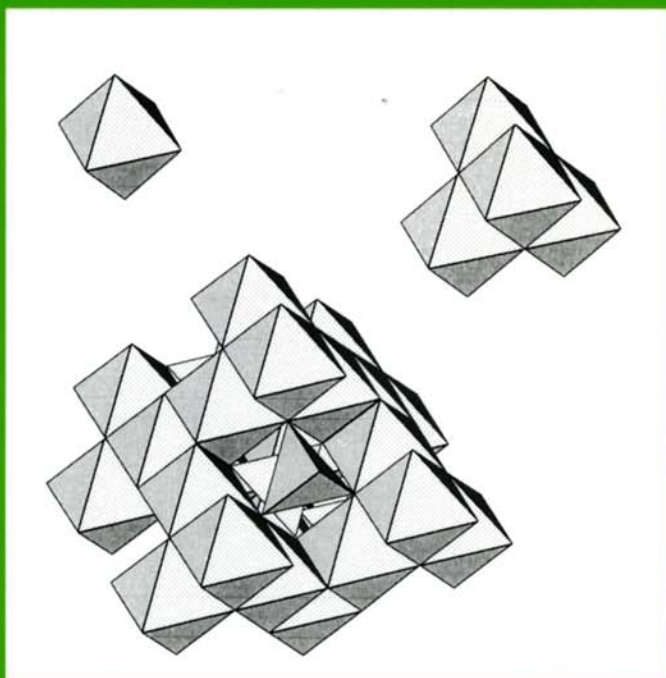


Jean-Pierre Jolivet

De la solution à l'oxyde

*Condensation des cations
en solution aqueuse*

Chimie de surface des oxydes



S A V O I R S A C T U E L S

InterÉditions / CNRS Éditions

De la solution
à l'oxyde

Jean-Pierre Jolivet

Université Pierre et Marie Curie, Paris

Avec le concours de

Marc Henry

Université de Strasbourg

et de

Jacques Livage

Université Pierre et Marie Curie, Paris

De la solution à l'oxyde

*Condensation des cations en solution aqueuse
Chimie de surface des oxydes*

S A V O I R S A C T U E L S

InterÉditions / CNRS Éditions

© 1994, **InterÉditions**, 7, rue de L'Estrapade, 75005 Paris
et
CNRS Éditions, 20/22, rue Saint-Amand, 75015 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.
Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle).

Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. (1) 43.26.95.35.

ISBN 2 7296 0526 6

ISBN 2 271 05252 1

Table des Matières

Avant-propos	XI
Introduction	1

PREMIERE PARTIE

CONDENSATION INORGANIQUE

1 L'eau et les cations en solution aqueuse	7
1.1 Propriétés de l'eau solvant	8
1.1.1 Structure électronique de la molécule d'eau	8
1.1.2 Structure de l'eau liquide	11
1.1.3 Hydratation des ions, structure des solutions	14
a) La première sphère d'hydratation	15
b) Les sphères externes de solvation	17
c) La structure des solutions	17
1.2 Propriétés acido-basiques des cations en solution aqueuse ..	19
1.3 Modélisation du comportement acido-basique des cations ..	22
1.4 Mécanisme et cinétique des réactions d'hydroxylation des cations en solution	26
1.5 L'eau dans les conditions hydrothermales	29
1.6 Références	31

2 Condensation et précipitation en solution aqueuse	34
2.1 Mécanisme des réactions de condensation	36
a) Initiation	36
b) Propagation	36
c) Terminaison	42
2.2 Modélisation de la condensation des cations en solution	45
2.3 Cinétique de formation du solide : nucléation, croissance, vieillissement	48
2.3.1 Les étapes de formation du solide	49
2.3.2 Nucléation	52
2.3.3 Croissance	55
a) Croissance limitée par la diffusion	55
b) Croissance limitée par une réaction de surface	56
2.3.4 Vieillissement	58
a) Augmentation de la taille des particules	58
b) Changement de type cristallin	60
c) Changement morphologique	62
2.4 Références	65
3 Olation : polycations, phases solides	68
3.1 Généralités sur la réaction d'olation	68
3.1.1 Mécanisme	68
3.1.2 Structure	71
3.1.3 Croissance	71
3.2 Condensation d'éléments trivalents	74
3.2.1 Espèces oligomères : polycations	76
3.2.2 Grands polycations	80
3.2.3 Phases solides : hydroxydes et oxyhydroxydes	84
a) Neutralisation	85
b) Thermohydrolyse	91
3.3 Condensation d'éléments divalents	94
3.3.1 Polycations	94
3.3.2 Phases solides	95
3.4 Condensation d'éléments tétravalents	97
3.4.1 Polycations	97

3.4.2 Phases solides	99
3.5 Systèmes à valence mixte	103
3.6 Références	108
4 Oxolation : polyanions, phases solides	112
4.1 Généralités sur la réaction d'oxolation	113
4.2 Eléments du bloc p à coordinence maximum atteinte dans le monomère	116
4.2.1 Si(IV) : silicates	116
4.2.2 Sb(V) : antimonates	125
4.2.3 B(III) : borates	130
4.3 Eléments de transition dont la condensation entraîne l'extension de la coordinence	134
4.3.1 V(V) : vanadates	137
a) Polyanions	138
b) Phase solide	142
c) Autres polyanions vanadiques	145
4.3.2 Mo(VI) : molybdates, W(VI) : tungstates	150
a) Polyanions molybdiques	151
b) Polyanions tungstiques	152
c) Phases solides : hydrates et oxydes tungstiques et molybdiques	158
4.4 Références	164
5 Complexation et condensation	168
5.1 Généralités sur la complexation des cations	170
5.2 Sels basiques du zirconium (IV)	173
5.3 Complexation par l'anion phosphate	178
5.3.1 Zirconium	179
5.3.2 Antimonate	181
5.3.3 Tungstates	182
5.4 Orientation du type structural de l'oxyde	191
5.4.1 Oxyhydroxydes de fer III	191
5.4.2 Oxydes de titane	193
5.5 Contrôle de la morphologie et de la monodispersité de particules d'oxyde	195

5.5.1 Oxyde de chrome	195
5.5.2 Oxyde de fer	197
5.5.3 Oxyde de zinc	202
5.6 Synthèse d'oxydes polymétalliques	203
5.6.1 Ferrites de structure spinelle AB_2O_4	204
5.6.2 Ferrites hexagonaux $BaFe_{12}O_{19}$	207
5.6.3 Oxydes de structure pérovskite ABO_3	209
5.6.4 Cuprates supraconducteurs	211
5.7 Références	214
Annexe Le modèle des charges partielles. Application à la chimie aqueuse	219
A.1 Liaison ionocovalente, charges partielles et électronégativité	220
A.1.1 Liaison ionocovalente et charges partielles	220
A.1.2 L'électronégativité	222
A.2 Modèle des charges partielles	226
A.2.1 Variation de l'électronégativité avec la charge	227
A.2.2 Principe d'égalisation des électronégativités	227
A.2.3 Evaluation de l'électronégativité moyenne	228
A.2.4 Approximations du modèle	229
A.2.5 Principes d'utilisation du modèle	231
A.3 Application du modèle à l'étude des propriétés acido-basiques des cations	233
A.3.1 Relation électronégativité-pH	233
A.3.2 Hydrolyse des cations	235
A.3.3 Propriétés acido-basiques des éléments en solution aqueuse	236
a) Comportement acide	236
b) Comportement basique	237
A.4 Application du modèle à l'étude de la condensation des cations en solution	238
A.5 Application du modèle à l'étude de la complexation des cations en solution	240
A.6 Références	248

DEUXIEME PARTIE

CHIMIE DE SURFACE DES OXYDES

6 L'interface oxyde-solution	255
6.1 Origine de la charge électrique de surface	256
6.2 Solvation et structure de l'interface	259
6.2.1 Solvation des particules	259
6.2.2 Interactions surface-électrolytes	260
6.3 Effet de la force ionique et détermination du point de charge nulle	263
6.4 Composantes de la contre-charge de la surface	266
6.5 Références	268
7 Modélisations de l'interface oxyde-solution	269
7.1 Acidité de surface	269
7.1.1 Constantes intrinsèques d'acidité de surface : modèle de complexation multisite (MUSIC)	271
7.1.2 Evaluation du PCN	279
7.1.3 Point de charge nulle ou point isoélectrique ?	281
7.2 Relations charge-potentiel de surface	283
7.2.1 Partie interne de la double couche	283
7.2.2 Partie diffuse de la double couche	285
7.2.3 Capacités interfaciales	288
7.3 Modèles de l'interface oxyde-solution	290
7.3.1 Modèle de base (deux couches)	291
7.3.2 Modèle de complexation sur sites (triple couche)	292
7.3.3 Application des données du modèle de complexation multisite (MUSIC)	300
7.3.4 Autres modèles de l'interface oxyde-solution	303
a) Modèles de gel	303
b) Modèle à PCN variable	303
7.4 Références	307
8 Stabilité des dispersions colloïdales	309
8.1 Stabilité cinétique des dispersions. Contrôle de l'agrégation des particules	310

8.1.1	Forces électrostatiques	310
a)	Etude statique des interactions	311
b)	Aspect dynamique de l'interaction	315
8.1.2	Forces de Van der Waals	318
8.1.3	Energie potentielle totale de l'interaction	319
8.1.4	Cinétique de floculation	323
8.1.5	Caractérisation de l'interface oxyde-solution par les cinétiques de floculation	327
8.2	Stabilité thermodynamique des dispersions. Contrôle de la taille des particules	330
8.2.1	Energie (tension) de surface et énergie interfaciale	332
8.2.2	Abaissement de l'énergie interfaciale par adsorption ..	334
8.2.3	Contrôle de la taille de particules d'oxyde	337
8.3	Références	340
9	Réactions à l'interface, adsorption	343
9.1	Adsorption des cations métalliques	344
9.1.1	Interaction électrostatique, complexes à sphère externe	344
9.1.2	Chimisorption, complexes à sphère interne	346
a)	Considérations structurales	348
b)	Mobilité électrophorétique	351
c)	Isothermes d'adsorption	354
d)	Modélisations	355
9.1.3	Adsorption de cations et transferts à l'interface	356
9.2	Adsorption d'anions	364
9.3	Adsorption de polymères	373
9.3.1	Macromolécules non ioniques	373
9.3.2	Polymères chargés	375
9.3.3	Greffage de polymères	376
9.4	Références	380
Index	385

Avant-propos

Ce livre s'adresse aux futurs ingénieurs et chercheurs intéressés par la précipitation des oxydes et par leur physico-chimie de surface. Les oxydes tiennent en effet une large place parmi les matériaux finement divisés dont la science est aujourd'hui en plein essor.

L'ouvrage a deux principaux objectifs :

- dégager une logique dans la formation des solides à partir de solutions ;
- présenter les bases de la physico-chimie de surface des oxydes, clé du comportement des suspensions de petites particules.

Bien que la littérature couvrant le sujet soit immense, les ouvrages centrés sur ces questions sont rares. La précipitation est en général traitée au moyen de la notion macroscopique de produit de solubilité. De ce point de vue, le comportement des cations en solution paraît très disparate. De plus, la physico-chimie des dispersions aqueuses d'oxydes, problème important tant sur le plan fondamental que pratique, est rarement intégrée dans le cursus universitaire.

J'ai écrit ce livre, à l'instigation de Jacques Livage, en utilisant comme trame les cours que je présente à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris. J'y ai inclus le modèle des charges partielles, élaboré par Marc Henry, fondé sur le principe d'égalisation des électronégativités établi par Sanderson. L'intérêt pédagogique du modèle réside avant tout dans sa simplicité. Son utilisation nécessite cependant, comme pour tout modèle, de bien en cerner les limites. La deuxième partie du livre rassemble des résultats acquis en collaboration avec Elisabeth Tronc. Je la remercie chaleureusement et je tiens à dire l'amitié et la très grande estime que j'ai

acquises à son égard tout au long de nos travaux. Je remercie aussi la participation des étudiants que nous avons dirigés ensemble : Philippe Belleville, Christophe Barbé, Philippe Prené, Colette Levraud, Martine Richart, Lionel Vayssières, Virginie Boulet, Corinne Chanéac.

Je remercie particulièrement Elisabeth Tronc, Clément Sanchez et François Ribot pour leurs encouragements et le temps qu'ils m'ont donné pour relire et critiquer le manuscrit. J'ai beaucoup apprécié les nombreuses discussions avec Roland Contant au sujet des polyanions tungstiques et phosphato-tungstiques et je l'assure de mon amitié.

Je remercie sincèrement les éditeurs et les collègues français et étrangers qui m'ont autorisé à reproduire leurs documents et fourni les clichés photographiques, en particulier M. Figlarz (Amiens), E. Matijevic (Potsdam), C.J. Brinker (Albuquerque), T. Sugimoto (Sendai), C.J. Serna (Madrid).

Je veux aussi remercier Arlette, mon épouse, pour la patience dont elle a fait preuve pendant tant de soirées et de week-ends consacrés à préparer cet ouvrage et pour le soutien qu'elle m'a apporté durant ces dernières années.

Je tiens à saluer Jean Lefebvre, la mémoire de Gaston Charlot et celle de Pierre Souchay. Leurs enseignements, qui m'ont initié à cette science des solutions, ont sûrement été à l'origine de mon intérêt pour les phénomènes présentés dans ce livre.

J.-P. Jolivet
Paris, juillet 1994

Introduction

Les oxydes métalliques suscitent depuis longtemps un intérêt technologique et industriel justifié par leurs propriétés diverses (optiques, électriques, magnétiques...) associées à leurs caractéristiques générales telles la dureté mécanique, la stabilité thermique et l'inertie chimique. La silice (SiO_2) est l'un des matériaux les plus couramment utilisés aujourd'hui dans une multitude de domaines en raison de ses propriétés optiques, de ses qualités d'isolant électrique et thermique, de sa dureté et de sa résistance chimique. Les oxydes de fer ferrimagnétiques (ferrite spinelle $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$...) sont des matériaux de choix pour le stockage et la transmission d'informations. Certains oxydes possédant une mobilité électronique très variable sont utilisés comme semi-conducteurs (V_2O_5) ou comme supraconducteurs ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). D'autres matériaux à mobilité ionique élevée trouveront sans doute un avenir prometteur comme électrolytes solides et cathodes de batteries. Les oxydes de structure pérovskite (BaTiO_3 , PbZrTiO_3 ...) à propriétés ferroélectriques ou diélectriques sont largement exploités pour la réalisation de composants électroniques miniaturisés.

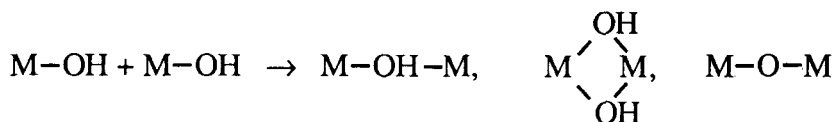
Un intérêt croissant est également porté depuis quelques dizaines d'années aux « nanomatériaux » en raison de leurs propriétés spécifiquement liées à la taille nanométrique des particules. Des propriétés optiques et électriques spéciales sont dues au phénomène de confinement quantique. Le grand rapport surface/volume rend leur utilisation intéressante en catalyse. La bonne réactivité au frittage des poudres fines est exploitée dans la fabrication de matériaux céramiques et de composites. La dispersion de petites particules dans des solvants variés permet la

réalisation de couches minces pour le traitement antireflets et l'amélioration des performances optiques de miroirs.

Des micro- ou des nanoparticules d'oxyde sont obtenues par différentes techniques. Celles-ci consistent soit à diviser un solide massif par érosion mécanique (broyage), électrique ou thermique (ablation laser), soit à condenser des ions ou des molécules. Des composés en phase gazeuse sont déposés et condensés sur différents substrats par la technique de CVD (Chemical Vapor Deposition). En solution, la précipitation et la copréci- pitation d'ions sont depuis longtemps largement utilisées dans la plupart des techniques industrielles de fabrication de poudres fines pour la préparation de céramiques ou de supports de catalyseurs. Le procédé Bayer d'élaboration de l'alumine est basé sur la précipitation de la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ à partir de solutions d'aluminate. Les pigments d'oxyde de titane TiO_2 sont synthétisés par hydrolyse contrôlée de solutions de TiCl_4 . La zircone ZrO_2 est précipitée à partir de solutions d'oxychlorure ZrOCl_2 . La précipitation à partir de solutions intervient aussi dans les voies de synthèse hydrothermale. Elle concerne également des phénomènes géo- chimiques et même parfois certains processus biologiques tels que la calcification et la formation de calculs.

La chimie des solutions offre des possibilités considérables de « manipulation chimique » pour réaliser des combinaisons variées permettant la synthèse de solides de structure, composition, morphologie très différen- tes. C'est aussi une chimie « douce », effectuée le plus souvent à température ambiante ou vers 200 à 300 °C dans les conditions hydro- thermales usuelles, qui permet d'obtenir des phases métastables. Le contrôle de la texture du solide (porosité, surface spécifique) est aussi beaucoup plus facile que dans les synthèses classiques de chimie du solide réalisées à de hautes températures.

Le contrôle de la méthode nécessite cependant de bien comprendre le processus de formation des particules de taille colloïdale, c'est-à-dire de savoir comment se produit le passage des ions en solution au solide. Le phénomène est complexe, tant sur le plan chimique que structural, car il recouvre un ensemble de réactions chimiques et les conditions expérimentales (concentration, acidité, température, nature des anions...) influencent fortement les caractéristiques structurales, morphologiques et dimension- nelles de la phase solide. La précipitation résulte d'un processus de polycondensation inorganique, qui fait intervenir l'hydrolyse d'ions mé- talliques en solution et la condensation des complexes hydroxylés :



Les différentes étapes constituent un ensemble compliqué et le comportement des éléments paraît très disparate, comme le montrent les exemples suivants.

- Le vanadium pentavalent forme en solution des polyanions de différents degrés de condensation où la coordinence du vanadium varie de 4 à 6. Dans certaines conditions d'acidité, l'oxyde précipite sous forme de rubans enchevêtrés. Le phosphore (V), par contre, reste en solution à l'état monomère sous forme d'anions phosphates.
- L'aluminium forme l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ alors qu'avec le fer, la phase $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est instable. Elle se déshydrate spontanément et cristallise en hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou en gœthite $\alpha\text{-FeOOH}$. La variété isostructurale $\alpha\text{-AlOOH}$ (diaspore) n'est formée que dans des conditions hydrothermales.
- Le chrome (VI) et le tungstène (VI) ont des comportements très différents l'un de l'autre. L'ion chromate $[\text{CrO}_4]^{2-}$ forme en solution le dimère $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ quel que soit le taux d'acidification et ne précipite pas de phase solide. Le tungstate $[\text{WO}_4]^{2-}$, au contraire, donne par acidification une série de polyanions de degré de condensation variable où le tungstène est hexacoordiné. Il peut aussi, à la différence du chrome (VI) et du molybdène (VI), former l'oxyde WO_3 par précipitation.

Les réactions d'hydrolyse, de condensation et de complexation des cations en solution aqueuse sont les phénomènes impliqués dans la formation du solide par précipitation. Leur étude fait l'objet de la première partie de ce livre. L'analyse du comportement des éléments permet de dégager des filiations structurales entre les espèces en solution et le solide, et d'interpréter les transformations morphologiques ou structurales ayant lieu au cours de l'évolution de suspensions.

Un aspect très important de la physico-chimie des particules d'oxydes métalliques, traité dans la seconde partie de cet ouvrage, concerne la description de l'interface oxyde-solution et de ses particularités réactionnelles. Le rapport surface/volume très élevé des particules de taille submicronique confère au solide une surface spécifique pouvant atteindre quelques dizaines à plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Le comportement des particules dans les dispersions est par conséquent très largement dominé par les caractéristiques de leur surface.

- La formation de sols, de gels, d'agrégats ou de floculats dépend des forces répulsives ou attractives qui s'exercent entre les surfaces.
- La croissance des particules est régie par des forces qui s'exercent sur leur surface.
- L'adsorption ou le greffage dépendent des interactions entre la surface et les ions ou les molécules dans la solution.

Ces diverses forces sont directement liées aux conditions physico-chimiques du milieu de dispersion et il est donc possible de contrôler ces différents phénomènes par l'ajustement de la concentration de diverses espèces en solution. Des propriétés originales du solide sont aussi dues à la petite taille des particules, donc à la grande étendue de l'interface oxyde-solution. Il s'agit par exemple des réactions à la surface qui entraînent une réponse du cœur des particules, telle que des transferts d'ions ou d'électrons à travers l'interface.

Première partie

CONDENSATION INORGANIQUE

CHAPITRE 1

L'eau et les cations en solution aqueuse

L'eau est le liquide le plus couramment utilisé comme milieu de dispersion en chimie inorganique du fait de son exceptionnel pouvoir de dissolution des sels minéraux. A cause de son innocuité, de sa stabilité chimique et de son état liquide dans un large domaine de température, l'eau est le solvant par excellence des cations métalliques et elle constitue le milieu réactionnel le plus commode, aussi bien au laboratoire qu'à l'échelle industrielle. L'aptitude de l'eau à dissoudre des solides ioniques et ionocovalents provient de deux caractéristiques principales : la forte *polarité* de la molécule ($\mu = 1,84$ Debye) et la *constante diélectrique* élevée du liquide ($\epsilon = 78,5$).

La polarité de la molécule d'eau lui confère un bon pouvoir solvatant, c'est-à-dire la capacité de se fixer sur les ions à cause des interactions dipolaires électriques. L'eau est aussi un liquide ionisant, c'est-à-dire apte à polariser une liaison plus ou moins covalente à cause de son caractère de base de Lewis (donneur d'électrons). Le phénomène de solvolyse permet ainsi l'ionisation de la molécule HCl par exemple.

La constante diélectrique élevée rend le liquide dissociant parce que l'abaissement des forces électrostatiques entre les cations et les anions solvatés permet facilement leur dispersion dans l'eau (la force attractive F entre des charges q et q' à la distance r est donnée par la loi de Coulomb $F = qq'/\epsilon r^2$). Ces deux caractéristiques sont assez rarement réunies dans les liquides usuels. Par exemple, le moment dipolaire de la molécule d'éthanol ($\mu = 1,69$ Debye) est du même ordre de grandeur que celui de l'eau mais la constante diélectrique est plus faible ($\epsilon = 24,3$). L'alcool, de

- Croissance, 49, 55.
- Cuivre
 cuprates, 211.
 hydroxyde, oxyde, 96.
 polycations, 95.
- Debye-Hückel, longueur de, 287.
- Déshydratation, 43, 258.
- Diagramme
 charge-électronégativité, 27, 47.
 charge-pH, 21, 45.
 électronégativité-pH, 172, 174, 194, 246.
- Diaspore, voir $\text{AlOOH } \alpha$.
- Dissolution-cristallisation, 59, 88, 100, 105, 129.
- Double couche électrique, 261, 283.
- Dureté, 223, 227, 231.
- Ecrantage, 263, 338.
- Electronégativité, 222.
- Energie de surface, 52, 55, 61, 331.
- Esin-Markov, coefficient, 266.
- Etain
 oxyde, 60, 101, 129, 280.
 stannate, 48, 101, 112, 128.
- Fer
 $\text{FeOOH } \alpha$, 88, 90, 106, 192, 200, 209, 258, 276, 280, 300, 348, 364, 372.
 $\text{FeOOH } \beta$, 62, 91, 191, 199.
 $\text{FeOOH } \gamma$, 90, 193, 206, 258, 280.
 Fe_2O_3 α , 62, 88, 90, 127, 259, 280, 326, 327, 349.
 Fe_2O_3 γ , 104, 106, 205, 259, 322, 356, 367, 376.
 Fe_3O_4 , 60, 104, 204, 337, 356, 372, 376.
 gel ferrique, 87, 99, 104, 349, 359.
 hydroxydes 52, 44, 75, 87.
 labilité de l'eau coordonnée, 25.
 polycations, 79, 83.
- Ferrites
 hexaferrite de baryum, 207.
 hexagonaux, 207.
 spinelle, 204.
- Floculation, 324, 327, 395.
- Freundlich, isotherme, 354.
- Fuchs, intégrale, 324, 331.
- Gibbs, équation d'adsorption, 336, 337.
- Gibbs-Kelvin, équation, 53, 59.
- Gibbsite, voir $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Gaëthite, voir $\text{FeOOH } \alpha$.
- Grahame, relation, 287.
- Hamaker, constante, 318.
- Helmoltz, plans, 261, 283, 290, 292.
- Hexaferrite de baryum, 207.
- H_3O_2^- , ligand, 39, 69, 77, 85, 346.
- Hydratation
 de surface, 256, 259, 323, 327.
 des ions, 14, 248.
- Hydrothermales, conditions, 29.
- Intrinsèques, constantes, 271.
- Isothermes d'adsorption, 354.
- Langmuir, isotherme, 354.
- Lépidocrocite, voir $\text{FeOOH } \gamma$.
- Liaison hydrogène, 11, 13, 27, 69, 85, 92, 144, 193, 259, 262, 332, 373.
- Liaison π , 24, 130, 135, 156, 164, 178, 231.
- Maghémite, voir Fe_2O_3 γ .
- Magnétite, voir Fe_3O_4 .
- Maxwell-Boltzmann, équation, 270.
- Modèle
 charges partielles, 219.
 complexation multisite (MUSIC), 271.
 DLVO, 310, 319.
 double couche, 291.
 PCN variable, 303.
 triple couche, 292.
- Mobilité électrophorétique, 351.
- Molybdène
 hydrates, 159, 161.
 molybdates, 134, 150.
 oxydes, 161.
- Mûrissement d'Ostwald, 51, 59, 100, 330, 339.
- Nernst, équation, 284, 305, 314.
- Nickel
 ferrite, 205, 372.
 hydroxyde, 96.
 polycation, 94.
- Nucléation, 49, 52.
 hétérogène, 55, 56, 200, 354.
 homogène, 49, 52.
- Olation, mécanisme, 39, 68.
- Ostwald, mûrissement, 51, 58, 100, 330, 339.
- Oxolation, mécanisme, 39, 113.
- Oxonium, ion, 13.

- Palladium, oxyde, 96.
 Peptisation, 323, 325.
 Perovskite
 oxydes, 210.
 structure, 210.
 synthèse, 211.
 Phosphate, 40.
 complexation, 178, 368.
 de zirconium, 180.
 Phosphato
 antimonates, 182.
 tungstates, 183.
 Platine, oxyde, 96.
 Poisson-Boltzmann, équation, 286.
 Point de charge nulle, 257, 263, 279, 300.
 Point de tension superficielle nulle, 336.
 Point isoélectrique, 281, 300, 305.
 Polymères
 adsorption, 373.
 greffage, 376.
 Potentiel
 de surface, 283.
 électrochimique, 270.
 électrocinétique, 261, 328.
 Proton solvaté, 13.
 Régulation de charge de surface, 312.
 Relaxation
 de la double couche, 312, 316.
 superparamagnétique, 367.
 Rutile, voir Titane, oxyde.
 Ségrégation, 205, 207.
 Sel, effet de, 262.
 Séquence de floculation, 328.
 Shulze et Hardy, règle, 321, 329.
 Silicates, 113, 116, 123.
 Silice, 48, 60, 118, 120, 259, 262, 280, 345, 379.
 Solvatation, 8.
 de surface, 256, 259, 323, 327.
 des cations, 15, 18.
 Sphère
 de coordination, 15, 23.
 externe, complexes, 344.
 interne, complexes, 346.
 Spinelle, structure, 104, 107, 204, 356, 367
 Stabilité
 cinétique, 310.
 des dispersions, 309.
 rapport, 324, 325.
 thermodynamique, 310, 330.
 Stern, couche, 261, 289, 292, 311, 317, 329.
 Stockes-Einstein, relation, 325.
 Stranski, règle, 61.
 Structurant, ions, 18, 262, 327.
 Substitution nucléophile, 37, 69, 113.
 Surface
 acidité, 256.
 équation d'état, 283, 291.
 Surfactant, 330, 335, 375.
 Template, effet, 125, 147, 149, 187, 200.
 Ténorite, voir Cuivre, oxyde.
 Tensioactifs, 330, 335, 375.
 Tension de surface, 52, 55, 61, 331, 334.
 Thermohydrolyse, 28, 65, 74, 91, 169, 200.
 Titane
 oxyde, 44, 61, 69, 193, 211, 280, 295, 299, 372, 376, 379.
 polycations, 98.
 titanates, 209.
 Tungstène
 acide tungstique, 159.
 oxydes, hydrates, 159, 280, 372.
 phosphatotungstates, 182.
 tungstates, 134, 152, 187.
 Valence formelle de liaison, 272.
 Van der Waals, forces, 318, 332.
 Vanadium
 acide vanadique, 142.
 cation vanadique, 24.
 cation vanadyle, 25.
 oxyde, 142.
 vanadates, 115, 134, 137, 145.
 Vieillessement, 51, 58, 105.
 Zéolithes, 125.
 Zinc, oxyde, 202, 280, 232.
 Zircon, voir Zirconium, oxyde.
 Zirconium
 hydroxyde, 44, 102.
 oxyde, 44, 102, 175, 280.
 oxyhydroxyde, 44, 102.
 phosphate, 179.
 polycation, 98.
 sels basiques, 173.