

4

Chimie macromoléculaire

I



HERMANN

Table



Avant-propos

PREMIÈRE PARTIE

Introduction

1. Notion de macromolécule	9
2. Liaisons intramoléculaires et interactions macromoléculaires	15
2.I. Liaisons covalentes	15
2.II. Liaisons semipolaires ou de coordinence	17
2.III. Interactions ioniques	19
2.IV. Caractère mixte des liaisons covalentes	20
2.V. Mésonérie	20
2.VI. Interactions hydrogène ou ponts hydrogène	21
2.VII. Interactions de Van der Waals	22
2.VIII. Rôle des interactions dans les composés macromoléculaires	23
3. Différents types de macromolécules	24
3.I. Macromolécules linéaires, monodimensionnelles ou caténiformes	24
3.II. Macromolécules lamellaires ou bidimensionnelles	27
3.III. Macromolécules tridimensionnelles	29
4. Stéréorégularité des chaînes macromoléculaires: Polymères tactiques	30
5. Remarque sur la nomenclature des polymères	38

DEUXIÈME PARTIE

Synthèse des composés macromoléculaires

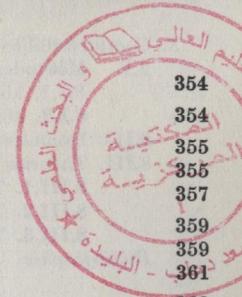
CHAPITRE I. Introduction — Classification des réactions de synthèse	43
1. Réactions de polycondensation	44
2. Réactions de polymérisation en chaîne	45
2.I. Les polymérisations radicalaires	45
2.II. Les polymérisations ioniques ou polaires	46
<i>Bibliographie</i>	49
CHAPITRE II. Réactions de polycondensation	50
1. Fonctionnalité. Réactivité des groupements fonctionnels	50
2. Polycondensation des monomères bifonctionnels	53
2.I. Réactions de cyclisation	53
2.II. Cinétique de la polycondensation des molécules bifonctionnelles en proportions stoechiométriques	54

2.II.1. Vitesse de polycondensation	55
2.II.2. Distribution des masses moléculaires	58
2.III. Cinétique de la polycondensation de molécules bifonctionnelles en proportion non stoechiométrique	60
3. Polycondensation des monomères polyfonctionnels. Gélification	61
3.I. Théories de la gélification	62
3.II. Distribution des masses moléculaires	78
<i>Bibliographie</i>	79
CHAPITRE III. Réactions de polymérisation	80
1. Polymérisation par radicaux libres	82
1.I. Schéma général de la réaction de polymérisation radicalaire	82
1.II. Réactions d'amorçage	86
1.II.1. Amorçage par des composés générateurs de radicaux libres	87
1.II.2. Amorçage thermique de la polymérisation radicalaire	93
1.II.3. Amorçage photochimique ou radiochimique	94
1.III. Réactions de propagation	98
1.IV. Réactions de terminaison	101
1.IV.1. Réactions de terminaison bimoléculaires	101
1.IV.2. Réactions de terminaison monomoléculaires. Effet de gel	103
1.V. Réactions de transfert de chaîne. Réactions de ramification	104
1.V.1. Transfert à l'amorceur	104
1.V.2. Transfert au monomère	106
1.V.3. Transfert au solvant	106
1.V.4. Transfert au polymère	108
1.VI. Réactions d'inhibition	110
1.VII. Etude de la cinétique de la polymérisation radicalaire en phase homogène	114
1.VII.1. Détermination des constantes de vitesse individuelles absolues	115
1.VII.2. Distribution des masses moléculaires	117
1.VII.3. Influence de la température sur la vitesse et sur la masse moléculaire. Thermodynamique de la polymérisation	120
1.VIII. Polymérisation en phases hétérogènes	125
1.VIII.1. Polymérisation en phase vapeur	125
1.VIII.2. Polymérisation en phase liquide avec précipitation du polymère	126
1.VIII.3. Polymérisation proliférante. Formation de "popcorn"	127
1.VIII.4. Polymérisation en émulsion	128
1.VIII.5. Polymérisation en suspension	134
<i>Bibliographie</i>	135
2. Polymérisations ioniques ou polaires par ouverture des doubles liaisons carbone-carbone	136
2.I. Polymérisation anionique des monomères éthyléniques	140
2.I.1. Réactions d'amorçage	141
2.I.2. Réactions de croissance	146
2.I.3. Réactions de terminaison et de transfert	147
2.I.4. Cinétique des réactions de polymérisation anioniques	150
2.I.5. Influence de la nature des centres actifs et des monomères sur la réactivité en polymérisation anionique	160
2.I.6. Réactions d'équilibre entre le monomère et le polymère	162
2.II. Polymérisation cationique des monomères éthyléniques	163
2.II.1. Réactions d'amorçage	164
2.II.2. Réactions de propagation	167
2.II.3. Réactions de terminaison ou de transfert	169
2.II.4. Influence de la nature des monomères sur la réactivité en polymérisation cationique	176
2.II.5. Cinétique de la polymérisation cationique	177
2.III. Polymérisation par les complexes des métaux de transition	185

2.III.1. Caractéristiques générales de la polymérisation par les catalyseurs de Ziegler-Natta	186
2.III.2. Structure des catalyseurs	187
2.III.3. Mécanisme général de la polymérisation par les catalyseurs complexes (amorçage et propagation)	189
2.III.4. Etude cinétique de la polymérisation	195
2.III.5. Réactions de terminaison et de transfert. Nombre de centres actifs	195
2.III.6. Influence de la nature des amorceurs sur la stéréospécificité	198
6.1. Polymérisation stéréospécifique des α oléfines	198
6.2. Polymérisation stéréospécifique des diènes conjugués	201
2.IV. Polymérisation par des oxydes métalliques déposés sur alumine ou sur silice	202
<i>Bibliographie</i>	205
3. Polymérisations ioniques ou polaires par ouverture des hétérocycles ou de la double liaison carbone-oxygène	207
3.I. Polymérisation anionique	210
3.I.1. Polymérisation anionique des époxydes et des épisulfures	211
3.I.2. Polymérisation anionique des aldéhydes	216
3.I.3. Polymérisation anionique des lactones	217
3.I.4. Polymérisation anionique des lactames	217
3.I.5. Polymérisation des <i>N</i> -carboxyanhydrides ou anhydrides de Leuchs	219
3.I.6. Polymérisation anionique des organocyclosiloxanes	222
3.II. Polymérisation cationique des composés hétérocycliques	224
3.II.1. Polymérisation des époxydes	224
3.II.2. Polymérisation des aldéhydes	226
3.II.3. Polymérisation des oxacyclobutanes	226
3.II.4. Polymérisation du tétrahydrofuranne	228
3.II.5. Polymérisation du trioxanne	228
3.II.6. Polymérisation des lactones	229
3.II.7. Polymérisation des imines	229
3.III. Polymérisation stéréospécifique des éthers cycliques et des aldéhydes par les acides de Lewis faibles et les dérivés organométalliques	230
<i>Bibliographie</i>	233
4. Polymérisations particulières	234
4.I. Polymérisations à l'état solide	235
4.II. Polymérisation par combinaison des centres actifs	237
4.III. Polymérisation radicalaires avec transfert d'hydrogène	239
4.IV. Polymérisation oxydatives	239
4.V. Polymérisation par réaction de Diels Alder	241
<i>Bibliographie</i>	242
CHAPITRE IV. Réactions de copolymérisation	243
1. Copolymères statistiques	245
1.I. Composition des copolymères et rapports de réactivité	245
1.I.1. Equation donnant la composition d'un copolymère statistique	245
1.I.2. Détermination expérimentale des rapports de réactivité	249
1.I.3. Effet du motif monomère adjacent au centre actif	250
1.I.4. Evolution de la composition du copolymère en fonction du temps	251
1.II. Copolymérisation radicalaire	253
1.II.1. Influence de la résonance et de la polarité	253
1.II.2. Influences stériques	260
1.II.3. Influences des conditions de polymérisation	261
1.II.4. Vitesses de copolymérisation et masses moléculaires des copolymères	263
1.II.5. Copolymérisation semi-vinylque	264
1.III. Copolymérisation ionique	266
1.III.1. Généralités. Validité de l'équation de composition	266

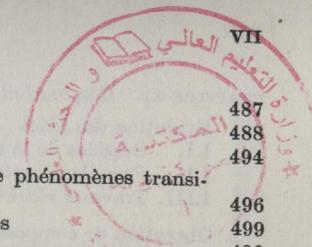
1.III.2. Copolymérisation anionique des monomères éthyléniques	269
1.III.3. Copolymérisation cationique	271
1.III.4. Copolymérisation ionique par les complexes des métaux de transition	275
1.III.5. Copolymérisation ionique par ouverture de cycles	279
<i>Bibliographie</i>	281
2. Copolymères séquencés et copolymères greffés	282
2.I. Réactions de condensation entre plusieurs types de macromolécules	283
2.I.1. Réactions faisant intervenir des polycondensats	284
2.I.2. Greffage par couplage anionique	285
2.I.3. Combinaison de séquences formées par dégradation	285
2.II. Fixation d'un nouveau monomère sur un polymère déjà formé	286
2.II.1. Centres actifs créés par des réactions de transfert au polymère	286
2.II.2. Amorçage direct à partir d'une chaîne macromoléculaire	288
<i>Bibliographie</i>	299
TROISIÈME PARTIE	
Propriétés des polymères à l'état solide	
CHAPITRE I. Généralités sur les propriétés et la structure des polymères à l'état solide	305
1. Caractères généraux des propriétés physiques des composés macromoléculaires	305
2. Structure moléculaire des polymères solides	306
2.I. Structure amorphe	307
2.II. Structure cristalline	309
3. Morphologie des polymères solides partiellement cristallins	311
<i>Bibliographie</i>	319
CHAPITRE II. Propriétés mécaniques des polymères solides	320
1. Représentation phénoménologique	320
2. Origine moléculaire	324
CHAPITRE III. Haute élasticité caoutchoutique	325
1. Origine de la notion de haute élasticité	325
2. Analyse thermodynamique des phénomènes de la haute élasticité	328
2.I. Energétique des déformations d'un corps solide élastique quelconque	328
2.II. Nature entropique de l'élasticité caoutchoutique	329
3. Thermodynamique statistique de la haute élasticité caoutchoutique	332
3.I. Statistique d'une chaîne macromoléculaire libre	333
3.I.1. Écartement quadratique moyen	333
3.I.2. Distribution des distances entre extrémités de chaîne	335
3.I.3. Entropie d'une chaîne	337
3.I.4. Tension subie par une chaîne	337
3.II. Statistique d'un réseau macromoléculaire ponté gaussien	337
3.II.1. Modèle de réseau élastomère	337
3.II.2. Entropie de déformation d'un réseau	339
3.II.3. Énergie de déformation d'un réseau	341
3.II.4. Relations théoriques force-allongement	341
4. Vérification expérimentale de la théorie statistique classique	343
4.I. Élasticité en extension	343
4.II. Taux de pontage	347
4.III. Recherche des causes de divergence	349
5. Conclusions	351
<i>Bibliographie</i>	352

CHAPITRE IV. Théorie de la viscoélasticité linéaire	354
1. Comportement viscoélastique	354
2. Géométrie des déformations et des contraintes	355
2.I. Géométrie des déformations	355
2.II. Géométrie des contraintes	357
3. Comportements simples	359
3.I. Théorie classique de l'élasticité	359
3.II. Hydrodynamique des fluides visqueux	361
4. Viscoélasticité linéaire	363
4.I. Principe de superposition de Boltzmann	364
4.II. Fonctions de fluage et de relaxation	364
4.III. Modules et complaisances complexes	368
4.IV. Modèles analogiques	369
4.V. Module opérationnel	378
4.VI. Equivalence entre les diverses méthodes de représentation	381
4.VII. Nomenclature des grandeurs viscoélastiques	385
<i>Bibliographie</i>	387
CHAPITRE V. Rhéologie linéaire expérimentale des matériaux macromoléculaires	388
1. Détermination expérimentale des propriétés viscoélastiques linéaires	388
2. Limites de validité des méthodes de mesure des propriétés linéaires des substances macromoléculaires	389
3. Principes des méthodes d'essai	391
3.I. Géométries de déformation	391
3.II. Programmes d'application de la sollicitation	392
4. Essais de fluage et de relaxation	393
5. Essais dynamiques	400
5.I. Mesure directe des forces et déformations	401
5.II. Méthodes indirectes	403
5.II.1. Résonance	403
5.II.2. Décément	405
5.II.3. Propagation d'ondes en milieu viscoélastique	406
6. Fréquences des méthodes d'essai	410
<i>Bibliographie</i>	413
CHAPITRE VI. Propriétés viscoélastiques des polymères solides	414
1. Limites du domaine de comportement viscoélastique linéaire	414
2. Caractères généraux de la réponse viscoélastique en cisaillement	416
3. Variation thermique des propriétés viscoélastiques	420
3.I. Méthode des variables réduites	420
4. Variation thermique de a_{T/T_r} — Relation W.L.F.	424
5. Écarts à la méthode des variables réduites et à l'équation W.L.F.	426
6. Origine moléculaire des propriétés viscoélastiques	427
6.I. Forme du spectre et méthode des variables réduites	427
6.II. Equation W.L.F.	429
6.III. Autres théories moléculaires	430
7. Théories thermodynamiques de la viscoélasticité linéaire	431



8. Compressibilité hydrostatique	432
8.I. Méthodes expérimentales	432
8.I.1. Méthodes-dynamiques	432
8.I.2. Méthodes transitoires	434
8.II. Données expérimentales	436
8.III. Théories	438
8.III.1. Théorie dite du volume libre	438
8.III.2. Théories thermodynamiques	440
8.III.3. Théories moléculaires	440
<i>Bibliographie</i>	441
CHAPITRE VII. Phénomènes de transition vitreuse	443
1. Historique	443
1.I. Effet de la température sur les propriétés des polymères	443
1.II. Transition "du second ordre"	447
1.III. Nature cinétique de la transition vitreuse	447
2. Phénoménologie des propriétés de transition vitreuse	449
2.I. Transition vitreuse mécanique	449
2.II. Transition vitreuse dilatométrique	451
2.III. Interprétation théorique	453
2.IV. Autres phénomènes de transition vitreuse — Transition vitreuse généralisée	454
3. Thermodynamique des phénomènes viscoélastiques liés à la transition vitreuse	455
3.I. Variables internes	455
3.II. Représentation du comportement des corps viscoélastiques	456
3.II.1. Représentation généralisée des comportements retardés	456
3.II.2. Systèmes à une variable interne de structure	458
3.II.3. Systèmes à plusieurs variables de structure	461
3.III. Thermodynamique irréversible du comportement viscoélastique	462
<i>Bibliographie</i>	463
CHAPITRE VIII. Généralités sur les propriétés électriques des matériaux macromoléculaires	466
CHAPITRE IX. Conductivité en courant continu des matériaux macromoléculaires	469
1. Introduction — Historique	470
2. Méthodes expérimentales d'étude	471
2.I. Impératifs liés aux caractères généraux des propriétés	471
2.II. Dispositifs électriques de mesure	472
2.II.1. Méthodes de pont	473
2.II.2. Méthodes à intensité imposée	473
2.II.3. Méthodes à tension imposée	474
2.II.4. Mesure de la vitesse de charge d'un condensateur	475
2.III. Constitution des cellules de mesure	476
2.III.1. Nature et obtention des éprouvettes	476
2.III.2. Disposition et nature des armatures	480
2.IV. Conditionnement de l'éprouvette	482
2.IV.1. Stabilisation de la température	482
2.IV.2. Fixation du taux d'hydratation	484
2.IV.3. Définition de l'atmosphère d'ambiance	485
3. Données expérimentales	485
3.I. Caractères liés aux propriétés générales des matériaux macromoléculaire	485

3.II. Phénomènes transitoires	487
3.II.1. Régimes transitoires de type ohmique	488
3.II.2. Régimes transitoires de type ionique	494
3.II.3. Interprétation et conséquences de l'existence de phénomènes transitoires	496
3.III. Influence de l'absorption de composés à petites molécules	499
3.III.1. Eau	499
3.III.2. Autres composés à petites molécules	504
3.III.3. Plastifiants	505
3.IV. Influence de la température	505
3.V. Influence de la tension appliquée et de l'épaisseur de l'éprouvette	514
3.V.1. Influence de la tension à géométrie donnée	514
3.V.2. Influence de l'épaisseur de l'éprouvette	515
3.VI. Influence des paramètres structuraux	517
3.VII. Influence de facteurs divers	518
3.VII.1. Rayonnements	518
3.VII.2. Pression hydrostatique	519
3.VII.3. Traitements thermiques	520
3.VIII. Conductivité et nature du réseau macromoléculaire	521
3.IX. Loi de «compensation»	522
4. Interprétations de la conductivité des polymères classiques	522
4.I. Problèmes posés	522
4.II. Critères d'identification de la nature des porteurs	525
4.III. Caractères généraux des théories proposées	527
<i>Bibliographie</i>	529
CHAPITRE X. Milieux macromoléculaires à perméabilité sélective et conductivité ionique élevée	533
1. Echangeurs et parois perméables macromoléculaires	533
1.I. Matériaux échangeurs d'ions	533
1.II. Concept de paroi à perméabilité sélective	536
1.III. Membranes macromoléculaires à perméabilité sélective et conductivité ionique élevée	538
1.IV. Propriétés électrochimiques des parois macromoléculaires à perméabilité sélective	539
2. Constitution des membranes macromoléculaires à perméabilité sélective	540
2.I. Géométries utilisées	540
2.II. Morphologie des membranes	540
2.III. Nature du squelette macromoléculaire	542
3. Conductivité ionique élevée des matériaux macromoléculaires gonflés	542
3.I. Equilibre de la phase membranaire avec le milieu extérieur	542
3.II. Détermination expérimentale de la conductivité ionique des membranes	547
3.III. Analyse théorique de la conductivité des membranes	552
3.IV. Données expérimentales pour des membranes types	555
4. Phénomènes associés aux possibilités de déplacement des espèces ioniques et moléculaires dans les matériaux macromoléculaires	560
4.I. Potentiels de membrane	561
4.I.1. Calcul théorique des potentiels de membrane	561
4.I.2. Techniques de mesure des potentiels de membrane	564
4.II. Equations générales d'entraînement sous contraintes électriques et chimiques	565
<i>Bibliographie</i>	568



CHAPITRE XI. Conductivité électronique des composés macromoléculaires conjugués	570
1. Evolution des idées	571
1.I. Origines de la notion de semiconducteur polymère	571
1.II. Premières tentatives d'interprétation	573
1.III. Travaux récents	574
2. Obtention de composés macromoléculaires polyconjugués semiconducteurs	575
2.I. Principales méthodes de synthèse, caractères généraux des produits obtenus	575
2.I.1. Les idées directrices	575
2.I.2. Voies de synthèse	576
2.II. Produits obtenus par création de systèmes polyconjugués à partir de polymères classiques	578
2.II.1. Pyrolyse	578
2.II.2. Modification par traitement chimique	580
2.II.3. Modification sous l'action de rayonnements	581
2.III. Composés macromoléculaires polyconjugués purement hydrocarbonés obtenus à partir de monomères	581
2.III.1. Polymérisation de l'acétylène et de ses dérivés	581
2.III.2. Polyphénylènes	584
2.III.3. Polycyclopentadiène	585
2.III.4. Bilan général des résultats de l'étude des hydrocarbures polyconjugués	585
2.IV. Polymères oxygénés	585
2.IV.1. Polyacènequinones	585
2.IV.2. Autres polymères oxygénés	587
2.V. Polymères azotés	588
2.V.1. Polymères obtenus par polymérisation de la fonction nitrile	589
2.V.2. Polybases de Schiff	589
2.V.3. Polymères obtenus à partir de l'oxydation des amines aromatiques	590
2.V.4. Condensations diverses conduisant à des polymères avec C, H et N	592
2.V.5. Polymères polyconjugués contenant C, H, N, et O	593
2.VI. Polymères sulfurés	594
2.VII. Polychélates ou polymères de coordination organométalliques	594
2.VII.1. Définition et principales catégories	594
2.VII.2. Polyferrocènes	598
2.VII.3. Polyphtalocyanines	600
2.VIII. Complexes à transfert de charge macromoléculaires	602
3. Détermination expérimentale des propriétés électroniques des polymères semiconducteurs	604
3.I. Dispositifs expérimentaux utilisés pour la mesure de la conductivité	605
3.II. Mesure des effets de photoconductivité	607
3.III. Mesure des effets Hall et Seebeck	608
3.IV. Résonance paramagnétique électronique	612
4. Données expérimentales sur la conductivité des matériaux polyconjugués	612
4.I. Politique des mesures et caractères généraux des résultats	612
4.II. Données expérimentales concernant les études faites selon les idées directrices initiales	615
4.II.1. Polymères obtenus par traitements thermiques et chimiques	616
4.II.2. Polymères hydrocarbonés	620
4.II.3. Polymères oxygénés C, H, O	621
4.II.4. Polymères azotés et oxygénés C, H, N et C, H, O, N	627
4.II.5. Polymères sulfurés	633
4.II.6. Polymères de coordination	633
4.II.7. Complexes à transfert de charge macromoléculaires	639
4.II.8. Comparaison des données répertoriées	640
4.III. Relations entre conductivité et propriétés d'échanges	641
4.III.1. Polyacétylènes	643

4.III.2. Polyxanthènes	645
4.III.3. Polyanilines	645
4.III.4. Polypyrolles, polybenzimidazoles et polypyridines	653
4.III.5. Polymères de coordination	657
4.III.6. Complexes à transfert de charge macromoléculaires	664
4.IV. Conclusion de résultats	665
5. Développements théoriques relatifs à l'interprétation des propriétés de conductivité électronique des polymères conjugués	666
5.I. Caractères généraux des théories formulées	666
5.II. Interprétations quantiques et statistiques de la semiconduction organique	668
5.II.1. Tentatives d'extension de la théorie des bandes	668
5.II.2. Théories de l'électron localisé transférable par effet tunnel	670
5.II.3. Théories de l'électron localisé transférable par sauts	672
5.III. Analyse thermodynamique des propriétés des semiconducteurs organiques	674
5.IV. Comparaison des deux types de théories	686
<i>Bibliographie</i>	687
CHAPITRE XII. Propriétés diélectriques des polymères à l'état solide	695
1. Introduction	696
2. Données acquises sur le comportement diélectrique des matériaux liquides et solides préalablement à l'étude des polymères	698
2.I. Bases interprétatives	698
2.I.1. Théorie simple de Debye	698
2.I.2. Distribution de temps de relaxation	700
2.I.3. Modifications apportées à la théorie de Debye pour des molécules rigides	703
2.II. Données expérimentales relatives aux substances non polymères à molécules complexes déformables	706
2.II.1. Les liquides	706
2.II.2. Les solides	707
3. Méthodes expérimentales	708
3.I. Définition des produits de départ	709
3.II. Mise en forme de l'éprouvette	709
3.III. Conditionnement préalable de l'éprouvette	710
3.III.1. Métallisation des faces	710
3.III.2. Conservation en atmosphère sèche	711
3.III.3. Définition de l'état de l'éprouvette	711
3.IV. Cellules de mesure pour solides et conditionnement en cours de mesure	712
3.IV.1. Longueurs d'onde supérieures au mètre	712
3.IV.2. Longueurs d'onde inférieures au mètre	719
3.IV.3. Précautions générales d'emploi des cellules	720
3.V. Circuits de mesures	721
3.V.1. Mode opératoire général: méthodes de substitution	721
3.V.2. Description des principaux circuits de mesures	721
3.V.3. Précautions requises pour la conception et l'utilisation des circuits de mesures	726
3.VI. Fiabilité des relevés des propriétés diélectriques	726
3.VI.1. Dimensions de l'éprouvette	727
3.VI.2. Ordre de grandeur des précisions obtenues	727
4. Développement d'ensemble des recherches diélectriques sur les propriétés des polymères à l'état solide	729
5. Données expérimentales	733
5.I. Influence de la température et de la fréquence	733
5.I.1. Surfaces diélectriques	733
5.I.2. Contribution de la relaxation dipolaire aux propriétés diélectriques	734
5.I.3. Contribution de la conductivité transitoire	741

5.I.4. Contribution de la polarisation interfaciale	
5.I.5. Exploitations semi-quantitatives des courbes isofréquences et isothermes	742
5.II. Relations entre relaxation dipolaire, propriétés viscoélastiques et transition vitreuse: cas des polymères amorphes	749
5.II.1. Relaxations α et β	749
5.II.2. Relaxations γ et δ	753
5.II.3. Influence de la pression sur les courbes d'absorption et de dispersion diélectriques	754
5.III. Relations entre propriétés diélectriques et nature du polymère	756
5.III.1. Homopolymères linéaires	756
5.III.2. Copolymères binaires	760
5.III.3. Influence du pontage	763
5.III.4. Influence de la masse molaire	764
5.III.5. Influence de la cristallinité	766
5.III.6. Influence du type de configuration stérique	770
5.III.7. Influence des inclusions	771
6. Interprétations du comportement diélectrique des polymères	776
6.I. Théories de la diffusion	776
6.II. Théories du volume libre	779
6.III. Théories des modèles à positions dipolaires privilégiées (site-model) et des modèles à échange de positions (Platzwechselmodell)	779
6.IV. Théories mixtes	781
6.V. Théories fondées sur le rôle des liaisons intermoléculaires	781
<i>Bibliographie</i>	781