

Calcul de la tension interfaciale par simulation moléculaire

Application à la sûreté du stockage géologique de gaz acides

Frédéric Biscay, Véronique Lachet et Patrice Malfreyt

Résumé La connaissance du comportement des équilibres de phase des hydrocarbures est primordiale pour la plupart des applications dans le domaine pétrolier. De nombreux projets tels que la réinjection de gaz acides (H₂O, CO₂) en couches profondes nécessitent une parfaite maîtrise des propriétés interfaciales. La tension interfaciale de systèmes gaz acides-eau est difficile à mesurer dans les conditions de stockage géologique, entraînant un déficit de données expérimentales. La simulation moléculaire est donc une alternative intéressante pour produire de telles données, en particulier en modélisant explicitement l'interface. Cet article présente quelques exemples d'équilibres liquide-vapeur de corps purs et de systèmes binaires (méthane-eau et gaz acides-eau), qui montrent que la simulation moléculaire est capable de reproduire la dépendance de la tension superficielle de corps purs en fonction de la température et la dépendance de la tension interfaciale de systèmes binaires avec la pression.

Mots-clés Tension interfaciale, simulation moléculaire, Monte Carlo, stockage du dioxyde de carbone.

Abstract Calculation of the surface tension from molecular simulation: toward the safety of acid gases geological storage

The knowledge of the phase equilibria of petroleum compounds is crucial for most applications in the oil industry. Many projects such as acid gases (H₂O, CO₂) deep storage require full control of interfacial properties. The surface tension of water-acid gas mixtures is difficult to measure under geological storage conditions. As a result, there is a lack of experimental data. The molecular simulation is an efficient tool for the prediction of such data, in particular in modelling the interface. This paper presents typical examples of liquid-vapour equilibria of pure components and binary mixtures (water-methane and water-acid gas), showing that molecular simulation is able to reproduce both the temperature dependence of the surface tension of pure components and the pressure dependence of the surface tension of binary mixtures.

Keywords Surface tension, molecular simulation, Monte Carlo, carbon dioxide storage.

Contexte environnemental

Les risques associés aux changements climatiques ont suscité de nombreux débats ces dernières années. Aujourd'hui, la majorité des experts considèrent que ces risques sont réels et directement liés à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, au premier rang desquels figure le dioxyde de carbone. Au fur et à mesure que des accords sont signés (Kyoto, Bali), de plus en plus de gouvernements s'entendent pour réduire au maximum leurs émissions de gaz à effet de serre.

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique a entrepris de relever le défi du captage et du stockage du CO₂ [1], en envisageant plusieurs options. L'une d'entre elles consiste à le réinjecter sous terre, dans des aquifères salins profonds ou dans des réservoirs d'hydrocarbures dont la production diminue ou est terminée. Le succès de telles opérations dépend en grande partie de la capacité à s'assurer que le CO₂ sera bien contenu sous terre. Les principales propriétés influençant le stockage sont : les conditions d'injection, les propriétés pétrophysiques de la roche (porosité,

perméabilité, etc.), les propriétés thermodynamiques, la pression, la température et les propriétés interfaciales.

Pour que le stockage souterrain de CO₂ soit sûr, il est indispensable de s'assurer de la capacité de confinement de la couverture rocheuse qui se trouve au sommet du réservoir et au-dessous de laquelle est piégée la phase riche en CO₂. Cette couverture, argileuse et imbibée d'eau salée (saumure), est très peu poreuse et très peu perméable, mais traversée de microfissures. La phase riche en CO₂ peut s'échapper à travers ces microfissures si la pression dans le réservoir devient élevée (figure 1, [2]) ; elle déplace alors l'eau (que l'on suppose ici mouillant la roche) si la pression de la phase riche en CO₂ (P_{CO₂}) excède celle dans l'eau d'une valeur égale à la pression capillaire d'entrée (P_{ce}) :

$$P_{CO_2} > P_{H_2O} + P_{ce}$$

$$P_{ce} = \frac{2\gamma_{eau/fluide} \cos\theta}{R}$$

où $\gamma_{eau/fluide}$ est la tension interfaciale entre l'eau et le CO₂, θ l'angle de contact et R le rayon maximal des pores de la roche.

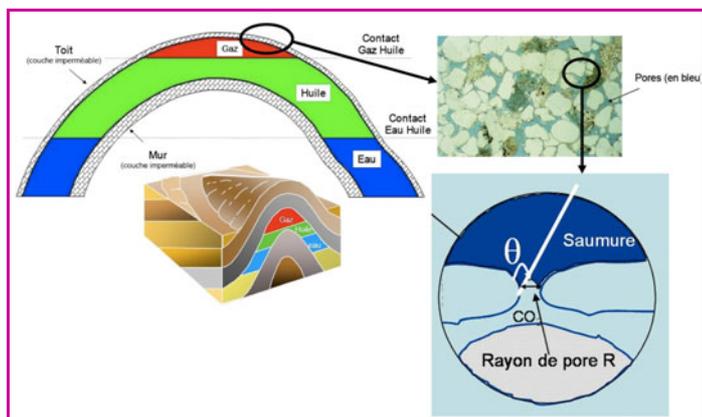


Figure 1 - Fuite par capillarité à travers la roche couverture.
© 2009 IFP TRAINING et d'après [2].

La valeur de la pression capillaire d'entrée dépend de la tension interfaciale entre l'eau et le gaz injecté. Il est donc primordial de connaître les tensions interfaciales entre les fluides en présence dans le cadre de telles applications. Des valeurs expérimentales de tension interfaciale entre l'eau et le CO₂ ont été publiées par de nombreux auteurs depuis 1957 et un inventaire complet a été dressé en 2002 par Hebach et coll. [3]. Ces revues ont clairement mis en évidence un déficit de données dans le cas de pressions et températures extrêmes. On remarque également que très peu de données sont disponibles pour les systèmes H₂S-H₂O. En effet, la toxicité de H₂S rend les mesures de tension de surface extrêmement coûteuses. Au final, ce besoin de données expérimentales est un lourd handicap pour appliquer les méthodes classiques dans le domaine de la réinjection des gaz acides. Dans ce contexte de manque de données expérimentales, couplé à une déficience de méthodes de prédiction quantitatives, la simulation moléculaire apparaît comme une alternative intéressante [4].

Panagiotopoulos et coll. ont proposé l'utilisation d'un ensemble statistique permettant de reproduire des propriétés d'équilibre de phases tout en s'affranchissant de la présence explicite d'une interface : l'ensemble de Gibbs [5]. Dans un tel ensemble, la modélisation d'un équilibre liquide-vapeur est réalisée avec deux boîtes, l'une représentant la phase liquide, l'autre la phase gazeuse. Cette méthode évite la modélisation explicite de l'interface et ne permet donc pas l'obtention de propriétés interfaciales. Des transferts de molécules entre les deux boîtes sont effectués et assurent ainsi l'équilibre thermodynamique du système. Toutefois, la modélisation d'un équilibre liquide-vapeur peut aussi se faire en présence

d'une interface explicite. Ce type de simulation requiert un nombre de molécules beaucoup plus important de façon à avoir des phases homogènes (« bulk ») et interfaciales bien développées. Par conséquent, l'effort calculatoire est considérablement augmenté. De plus, la modélisation explicite de l'interface soulève également de nombreuses interrogations sur la validité des approximations couramment utilisées pour la simulation de phases homogènes. En revanche, cette technique de simulation permet d'accéder aux propriétés de l'interface. La première étape, qui fait l'objet de ce travail [6], est donc de valider, par comparaison avec les données expérimentales existantes, le calcul de la tension interfaciale par simulation Monte Carlo sur des systèmes avec présence explicite de l'interface.

Modélisation explicite d'une interface

Les systèmes étudiés dans ce travail sont modélisés en utilisant un potentiel AUA (atomes unifiés anisotropes). Cet acronyme signifie d'une part que les hydrogènes ne sont pas représentés de façon explicite et donc que les groupes d'atomes de type CH₃ ou CH₂ sont représentés par un seul centre de force, et d'autre part que la position de celui-ci est légèrement déplacée dans la direction des atomes d'hydrogène. Le potentiel que nous utilisons (AUA-4) nous permet de calculer les interactions [7]. Il a été optimisé sur plusieurs familles de molécules, en prenant en compte la densité du liquide à saturation, l'enthalpie de vaporisation et la pression de vapeur saturante [8]. Cependant, afin de souligner le côté prédictif de nos résultats, nous rappelons que ce potentiel n'a jamais été ajusté sur des valeurs de tension interfaciale.

La formation d'une interface génère une hétérogénéité en densité le long de la normale à la surface. Ayant fait le choix de placer systématiquement nos interfaces dans le plan xy, cette hétérogénéité se situe par conséquent selon l'axe z. Ce gradient de concentration pose des problèmes sur la troncature du potentiel, les effets de taille (aire de l'interface et taille de la cellule de simulation), les corrections à longue distance pour les grandeurs thermodynamiques et le calcul des interactions coulombiennes. Dans le cadre de la modélisation d'interfaces planes, l'équilibre mécanique stipule que la pression normale doit être égale en tout point du système. De plus, cette pression doit être équivalente à la pression tangentielle, à l'exception des régions interfaciales. En effet, au niveau de l'interface, la pression tangentielle présente un pic négatif responsable de la tension interfaciale (figure 2b).

Le calcul des profils de densités permet d'accéder aux masses volumiques des phases coexistantes (figure 2c), et

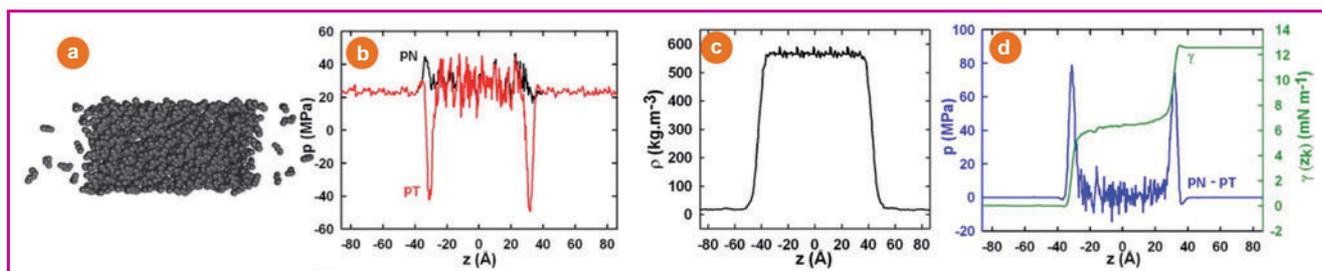


Figure 2 - a) Modélisation d'un équilibre liquide-vapeur du pentane avec présence explicite des interfaces. La phase liquide se trouve au centre et est entourée par deux phases gazeuses. b) Profils en fonction de z des pressions normale et tangentielle. c) Profil de masse volumique. d) Profil $p_N - p_T$ (en bleu) avec son intégrale (en vert) dont chaque marche donne la valeur de la tension interfaciale pour l'interface traversée.

donc de vérifier qu'elles sont bien en accord avec les données expérimentales correspondantes.

La détermination de propriétés thermodynamiques nécessite de faire des moyennes des grandeurs thermodynamiques sur un ensemble de configurations représentatives du système à l'équilibre. Ces configurations d'équilibre (figure 2a) peuvent être générées soit par dynamique moléculaire, soit par Monte Carlo. Des études ont montré que les propriétés interfaciales dépendaient de la façon dont le potentiel était tronqué [6a, 6d, 9]. Dans ce travail, la méthode utilisée est la méthode de Monte Carlo. Les simulations de type Monte Carlo permettent de construire un ensemble de configurations représentatives du système à l'équilibre, sur lequel on effectue une moyenne des grandeurs thermodynamiques recherchées. Le principe est de construire les configurations de manière aléatoire, à partir des configurations déjà retenues, grâce à des mouvements Monte Carlo qui modifient les coordonnées des particules de la boîte de simulation. Les mouvements effectués pour passer d'un point à un autre de l'espace des configurations ne sont permis que lorsqu'un critère précis – le critère de Metropolis [10] – est satisfait. L'algorithme de la méthode de Monte Carlo utilisée dans ce travail est illustré par la figure 3.

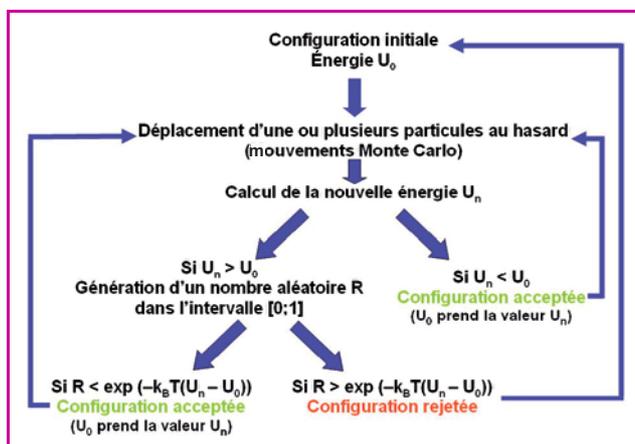


Figure 3 - Schéma illustrant l'algorithme utilisé par la méthode de Monte Carlo pour la sélection des configurations.

k_B : constante de Boltzmann, T : température du système.

Calcul de la tension interfaciale

L'étape suivant la génération d'un grand nombre de configurations est le calcul de la tension interfaciale qui se définit comme une force par unité de longueur. En effet, à l'interface entre deux milieux, on observe une anisotropie des forces intermoléculaires qui génère une tension interfaciale.

Ce calcul peut se faire selon deux voies : mécanique ou thermodynamique. L'approche mécanique consiste à définir la tension interfaciale comme l'intégrale de la différence des tenseurs de pression normaux et tangentiels le long de la normale à l'interface. La figure 2d montre un profil $p_N - p_T$ (en bleu). En intégrant ce profil (courbe verte), on accède à la valeur de tension interfaciale du système. Cette méthode de calcul utilise la définition d'Irving et Kirkwood (IK) [11] :

$$\gamma_{IK} = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N(z) - p_T(z)) dz$$

Une autre approche consiste à définir la tension interfaciale comme la variation d'énergie libre pour une

Tension interfaciale/tension superficielle

À la surface d'un liquide ou d'un solide où à l'interface entre deux milieux denses, les interactions entre molécules sont différentes de celles qui s'exercent en milieu homogène dense. Cette différence énergétique crée une énergie par unité de surface ($J \cdot m^{-2}$) ou une force par unité de longueur ($N \cdot m^{-1}$).

Lorsque l'interface sépare deux milieux denses (solide ou liquide), on parle de *tension interfaciale*. Entre un milieu dense (solide ou liquide) et un gaz, on parle alors de *tension superficielle*. La tension superficielle est à l'origine de nombreux phénomènes : le non-étalement de la rosée sur les pétales de fleurs ou de l'eau sur une toile cirée, le déplacement de certains insectes à la surface de l'eau, la formation des bulles de savon et l'ascension de l'eau dans un tube capillaire.

modification infinitésimale de l'aire de l'interface. Cette définition thermodynamique est utilisée dans les méthodes de perturbation telles que Test-Area (TA) [12] :

$$\gamma_{TA} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T}$$

L'équivalence entre les deux voies a été démontrée [13] et nécessite l'utilisation de corrections appropriées à longue distance pour chacune des définitions. Il existe d'autres méthodes pour calculer la tension interfaciale [14]. Dans la suite de cet article, les valeurs calculées sont moyennées sur l'ensemble des résultats obtenus avec les différentes expressions.

Résultats

Nous avons pour premier objectif de reproduire le comportement en température de la tension superficielle d'hydrocarbures (alcane linéaires ou ramifiés, cycloalcane et aromatiques). De plus, un autre objectif majeur était de reproduire le comportement en pression de la tension interfaciale de mélanges gaz acide-eau.

Des calculs de la tension superficielle de différents hydrocarbures ont été réalisés [6a-c]. La figure 4 donne des résultats pour plusieurs alcanes linéaires en fonction de la température [15].

La première conclusion est que la simulation moléculaire est capable de reproduire les tensions interfaciales de ces différentes espèces avec une déviation d'environ 10 % par

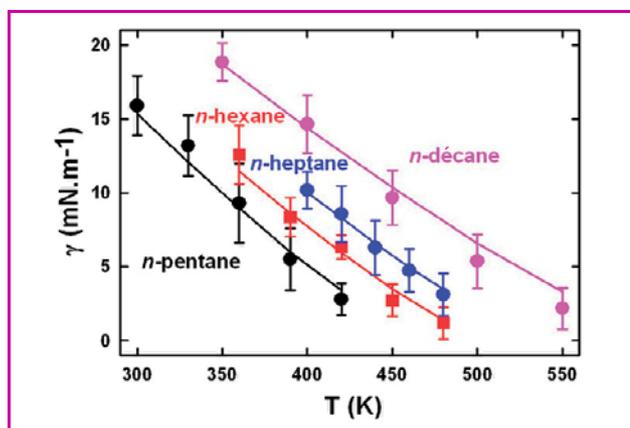


Figure 4 - Tension superficielle d'alcane linéaires calculée par simulation Monte Carlo (points) et comparée aux valeurs expérimentales (courbes) [15].

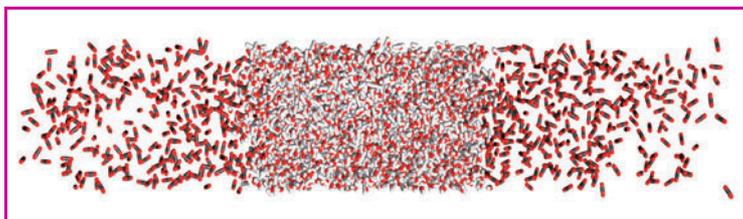


Figure 5 - Modélisation d'un équilibre $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ avec présence explicite des interfaces à 383 K et 30 MPa.

La phase riche en eau se trouve au centre, entourée par deux phases riches en CO_2 . Les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont respectivement représentés en noir, blanc et rouge.

rapport aux valeurs expérimentales disponibles. Ceci constitue une bonne reproduction sachant que le champ de forces utilisé n'a pas été optimisé sur les tensions superficielles. Il semble ressortir de ce travail que ces valeurs sont bien reproduites lorsque les masses volumiques liquide et vapeur le sont aussi.

La simulation de mélanges binaires a également donné de bons résultats [6a, 6e-f], non seulement au niveau des tensions interfaciales, mais également pour les masses volumiques coexistantes, les solubilités et la coordinence de chaque molécule. Les systèmes étudiés étaient les mélanges $\text{H}_2\text{O-CH}_4$, $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ et $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$. La figure 5 montre une configuration de système binaire $\text{H}_2\text{O-CO}_2$.

Une méthodologie différente de celle utilisée pour les équilibres liquide-vapeur de corps purs a dû être mise en place. Les simulations Monte Carlo ont été effectuées dans l'ensemble statistique Np_NAT (nombre de molécules, pression normale, aire de l'interface et température constants), et les expressions permettant le calcul de la tension interfaciale ont dû être adaptées pour des systèmes binaires. Elles ont permis pour chaque mélange de retrouver avec une bonne précision l'évolution de la tension interfaciale avec la pression à une température donnée pour les systèmes $\text{H}_2\text{O-CO}_2$, $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ et $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ (figure 6). De multiples vérifications ont été faites afin de s'assurer de la validité des résultats, notamment grâce à l'utilisation de profils de tension interfaciale, de température configurationnelle et de pression, en distinguant ses différentes contributions. Les résultats obtenus ont été comparés avec les valeurs expérimentales de Chiquet *et coll.* [16] et Shah *et coll.* [17] pour les mélanges $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ (figure 6a-b) et les valeurs de Jennings et Newman [18], Tian *et coll.* [19] et Wiegand et Franck [20] pour $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ (figure 6c). À notre connaissance, c'est la

première fois que la variation de la tension interfaciale avec la pression est reproduite par simulation moléculaire.

L'analyse microscopique de l'interface dans les systèmes $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ a permis de démontrer que ces gaz s'adsorbent sur la surface de l'eau en formant une monocouche. Il a été démontré que ces films étaient thermodynamiquement stables par l'intermédiaire d'un calcul de potentiel de force moyenne le long de la normale à la surface de l'eau [21].

Conclusions

La méthodologie consistant à calculer la tension interfaciale par simulation moléculaire est maintenant bien maîtrisée. Nous avons déterminé les paramètres (effets de taille, ajout de corrections à longue distance, définitions) qui influencent le calcul de la tension superficielle. La variation de la tension interfaciale avec la température sur des équilibres liquide-vapeur de corps purs a été bien reproduite avec des potentiels classiques non optimisés sur cette grandeur. L'originalité de ce travail a été de reproduire la variation de la tension interfaciale avec la pression de systèmes binaires, et dans des conditions proches de celles du stockage géologique (températures et pressions élevées). Ces simulations ont dû être réalisées dans un ensemble statistique approprié.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Puisque la simulation Monte Carlo avec interface explicite a permis de retrouver les valeurs expérimentales des tensions interfaciales de mélanges binaires, la prochaine étape pourrait être la simulation d'un système ternaire tel que $\text{H}_2\text{S-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, puis l'étude de mélanges multi-constituants, avec notamment la prise en compte de sels dans la phase aqueuse. Il est également prévu d'étendre la méthodologie au calcul de tensions interfaciales en présence d'un agent tensioactif.

Frédéric Biscay remercie IFP Énergies nouvelles pour le financement de son doctorat et l'ANR SUSHI (Grant N° ANR-07-BLAN-0268) pour le financement de son post-doctorat.

Références

- [1] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, 2005.
- [2] Chiquet P., Mécanismes thermophysiques déterminant la sécurité du stockage géologique du CO_2 , Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006.
- [3] Hebach A., Oberhof A., Dahmen N., Kogel A., Ederer H., Dinjus E., *J. Chem. Eng. Data*, 2002, 47, p. 1540.

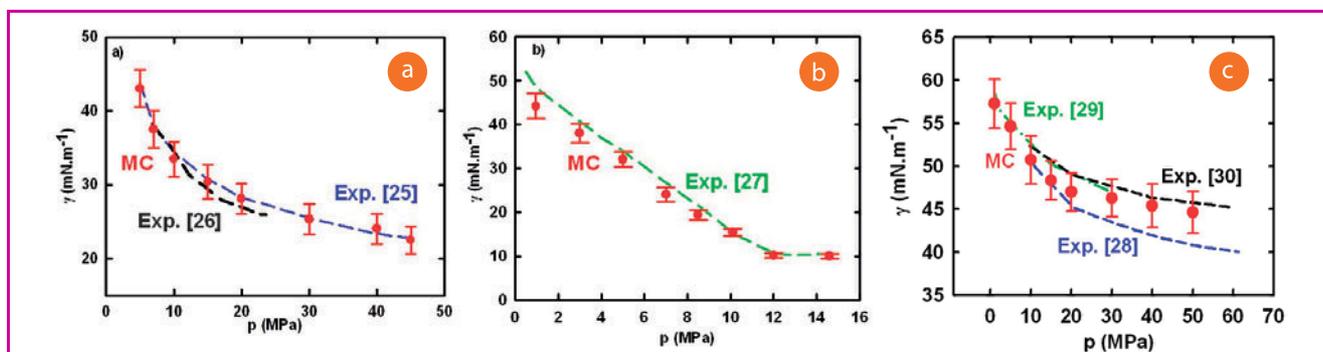


Figure 6 - Tension interfaciale de mélanges binaires : a) $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ à 383 K, b) $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ en fonction de la pression à 393 K et c) $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ à 373 K.

Points : simulations Monte Carlo. Courbes : données expérimentales provenant des travaux de Chiquet *et coll.* [16] et Shah *et coll.* [17] pour (a) et (b), et de Jennings et Newman ($T = 379$ K) [18], Tian *et coll.* ($T = 373$ K) [19] et Wiegand et Franck ($T = 373$ K) [20] pour (c).

- [4] Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, **1987**; Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, **1996**.
- [5] Panagiotopoulos A.Z., *Mol. Phys.*, **1987**, *61*, p. 813; Panagiotopoulos A.Z., Quirke N., Stapleton M., Tildesley D.J., *Mol. Phys.*, **1988**, *63*, p. 527; Panagiotopoulos A.Z., *Mol. Sim.*, **1992**, *9*, p. 1.
- [6] a) Biscay F., Modélisation moléculaire d'interfaces liquide-vapeur à haute pression et prédiction de la tension interfaciale, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, **2009**; b) Biscay F., Ghoufi A., Goujon F., Lachet V., Malfreyt P., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, p. 13885; c) Biscay F., Ghoufi A., Lachet V., Malfreyt P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, p. 6132; d) Biscay F., Ghoufi A., Goujon F., Lachet V., Malfreyt P., *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, p. 184710; e) Biscay F., Ghoufi A., Lachet V., Malfreyt P., *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, p. 124707; f) Biscay F., Ghoufi A., Lachet V., Malfreyt P., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, p. 14277.
- [7] Ungerer P., Beauvais C., Delhomme J., Boutin A., Rousseau B., Fuchs A.H., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, p. 5499.
- [8] Bourasseau E., Ungerer P., Boutin A., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 5483.
- [9] Goujon F., Malfreyt P., Simon J.M., Boutin A., Rousseau B., Fuchs A.H., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, p. 12559.
- [10] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, p. 1087.
- [11] Irving J.H., Kirkwood J.G., *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, p. 817.
- [12] Gloor G.J., Jackson G., Blas F.J., Miguel E., *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, p. 134703.
- [13] Ibergay C., Ghoufi A., Goujon F., Ungerer P., Boutin A., Rousseau B., Malfreyt P., *Phys. Rev. E*, **2007**, *75*, p. 51602.
- [14] Kirkwood J.G., Buff F.P., *J. Chem. Phys.*, **1949**, *17*, p. 338; Ghoufi A., Goujon F., Lachet V., Malfreyt P., *Phys. Rev. E*, **2008**, *77*, p. 31601.
- [15] Rowley R.L., Wilding W.V., Oscarson J.L., Tundel N.A., Marshall T.L., Daubert T.E., Danner R.P., *DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties*, Design Institute for Physical Properties, New York, **2002**.
- [16] Chiquet P., Daridon J.L., Broseta D., Thibeau S., *Energy Conversion and Management*, **2007**, *48*, p. 736.
- [17] Shah V., Propriétés interfaciales contrôlant la sécurité du stockage géologique des gaz acides, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, **2008**; Shah V., Broseta D., Mouronval G., Montel F., *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2008**, *2*, p. 594.
- [18] Jennings H.Y. Jr., Newman G.H., *Soc. Pet. Eng. J.*, **1991**, *11*, p. 171.
- [19] Tian Y., Xiao X., Zhu H., Dong X., Ren X., Zhang F., *Wuli Huaxue Xuebo*, **1997**, *13*, p. 89.
- [20] Wiegand G., Franck E.U., *Bunsen Phys. Chem.*, **1994**, *98*, p. 809.
- [21] Ghoufi A., Malfreyt P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, p. 5203.



F. Biscay



P. Malfreyt



V. Lachet

Frédéric Biscay est post-doctorant – ANR SUSHI (SimUlation de Systèmes Hétérogènes et d'Interfaces) – et **Patrice Malfreyt** est professeur à l'Université Blaise Pascal, Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires*. Frédéric Biscay a reçu le **prix de thèse 2010 de la division Chimie physique** de la Société Chimique de France.

Véronique Lachet est ingénieur de recherche chez IFP Énergies nouvelles, Rueil-Malmaison**.

* Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires, UMR CNRS 6272, Université Blaise Pascal, F-63177 Aubière.
Courriels : frederic.biscay@etudiant.univ-bpclermont.fr ; patrice.malfreyt@univ-bpclermont.fr

** IFP Énergies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison.

Courriel : veronique.lachet@ifpenergiesnouvelles.fr

Collection L'Actualité Chimique-Livres



Nouveauté

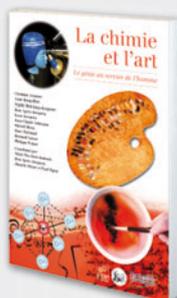
Octobre 2011
978-2-7598-0642-3
292 pages - 24 €



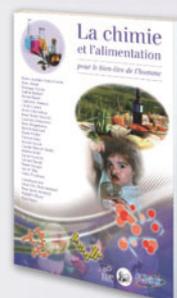
Août 2009
978-2-7598-0426-9
208 pages - 24 €



Janvier 2010
978-2-7598-0488-7
182 pages - 19 €



Juin 2010
978-2-7598-0527-3
228 pages - 24 €



Octobre 2010
978-2-7598-0562-4
244 pages - 24 €



Janvier 2011
978-2-7598-0596-9
264 pages - 24 €

Commandez-les sur
www.edition-sciences.com