

TABLE DES MATIÈRES

<i>Préface</i>	v
<i>Avant-propos</i>	vii
<i>Note sur le symbolisme utilisé</i>	ix

PREMIÈRE PARTIE.

Généralités sur le phénomène de non-stœchiométrie.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Évolution de la notion de non-stœchiométrie</i>	3
Le modèle de Wagner et Schottky	4
Phases non-stœchiométriques étendues	7
L'ordre dans la répartition des défauts	8
Les microphases	9
Les microdomaines	10
Remarques générales	11
Conclusion	13
CHAPITRE II. — <i>Tentative de justification de la non-stœchiométrie</i>	15
Variation de l'énergie interne	16
Variation de l'entropie	18
Variation de l'énergie libre	19
Énergie libre des phases intermédiaires d'un système binaire	20
Variation de l'étendue du domaine d'homogénéité en fonction de la température ..	22
CHAPITRE III. — <i>Du composé défini au composé non-stœchiométrique. Le protoxyde de fer</i>	23
Le protoxyde de fer décrit selon le modèle de Wagner-Schottky	23
La nature du défaut prédominant	23
Équilibre avec l'oxygène	24
Limites du domaine d'homogénéité	25
Principales propriétés	27
Le protoxyde de fer considéré comme une solution solide	31
Conceptions actuelles sur la non-stœchiométrie du protoxyde de fer	37
CHAPITRE IV. — <i>De la solution solide au composé non-stœchiométrique</i>	40
Non-stœchiométrie de la zircone pure	40
Non-stœchiométrie dans les zircons stabilisés	42
Nature de la solution solide	42
Limites de la solution solide	46
Formation d'états d'ordre à grande distance dans les solutions solides $ZrO_2 - Ln_2O_3$	50

Préface....

Avant-propos

Note sur le symbolisme utilisé..

PREMIÈRE PARTIE. Généralités sur le phénomène de non-stoechiométrie.

CHAPITRE PREMIER. — Évolution de la notion de non-stoechiométrie ...

Le modèle de Wagner et Schottky

Phases non-stoechiométriques étendues

L'ordre dans la répartition des défauts Les microphases.

Les microdomaines ..

Remarques générales. Conclusion...

CHAPITRE II. — Tentative de justification de la non-stoechiométrie

Variation de l'énergie interne

Variation de l'entropie

Variation de l'énergie libre.

Énergie libre des phases intermédiaires d'un système binaire

Variation de l'étendue du domaine d'homogénéité en fonction de la température

CHAPITRE III. - Du composé défini au composé non-stoechiométrique.

Le protoxyde de fer.....

Le protoxyde de fer décrit selon le modèle de Wagner-Schottky

La nature du défaut prédominant

Équilibre avec l'oxygène

Limites du domaine d'homogénéité

Principales propriétés

Le protoxyde de fer considéré comme une solution solide

Conceptions actuelles sur la non-stœchiométrie du protoxyde de fer

CHAPITRE IV. - De la solution solide au composé non stoechiométrique....

Non-stœchiométrie de la zircone pure

Non-stœchiométrie dans les zircons stabilisés

Nature de la solution solide

Limites de la solution solide ..

Formation d'états d'ordre à grande distance dans les solutions solides

ZrO₂ - Ln₂O₃ ..

TABLE DES MATIÈRES

Transition réversible de l'état désordonné à l'état ordonné	50
Détermination <i>a priori</i> de l'étendue du domaine d'homogénéité d'une phase non-stœchiométrique	52
Formation de microdomaines ordonnés	55
Diffraction des rayons X et diffraction des neutrons	55
Observation au microscope électronique	57
Conductivité électrique	57
Propriétés mécaniques	61
Conclusion	61
Remarque	63

DEUXIÈME PARTIE.

Le phénomène de non-stœchiométrie dans les oxydes métalliques.

CHAPITRE V. — <i>Non-stœchiométrie par insertion : les bronzes</i>	67
Structures à cavité fermée	68
Propriétés physiques des bronzes de tungstène	68
Structure de bandes des bronzes de tungstène	70
Autre type de bronzes à cavité fermée	73
Structures à tunnel	73
Structures en couches	76
Comparaison des différents bronzes	77
Diagrammes d'équilibre du système des bronzes au sodium	77
Autres exemples de non-stœchiométrie par insertion	79
CHAPITRE VI. — <i>Non-stœchiométrie par lacunes. Les spinelles. Les structures dérivées de la fluorine. Les oxydes TiO et NbO</i>	82
Lacunes dans le sous-réseau métallique	82
Spinelle $MgAl_2O_4$	84
Autres exemples de non-stœchiométrie dans les spinelles à base d'alumine ...	84
Passage à l'oxyde B_2O_3	86
Phase δ Al_2O_3	87
Décomposition des spinelles non-stœchiométriques	88
Phases oxynitrures de structures dérivées de celle du spinelle : l'oxynitrure d'aluminium	89
Lacunes dans le sous-réseau anionique. Les structures dérivées de la fluorine	91
Les oxydes des lanthanides	91
Phases intermédiaires entre MO_3 et M_2O_3	93
Oxydes ternaires de structures reliées à celles des oxydes intermédiaires des lanthanides	96
Phases oxynitrures de structures reliées à celles des oxydes intermédiaires des lanthanides	98
Lacunes dans les deux sous-réseaux : les monoxydes des éléments de transition des groupes IV et V	102
CHAPITRE VII. — <i>Intervention des mécanismes de cisaillement. Oxydes des éléments de transition des groupes IV, V et VI (titane, niobium, molybdène et tungstène)</i>	109
Oxydes de titane et de vanadium	109
Oxydes de niobium et oxydes mixtes à base d'oxyde de niobium	112
Oxydes de molybdène et de tungstène	118
Type WO_3	118
Type MoO_3	121
Autres types	121

Transition réversible de l'état désordonné à l'état ordonné
Détermination a priori de l'étendue du domaine d'homogénéité d'une phase non-stoechiométrique....Formation de microdomaines ordonnés....
Diffraction des rayons X et diffraction des neutrons...Observation au microscope électronique
Conductivité électrique...Propriétés mécaniques...Conclusion....Remarque

DEUXIÈME PARTIE, Le phénomène de non-stoechiométrie dans les oxydes métalliques.

CHAPITRE V. — Non-stoechiométrie par insertion : les bronzes..

Structures à cavité fermée..

Propriétés physiques des bronzes de tungstène

Structure de bandes des bronzes de tungstène

Autre type de bronzes à cavité fermée

Structures à tunnel...

Structures en couches

Comparaison des différents bronzes

Diagrammes d'équilibre du système des bronzes au sodium

Autres exemples de non-stoechiométrie par insertion

CHAPITRE VI. — Non-stoechiométrie par lacunes. Les spinelles. Les structures dérivées de la fluorine. Les oxydes TiO et NbO

Lacunes dans le sous-réseau métallique

Spinnelle $MgAl_2O_4$,

Autres exemples de non-stoechiométrie dans les spinelles à base d'alumine,

Passage à l'oxyde B_2O_3 .

Phase $\gamma-Al_2O_3$

Décomposition des spinelles non-stoechiométriques

Phases oxynitrures de structures dérivées de celle du spinelle: l'oxynitrure d'aluminium.

Lacunes dans le sous-réseau anionique.

Les structures dérivées de la fluorine Les oxydes des lanthanides

Phases intermédiaires entre MO_2 et M_2O_3 .

Oxydes ternaires de structures reliées à celles des oxydes intermédiaires des lanthanides

des lanthanides

Phases oxynitrures de structures reliées à celles des oxydes intermédiaires

Lacunes dans les deux sous-réseaux : les monoxydes des éléments de transition des groupes IV et V...

CHAPITRE VII.- Intervention des mécanismes de cisaillement. Oxydes des éléments de transition des groupes IV, V et VI (titane, niobium, molybdène et tungstène)
des Oxydes de titane et de vanadium ...

Oxydes de niobium et oxydes mixtes à base d'oxyde de niobium

Oxydes de molybdène et de tungstène..

Type WO_3 ...Type MoO_3Autres types

TABLE DES MATIÈRES

229

CHAPITRE VIII. — <i>Non-stœchiométrie par défauts d'empilement. Les structures dérivées de la pérovskite. Les ferrites hexagonaux</i>	127
Oxydes ternaires dérivés de la structure pérovskite	128
La structure pérovskite	128
Composés rencontrés dans les différents systèmes $MO - M'O_2$	128
Structure des composés $M_nM'_{n-1}O_{3n-2}$	129
Stabilité thermique des composés $M_nM'_{n-1}O_{3n-2}$	130
Les ferrites hexagonaux	131
Éléments de la structure	132
Composés connus	132
	134

TROISIÈME PARTIE.

*Le phénomène de non-stœchiométrie
dans les autres composés minéraux.*

CHAPITRE IX. — <i>Sulfures non-stœchiométriques</i>	139
CHAPITRE X. — <i>Hydrures non-stœchiométriques</i>	148
Hydrures salins	149
Hydrures des lanthanides et des actinides	149
Lanthanides	149
Actinides	152
Hydrures des éléments de transition	152
Hydrures de palladium	153
Étude des diagrammes de phase	153
Système palladium-hydrogène	154
Système zirconium-hydrogène	155
Système uranium-hydrogène	156
CHAPITRE XI. — <i>Carbures, nitrures et borures non-stœchiométriques</i>	158
Domaines d'homogénéité des carbures	158
Distribution des lacunes dans la structure des carbures	159
Non-stœchiométrie dans les nitrures	161
Non-stœchiométrie dans les borures	164
CHAPITRE XII. — <i>Non-stœchiométrie dans les composés intermétalliques</i>	167
La liaison métallique et la non-stœchiométrie des composés intermétalliques	171
Apparition dans les composés intermétalliques de divers aspects du phénomène de non-stœchiométrie : les microphases	176

QUATRIÈME PARTIE.

*Quelques aspects inhabituels
du phénomène de non-stœchiométrie.*

CHAPITRE XIII. — <i>Les complexes d'inclusion</i>	181
Molécules dans une cavité isolée	182
Molécules insérées dans un tunnel	184
Molécules insérées entre plans parallèles	187
Complexes avec les métaux alcalins	187
Complexes avec les halogènes	189

CHAPITRE VIII,

Non-stoechiométrie par défauts d'empilement. Les structures dérivées de la pérovskite. Les ferrites hexagonaux

Oxydes ternaires dérivés de la structure pérovskite

La structure pérovskite

Composés rencontrés dans les différents systèmes MO-M'O

Structure des composés $M_{1-x}M_xO_{1-8}$

Stabilité thermique des composés $M_{1-x}M_xO_{1-8}$

Les ferrites hexagonaux

Éléments de la structure

Composés connus

TROISIÈME PARTIE. Le phénomène de non-stoechiométrie dans les autres composés minéraux.

CHAPITRE IX. - Sulfures non-stoechiométriques...

CHAPITRE X.- Hydrures non-stoechiométriques....

Hydrures salins

Hydrures des lanthanides et des actinides (Lanthanides...Actinides..)

Hydrures des éléments de transition

Hydrures de palladium

Étude des diagrammes de phase (Système palladium-hydrogène, Système zirconium-hydrogène , Système uranium-hydrogène)

CHAPITRE XI.- Carbures, nitrures et borures non-stoechiométriques....

Domaines d'homogénéité des carbures

Distribution des lacunes dans la structure des carbures

Non-stoechiométrie dans les nitrures

Non-stoechiométrie dans les borures

CHAPITRE XII. — Non-stoechiométrie dans les composés intermétalliques.....

La liaison métallique et la non-stoechiométrie des composés intermétalliques.....

Apparition dans les composés intermétalliques de divers aspects du phénomène de non-stoechiométrie : les microphases

QUATRIÈME PARTIE. Quelques aspects inhabituels du phénomène de non-stoechiométrie.

CHAPITRE XIII.- Les complexes d'inclusion.....

Molécules dans une cavité isolée....

Molécules insérées dans un tunnel

Molécules insérées entre plans parallèles

Complexes avec les métaux alcalins Complexes avec les halogènes

TABLE DES MATIÈRES

Complexes avec les acides	188
Complexes moléculaires	190
Insertion dans un réseau tridimensionnel	190
Remarque	194
CHAPITRE XIV. — <i>Non-stœchiométrie en milieu très désorganisé</i>	195
Étendue du domaine de non-stœchiométrie	195
Structure de la zircone amorphe non-stœchiométrique	196
CHAPITRE XV. — <i>Non-stœchiométrie bidimensionnelle</i>	200
Isotherme d'adsorption	200
Structure de la couche d'adsorption	201
Stœchiométrie et non-stœchiométrie de la couche adsorbée	202
Faces (100) et (111)	202
Face (110)	202
CHAPITRE XVI. — <i>Non-stœchiométrie et frittage des solides ioniques</i> , par P. J. L. REIJNEN	202
Introduction	204
Théorie	205
Origine des gradients de composition dans les solides frittés	205
Flux de lacunes émis par un pore sphérique dans un cristal métallique	207
Flux de lacunes émis par un pore dans un solide ionique MO	208
Expériences et résultats	212
Discussion	215
Bibliographie	221
Index alphabétique des matières	225

Complexes avec les acides..
Complexes moléculaires
Insertion dans un réseau tridimensionnel
Remarque

CHAPITRE XIV. - Non-stoechiométrie en milieu très désorganisé....
Étendue du domaine de non-stœchiométrie
Structure de la zircone amorphe non-stoechiométrique

CHAPITRE XV. - Non-stoechiométrie bidimensionnelle..
Isotherme d'adsorption....
Structure de la couche d'adsorption
Stoechiométrie et non-stoechiométrie de la couche adsorbée
Faces (100) et (111)
Face (110)

CHAPITRE XVI. - Non-stoechiométrie et frittage des solides ioniques, par
P. J. L. REIJNEN
Introduction..
Théorie
Origine des gradients de composition dans les solides frittés
Flux de lacunes émis par un pore sphérique dans un cristal métallique Flux de lacunes émis par
un pore dans un solide ionique MO Expériences et résultats
Discussion.
Bibliographie
Index alphabétique des matières