mesurer l'énergie de liaison des électrons dans la matière, c'est-à-dire à sonder les états occupés. Son principe consiste à mesurer l'énergie des électrons émis par effet photoélectrique en ionisant les atomes d'un solide, un gaz ou un liquide avec un rayonnement ultra-violet ou X. Dans le cas des solides, seuls les atomes de surface (moins de 1 nm) peuvent être ionisés, il s'agit donc d'une technique limitée à l'étude des surfaces.

Le rayonnement arrache des électrons à la substance étudiée, on a alors :

$$\Delta E = \frac{1}{2} m_e V_e^2 + I_s \quad (7)$$

$\Delta E$  : L'énergie de rayonnement.

$I_s$  : Le potentiel d'ionisation.

$V_e$  : La vitesse de l'électron.

$m_e$  : La masse de l'électron.

Pour les électrons de valence (les  $e$  sur la dernière couche), le rayonnement se situe dans l'ultraviolet. Dans ce cas on obtient des informations sur les liaisons, la nature des orbitales moléculaires et les potentiels d'ionisation.

Pour extraire des électrons proches du noyau (électrons de cœur), on utilise des rayonnements X plus puissants [5].

### **I-5-2 Les spectroscopies électroniques (ultraviolet et visible) :**

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :

- L'ultraviolet :  $200 \leq \lambda \leq 400$  nm ( $50000$ - $25000$   $\text{cm}^{-1}$ ) ;
- Le visible :  $400 \leq \lambda \leq 800$  nm ( $25000$ - $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison, mais il y a beaucoup d'autres applications. Elle est utilisée pour des analyses quantitatives dans la détermination d'une concentration ou de la cinétique d'une transformation chimique.

### **I-5-3 Les spectroscopies vibrationnelles(IR) :**

La spectrométrie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de  $0,75$  à  $300$   $\mu\text{m}$ , mais la majorité des applications se situe entre  $2,5$  et  $25$   $\mu\text{m}$  soit en nombre d'onde de  $400$   $\text{cm}^{-1}$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ . Le domaine de l'infrarouge se subdivise en trois régions :

- Proche IR  $13300 \leq \lambda \leq 4000$   $\text{cm}^{-1}$  ;

- IR moyen  $4000 \leq \lambda \leq 400 \text{ cm}^{-1}$  ;
- IR lointaine  $400 \leq \lambda \leq 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Les techniques utilisées pour l'étude des niveaux vibrationnelles sont :

- La spectroscopie infrarouge ;
- La spectroscopie Raman.

Ces deux méthodes sont complémentaires. Tout dépend des bandes vibrationnelles, qui peuvent être actives en Raman et en infrarouge, ou inactives dans les deux cas ou actives dans l'une et pas dans l'autre.

Exemple :

- 1- Dans le cas des molécules diatomiques symétriques comme  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  ; il n'y a pas de spectre IR, par contre elles ont un spectre Raman.
- 2- Dans le cas de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . la molécule appartenant au groupe  $\text{C}_{2v}$  (voir annexe) la représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  est la somme des représentations de translation, rotation et vibration :

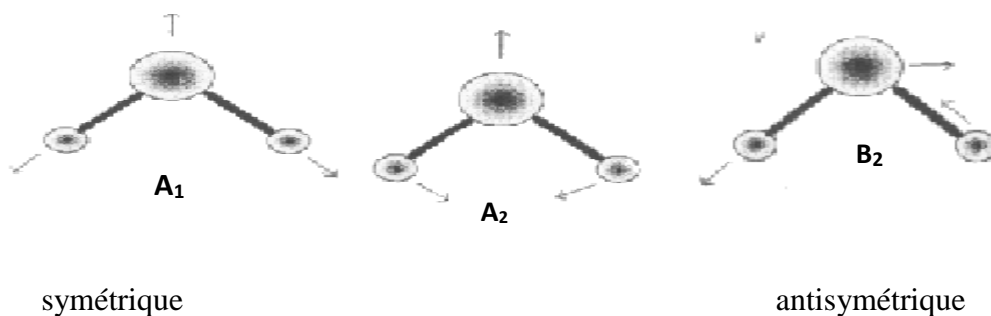
$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{\text{Translation}} + \Gamma_{\text{rotation}} + \Gamma_{\text{vibration}} \quad . \quad (8)$$

A partir du tableau des caractères  $\text{C}_{2v}$  , on a :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2\text{A}_1 + \text{B}_2 \quad (9)$$

On peut déduire qu'on a 3 modes de vibrations, qui vérifient bien la relation directe :

$$3N - 6 = 3(3) - 6 = 3 \quad (10)$$



$$\Gamma_{\text{vib}} = 2\Gamma_{\text{élong}} + \Gamma_{\text{ang}} \quad (11)$$

$$\Gamma_{\text{élong}} = A_1 + B_2 \quad (12)$$

$$\Gamma_{\text{ang}} = A_2 \quad (13)$$

Sachant que pour avoir une **activité en IR** :

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q} \neq 0 \quad (14)$$

$\mu$  : moment dipolaire permanent

$Q$  : représente les coordonnées normales et décrit les déplacements au cours de la vibration.

**Activité en Raman :**

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (15)$$

$\alpha$  : polarisabilité qui est due au moment dipolaire induit.

A partir de la table des caractères  $C_{2v}$ , on obtient :

- La mode  $A_1$  est actif en IR et en Raman.
- La mode  $B_2$  est actif en IR et en Raman.

**Donc** : Les 3 modes de vibration peuvent être étudiés par les deux méthodes spectroscopiques IR et Raman.

**I-5-4 Les spectroscopies magnétiques ou de spin Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Résonance Paramagnétique des Électrons (RPE) :**

Ces techniques font intervenir les plus faibles niveaux d'énergie que l'on connaisse actuellement à savoir les niveaux magnétiques de spin électronique ou nucléaire. Les spectroscopies magnétiques s'intéressent aux noyaux ou aux électrons.

#### **I-5-4-1 Résonance Paramagnétique des Électrons RPE :**

La résonance paramagnétique électronique permet aussi bien la simple détection d'espèces paramagnétique que la description complète de la fonction d'onde qui décrit l'électron non apparié (ou électrons célibataires). Dans le domaine de la catalyse hétérogène et de la chimie des surfaces, la RPE peut s'appliquer à l'étude de l'entité adsorbées sur une surface ou d'ions de métaux de transition à la surface ou inclus dans la masse du catalyseur.

#### **I-5-4-2 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :**

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{129}\text{Xe}$ ...). Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire. Les applications les plus importantes pour la chimie organique sont la RMN du proton et du carbone 13 effectuée sur des solutions liquides.

La spectroscopie RMN repose sur la détection du phénomène RMN, qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique externe généralement uniforme et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

Nous avons déjà vu que les bandes d'absorption des fonctions étaient relativement fixes en raison du fait que la constante de raideur d'une liaison est peu modifiée par son environnement.

A la vue d'un spectre, on peut déterminer la composition d'un matériau par comparaison avec des spectres de référence contenus dans d'énormes bibliothèques de fichiers. Les spectromètres infrarouges sont souvent pourvus de telles bases de données. La première étape est une normalisation à l'absorbance maximale puis une comparaison entre les spectres. Un nombre relatif à la corrélation est alors affecté à chaque spectre référence.

### IV-1 Buts de la réalisation d'un spectre infrarouge :

- Suivre l'évolution d'un processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition de bandes caractéristiques d'un groupe fonctionnel ;
- Vérifier la pureté d'un composé connu par l'absence de bandes signalant la présence d'un composé étranger ;
- Identifier les fonctions d'un composé inconnu.

Pour cela, on utilise deux techniques:

- Comparaison avec un spectre de référence (utilisation d'une spectrothèque) ;
- Repérage et identification de bandes grâce à des tables de valeurs que l'on trouve dans la bibliographie.

### IV-2 Interprétation d'un spectre :

- Vibration de valence  $\nu$  ;
- Vibration de déformation dans le plan : on utilisera abusivement toujours  $\delta$  ;
- Vibration de déformation hors plan : on utilisera la notation  $\gamma$  ;
- Intensité des absorptions : (f) pour faible ; (m) pour moyenne et (F) pour forte.

On rencontre dans certaines publications les termes suivants :

- Effet hypsochrome : il y a diminution de la longueur d'onde d'absorption (augmentation du nombre d'onde).
- Effet bathochrome : il y a augmentation de la longueur d'onde d'absorption (diminution du nombre d'onde).
- Effet hyperchrome : il y a augmentation de l'intensité d'absorption.
- Effet hypochrome : il y a diminution de l'intensité d'absorption.



Sur le tableau (2) tiré de la bibliothèque. On a la liste des bandes de nombre d'onde déjà attribuées à des liaisons par de nombreux scientifiques.

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm <sup>-1</sup>
O-H alcool libre	Valence	3580-3670
O-H alcool lié	Valence	3200-3400
N-H amine primaire: 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3100-3500
imine	Valence	3100-3500
N-H amide -NH <sub>2</sub> 2 bandes -NHR 1 bande	Valence	3300-3310
C-H digonal (sp)	Valence	3000-3100
C-H trigonal (sp <sup>2</sup> )	Valence	3030-3080
C-H aromatique	Valence	2800-3000
C-H tétragonal (sp <sup>3</sup> )	Valence	2750-2900
C-H aldéhyde	Valence	2500-3200
O-H acide carboxylique	Valence	2100-2250
C≡C	Valence	2120-2260
C≡N	Valence	1700-1840
C=O anhydride	Valence	1770-1820
C=O chlorure d'acide	Valence	1700-1740
C=O ester	Valence	1650-1730
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1680-1710
C=O acide	Valence	1650-1700
C=O amide	Valence	1625-1685
C=C	Valence	1450-1600
C=C aromatique	Valence	1510-1580
N=O	Valence	1325-1365
C=N	Valence	1600-1680
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640
C-H tétragonal (sp <sup>3</sup> )	Déformation	1415-1470
C-H tétragonal (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1365-1385
S=O sulfones	Valence	1300-1350
P=O	Valence	1120-1160
C-O	Valence	1250-1310
C-N	Valence	1050-1450
C-C	Valence	1020-1220
C-F	Valence	1000-1250
C-H de -HC=CH- (E) (Z)	Valence	1000-1040
C-H trigonal (sp <sup>2</sup> )	Déformation	950-1000
C-H aromatique monosubstitué	Déformation	650-770
C-H aromatique o-disubstitué	Déformation	790-960
m-disubstitué	Déformation	730-770 et 690-770
p-disubstitué	Déformation	735-770
C-H aromatique trisubstitué 1,2,3	Déformation	750-810 et 680-725
1,2,4	Déformation	800-860
1,3,5	Déformation	770-800
C-Cl	Déformation	685-720
C-Br	Déformation	860-900
C-I	Valence	800-860
	Valence	810-865 et 675-730
	Valence	700-800
	Valence	600-750
	Valence	500-600

Tableau 2 : des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

### IV-3 Méthode d'analyse spectrale :

On procède en principe de la manière suivante

- Examiner le spectre en commençant par les plus grands nombres d'onde ;
- Identifier les bandes les plus caractéristiques à l'aide de la table ;
- Déterminer l'absence de bandes dans les régions caractéristiques.

En comparant avec nos nombres d'onde pour chaque pic des deux spectres avec celles du tableau (2), on a pu déterminer toutes les attributions des pics des deux spectres (voir les tableaux 3 et 4).

N° raie	Bande (cm <sup>-1</sup> )	La liaison	Nature
1	673.19	C <sub>tet</sub> -H	Déformation
2	1060.89	C-O [16]	Déformation
3	1321.30	C-NO <sub>2</sub>	Elongation
4	1384.95	CH <sub>3</sub> [17]	Déformation
5	1439.92	COO <sup>-</sup>	Elongation
6	1641.49	C=C	Elongation
7	2928.07	N-H	Elongation
8	3434.4	O-H [19]	Elongation

**Tableau 3 :** Attributions des raies du spectre CAG.

N° raie	Bande	La liaison	Nature
1	682.83	=C-H	Déformation
2	787.96	C-H	Déformation
3	1080.18	C-O-C	Déformation
4	1383.02	C-H	Déformation
5	1439.92	COO <sup>-</sup> [19]	Elongation
6	1547.94	N=O	Elongation
7	2924.21	-CH <sub>2</sub> [22]	Elongation
8	3417.04	O-H	Elongation

**Tableau 4 :** Attributions des raies du spectre CAG 10

#### IV-4 La notion de constantes de force de liaisons :

Considérons le cas d'une molécule diatomique A-B, qui est le plus simple (les résultats peuvent être généralisés). On peut envisager un modèle mécanique, où A-B vibre autour de son centre de masse G.

On obtient des bandes (pics) et non des raies ; ceci est dû au fait que sous l'action de l'infrarouge il y a simultanément modification de l'état de vibration ; c'est un spectre de vibration et la mesure de  $\nu_0$  permet le calcul de k, par utilisation de la relation(42).

Liaison	K (N/m)	Liaison	K (N/m)	Liaison	K (N/m)
$\equiv\text{C-H}$	585	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	1559	O-H	596
$=\text{C-H}$	510	$>\text{C}=\text{C}<$	960	$>\text{C-Cl}$	364
$>\text{C-H}$	479	$>\text{C-C}<-$	450	$>\text{C-Br}$	313
$>\text{C=O}$	1210	$-\text{C}\equiv\text{N}$	1773	$>\text{C-I}$	265

**Tableaux 5 :** Quelques des constantes de liaison K [23 ].

Nous calculons les valeurs de la constante de force K correspondant aux fréquences des bandes vibrationnelles tirées des deux spectres GAC et 10GAC. Sachant que :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (42)$$

Ce qui donne :

$$k = 4\pi^2 \bar{\nu}^2 \mu C^2 \quad (43)$$

Avec :

$$m_C = 12,0107(\text{uma}), m_H = 1,00794(\text{uma}), m_O = 15,9994(\text{uma}),$$

$$m_I = 126,90447(\text{uma}), m_N = 14,00674(\text{uma}).$$

Sur le tableau (6) nous avons calculé les masses réduites :

Liaisons	C-I	C-H	C-C	C-N	C-O	N-O	O-H
<b>Les masses réduites (Kg)</b>	$1,822 \cdot 10^{-26}$	$1,544 \cdot 10^{-27}$	$9,971 \cdot 10^{-27}$	$1,074 \cdot 10^{-26}$	$1,139 \cdot 10^{-26}$	$1,240 \cdot 10^{-26}$	$1,574 \cdot 10^{-27}$

**Tableau 6** : les masses réduites.

Les résultats des calculs des constantes des liaisons sur le tableau (7) :

CAG		CAG 10	
$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	K(N/m)	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	K(N/m)
<b>1439,92</b>	<b>839,1188308</b>	<b>1321,3</b>	<b>665,9368965</b>
<b>1547,94</b>	<b>1055,670197</b>	<b>1439,92</b>	<b>839,1188308</b>
<b>2924,21</b>	<b>469,0767214</b>	<b>1641,49</b>	<b>954,5621051</b>
<b>3417,04</b>	<b>653,1177565</b>	<b>2928,07</b>	<b>475,5628924</b>
		<b>3434,4</b>	<b>659,7708396</b>

**Tableau 7** : les constant K pour CAG 10 et CAG.

IV-6 Comparaison des valeurs de K théoriques et expérimentaux :

Liaison		K théorique		K expérimentaux	
CAG10	CAG			K CAG	K CAG 10
COO <sup>-</sup>	COO <sup>-</sup>	900-1200		839,1188308	665,9368965
C-H	C-H	479		3434.4	839,1188308
N-H	C-H	710	479	469,0767214	954,5621051
O-H	O-H	840		653,1177565	475,5628924
	CH	2850		1055,670197	659,7708396

**Tableau 8 :** Les valeurs de K expérimentaux et théoriques.

On remarque pour les constantes K est différent, qu'il y a quelques valeurs sont égales à celles déjà calculées en théorie, car les effets de groupe fonctionnel. Les calculer de K sont pour vibration élongation seul me.

Dans notre travail, on a analysé deux spectres des molécules CAG et CAG 10 enregistrés au laboratoire LCME de l'université de la Savoie, France. Par un spectromètre à infrarouge à base résolution ( $2\text{ cm}^{-1}$ ), sur une gamme de nombre d'onde de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

On a pu attribuer sur 8 pics de spectre de la molécule CAG 14 pics, dont 4 de nature élongation et 4 de nature déformation.

Sur le spectre CAG 10, nous avons déterminé la nature des liaisons pour 8 pics dont 5 sont de nature élongation et 3 de nature déformation.

L'analyse des deux spectres confirme la nature organique des molécules.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	–	–
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	z	$x^2, y^2, z^2$
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
<b>B<sub>1</sub></b>	1	-1	1	-1	x; $R_y$	xz
<b>B<sub>2</sub></b>	1	-1	-1	1	y; $R_x$	yz

**Table 1** : Table de caractères du groupe  $C_{2v}$

Unité	$Kj.mol^{-1}$	eV	Hz	$cm^{-1}$
$cm^{-1}$	$1,19.10^{-2}$	$1,24.10^{-9}$	$3.10^{10}$	1
Hz	$3,98.10^{-13}$	$4,13.10^{-15}$	1	$3,33.10^{-11}$
$Kj.mol^{-1}$	1	0.18	$4,39.10^{13}$	$1,68.10^3$
eV	96.56	1	$2,42.10^{14}$	$8,07.10^3$

**Table 2** : Facteur conversion pour unités d'énergie employées en spectroscopie.

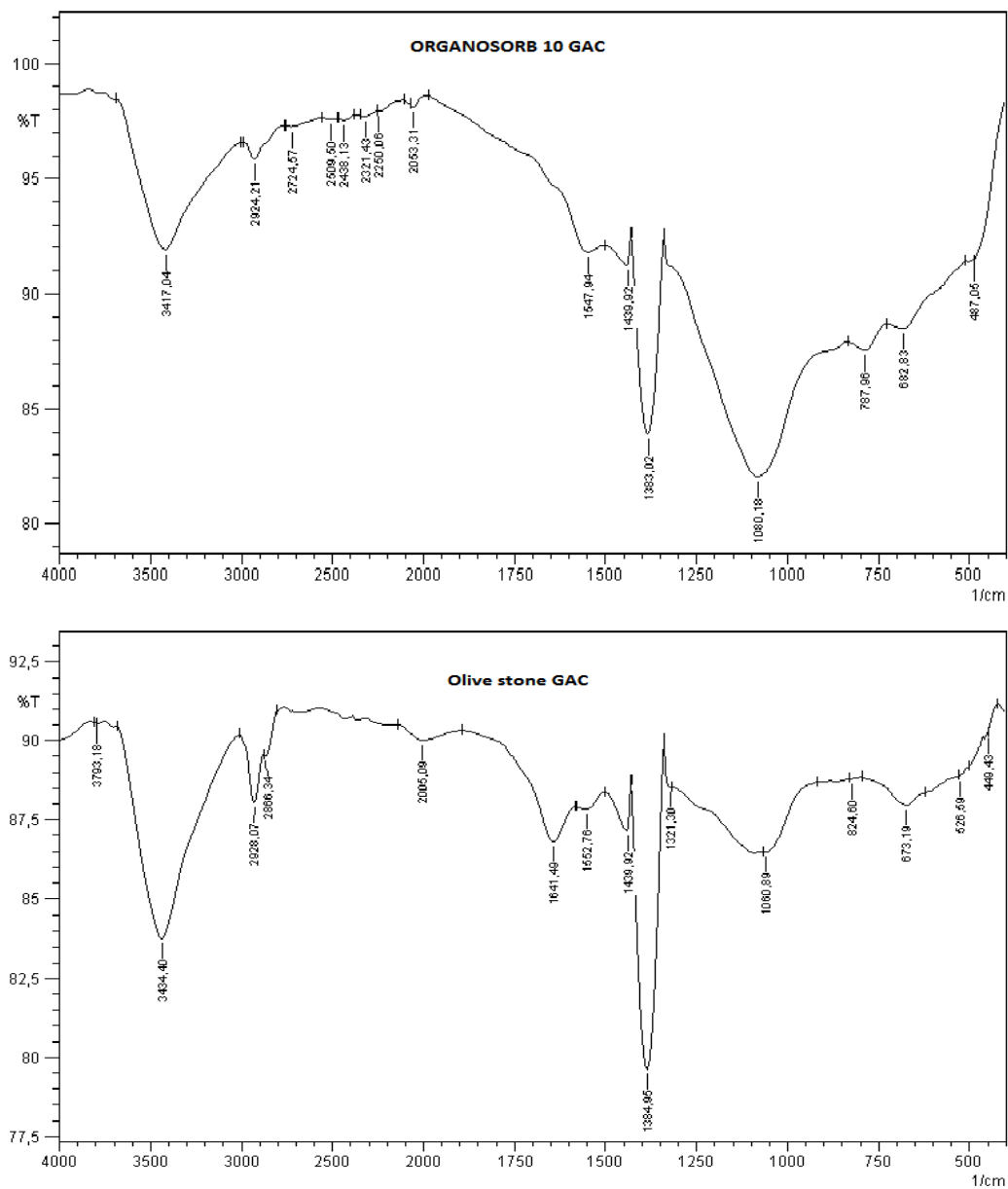


Fig:FTIR spectra for Olive stone (b) and Organosorb 10 (a) activated carbons.



- [1] BENZEKRI M.B, Removal of Methylene Blue on adsorption column packed with olive stone activated carbon: Application of Bed depth service time model.(2013)
- [2] PAPOUSEK. D et Aliev M.R, Moléculaire Vibrational-Rotational Spectra, Elsevier , Amsterdam (1982).
- [3] YAHIAOU. N , Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de TiziOuzou (2012).
- [4] SATONAKA, S.T. ISOBE, and T. KAYAMA, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking Research Bulletins of the college Experiments Forests. . 2, (2000) .
- [5] Voel Meillier. Spectroscopies. Nouveau programme de sciences physiques de Terminale S.
- [6] G. HERZBERG. Molecular Spectra and Molecular Structure. In Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D. Van Nostrand Company, Inc., (1945).
- [7] B. WOJTKOWIAK et M. CHABANEL. Spectrochimie Moléculaire. Technique et Documentation, (1977).
- [8] " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation.
- [9] Laura FATELA . Utilisation de la spectroscopie proche infrarouge comme outil PAT pour la quantification de substances en solution. Thèse de doctorat de L'université Joseph Fourier.
- [10] J.A. Macia, A., et al., activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, carbon, (2004).
- [11] Zhang, K., W.H. Cheung, and M. Valix, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. Chemosphere, (2005).
- [12] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [13] B. Bestani, Thèse de Doctorat ES Sciences : Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique. (2005).
- [14] M. TERMOUL. Préparation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption du bleu de méthylène, phénol et 4-chlorophénol. Thèse magister .université de Mostaganem (2005).
- [15] C, J, DURÁN-VALLE, M, GÓMEZ-CORZO, J, PASTOR-VILLEGAS, V, GÓMEZ –SERRANO ; ; Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, J, Anal, Appl, Pyrolysis (2005).
- [16] J. SONG et AL. Adsorption characteristics of ethylene blue by peanut husk in batch and column modes, Desalination 265 (2011).
- [17] N, PETROV; T, BUDINOVA; M, RAZVIGOROVA; E, EKINCI; F, YARDIM; V, MINKOVA; (2000); Preparation and characterization of carbon adsorbents from furfural, Carbon (38) 2069-2075.
- [18] M. MINAMISAWA, H. MINAMISAWA, S. YOSHIDA, N. TAKAI, Adsorption of heavy metals on biomaterials, J. Agric. Food Chem. 52 (2004).

- [19] A, C, LUA ; J, GUO, Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, *Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* ; (2001).
- [20] A.B. PÉREZ MARÍN et AL. Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies. *Chemical Engineering Journal* 155 (2009).
- [21] Ed. IBN KHALDOUN EDIK, Méthode et techniques d'analyse physique, Banghddad Benstaali, (2003).
- [22] technique de l'ingénieur, [www.technique-intgénieur.fr](http://www.technique-intgénieur.fr)