

H₂O^{•+}, l'espèce la plus fugace et oxydante

Résumé Les techniques de la chimie sous rayonnement ionisant sont très efficaces pour générer de manière maîtrisée des radicaux libres oxydants ou réducteurs dans les solutions aqueuses. La réactivité du radical oxydant OH[•] a déjà été étudiée vis-à-vis d'un très grand nombre de molécules. Cependant, son précurseur, le radical cation de l'eau H₂O^{•+}, qui dans l'eau donne naissance au radical OH[•] par une réaction de transfert de proton ultrarapide, peut lui-même être engagé dans une réaction compétitive d'oxydation. Faute de choisir les conditions appropriées pour observer cette oxydation, elle aussi ultrarapide, cette chimie qui peut être différente de celle du radical OH[•] n'a pas été explorée jusqu'ici. Grâce à la radiolyse impulsioneuse picoseconde et aux mesures de rendement radicalaire en fin d'impulsion, cette oxydation de façon quantitative dans les solutions concentrées a été mise en évidence. Cet article souligne l'importance de la réaction d'oxydation par H₂O^{•+} qui peut avoir lieu chaque fois qu'il est formé au contact d'une molécule autre que l'eau.

Mots-clés Radiolyse pulsée picoseconde, radical cationique H₂O^{•+}, cinétique ultrarapide, oxydation, transfert d'électron.

Abstract H₂O^{•+}, the most oxidizing and short-lived species in aqueous solution

The techniques of radiation chemistry are powerful in the controlled generation of free oxidizing or reducing radicals in aqueous solutions. The OH[•] radical has long been considered as the main oxidizing radical able to react with numerous molecules. However, the cationic radical of H₂O^{•+} water, which is the precursor of the OH[•] radical by an ultrafast proton transfer reaction to water, can itself be engaged in an oxidation reaction. This chemistry which may be different from that of OH[•] radical, has not been explored until now, because these competitive reactions are ultrafast. By using the picosecond pulse radiolysis and high concentration solutions, this oxidation reaction has been demonstrated and the end-of-pulse yields in the highly concentrated solutions has been quantified. This article emphasizes the significant role of the oxidation reaction which may take place whenever H₂O^{•+} is formed in contact with another molecule than water.

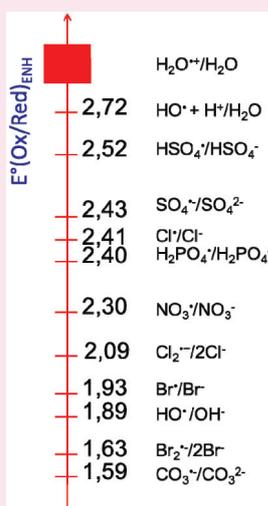
Keywords Picosecond pulse radiolysis, radical cation H₂O^{•+}, ultrafast kinetics, oxidation, electron transfer.

Oxydation par des radicaux transitoires en solution

Certaines espèces oxydantes sont stables, comme O₂, mais il existe aussi des espèces oxydantes très réactives, qui ne sont pas stables en solution. Il s'agit de radicaux libres, comme par exemple OH[•], O₂^{•-}, HO₂[•], CO₃^{•-}, NO₃[•], SO₄^{•-} et HPO₄^{•-} (encadré 1). Ces espèces radicalaires réactives jouent un rôle très important car elles interviennent comme intermédiaires dans de nombreux mécanismes. Par conséquent, leur chimie est très riche. Les réactions d'oxydation constituent une classe très importante de réactions chimiques en solution. On peut citer comme exemple la corrosion, c'est-à-dire l'altération d'un matériau par un oxydant, ou le stress oxydant qui est un type d'agression des constituants de la cellule, impliqué dans de nombreuses maladies [1]. En particulier, leur réactivité est très étudiée dans le système métabolique de l'être humain où elles peuvent déclencher des maladies graves. Mais certains de ces radicaux peuvent être aussi produits par irradiation et utilisés pour traiter certaines maladies, comme le cancer [2]. À cause de leur très grande réactivité, la durée de vie de ces espèces est très courte, allant de la milliseconde à la picoseconde. Leur durée de vie dépend très fortement de leur environnement. Pour observer la réactivité de ces espèces, il est nécessaire de recourir à des montages expérimentaux sophistiqués qui permettent le suivi de leurs réactions, parfois ultrarapides, en fonction du temps. Ainsi, pour créer et observer ces espèces radicalaires, on utilise souvent des lasers ou des accélérateurs d'électrons pulsés, couplés avec une méthode de détection résolue en temps exploitant les propriétés optiques des espèces transitoires (encadré 2).

Encadré 1

Le potentiel d'oxydo-réduction des radicaux

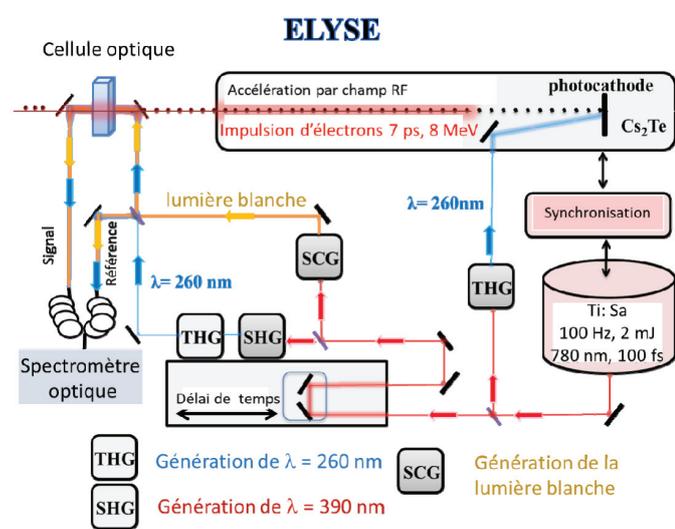


Échelle du potentiel d'oxydo-réduction de certains radicaux transitoires exprimé par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

Rappelons que l'on qualifie d'oxydante une molécule qui capture un électron d'une autre molécule. La force d'oxydation d'une espèce est définie par son potentiel d'oxydo-réduction, qui est une grandeur empirique exprimée en volt et notée E° pour le potentiel standard en conditions de concentration normale. Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction sont exprimées par rapport au potentiel de référence de l'électrode normale à hydrogène (ENH) pris égal à zéro. Plus la valeur du potentiel d'oxydo-réduction d'une espèce est élevée, plus l'espèce est oxydante.

Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction de quelques radicaux libres oxydants sont données ci-contre. Elles sont déterminées cinétiquement par les techniques impulsioneuses d'après leur capacité à oxyder des molécules de potentiel connu. Dans cette série, le radical OH[•] en milieu acide est très oxydant et son potentiel redox est de E°(OH[•], H⁺/H₂O) = 2,72 V_{ENH}. Mais la valeur du radical H₂O^{•+} lui est encore supérieure.

Le montage de la radiolyse impulsionnelle picoseconde du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay



L'installation de radiolyse pulsée picoseconde présentée en haut sur la figure est unique en Europe. Elle est basée sur l'accélérateur d'électrons à impulsions picoseconde ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique. Le montage synchronisant le faisceau d'électrons pour l'ionisation avec un faisceau du laser pour sonder les espèces créées par l'impulsion d'électrons est schématisé en bas de la figure. La technique spectroscopique utilisée pour cette étude est l'absorption optique transitoire picoseconde basée sur le principe pompe-sonde, qui permet de s'affranchir de la résolution temporelle limitée des détecteurs électroniques. Une impulsion brève d'électrons, appelée pompe, est appliquée à un échantillon (ici une solution concentrée d'acide sulfurique) pour déclencher un processus transitoire (formation de H₂O^{•+}), tandis qu'une impulsion de lumière blanche issue du laser traverse le volume de la solution perturbée pour analyser les espèces transitoires (l'absorption de SO₄^{•-} est mesurée à 450 nm). Un montage permet de répéter la mesure pour différents délais de temps entre la pompe et la sonde et à différentes longueurs d'onde, et il est ainsi possible de reconstituer pas à pas l'évolution des processus transitoires.

Précurseur du radical OH[•]

Le radical oxydant OH[•], considéré comme une espèce oxydante très efficace, est produit indirectement lors de l'ionisation de l'eau (figure 1). En effet, quand la molécule d'eau est

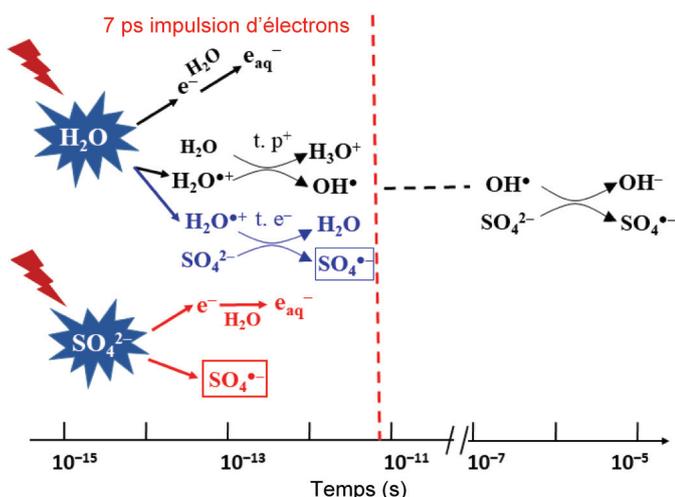


Figure 1 - Après l'irradiation d'une solution concentrée de H₂SO₄, les molécules H₂O et SO₄²⁻ sont ionisées ; le radical cation H₂O^{•+} est impliqué dans les réactions de transfert d'électron (t. e⁻) et de proton (t. p⁺). L'ionisation directe de SO₄²⁻ produit aussi le radical SO₄^{•-}. En milieu acide, le radical OH[•] peut oxyder SO₄²⁻, mais seulement à l'échelle de la microseconde.

ionisée, par des interactions multiphotoniques ou par rayonnements de grande énergie, le radical cation H₂O^{•+} est d'abord formé. Mais ce radical se transforme extrêmement rapidement *via* une réaction impliquant une molécule d'eau voisine par le transfert du proton qui conduit à la formation de H₃O⁺ et OH[•]. La durée de vie du radical cation H₂O^{•+} n'a jamais été expérimentalement observée jusqu'à présent. La constante de vitesse du même transfert de proton en phase gazeuse est de 8 × 10¹² dm³ mol⁻¹. L'extrapolation de cette constante en tenant compte de la concentration de l'eau liquide donne une durée de vie extrêmement courte qui est estimée à une vingtaine de femtosecondes, soit 18 × 10⁻¹⁵ s dans ce milieu, et des mesures par laser femtosecondes ont suggéré une durée de vie de 100 fs [3].

La réactivité du radical OH[•] a été bien étudiée par la radiolyse impulsionnelle dans de nombreuses réactions. Ce radical réagit de manière très efficace avec la plupart des molécules riches en électrons. Grâce au montage expérimental de la radiolyse pulsée picoseconde ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique (encadré 2), nous avons récemment constaté que le radical cation H₂O^{•+}, précurseur de OH[•], peut lui-même réagir en tant qu'oxydant par une réaction de transfert d'électron à partir d'une molécule très concentrée (figure 1, mécanisme bleu), en compétition avec la réaction de transfert de proton à l'eau (figure 1, mécanisme noir).

On peut se demander comment un radical qui a une durée de vie si courte peut oxyder une autre espèce. En effet, avant de réagir, le radical et l'espèce qui sera oxydée devraient diffuser dans le milieu afin de se rapprocher. Même si la réaction du transfert d'électron est ultrarapide, la diffusion en solution à travers les molécules de solvant nécessiterait un temps minimum (donc une limite de diffusion pour la constante de vitesse). Par exemple, le radical OH^\cdot , qui a un coefficient de diffusion très grand ($D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), doit néanmoins diffuser pendant environ $1 \mu\text{s}$ pour atteindre une molécule qui se trouve en solution à une concentration de l'ordre de 10^{-4} M . Si le soluté est en concentration molaire, ce temps se réduit à 60 ps. Dans ces conditions, la réaction ne peut pas avoir lieu pour le radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ qui, à cause de sa proximité immédiate avec H_2O et sa réaction de transfert de proton, a une durée de vie maximale bien plus courte que le temps nécessaire pour la diffusion. Par conséquent, la seule possibilité de réaction pour ce radical est la réaction *in situ*, c'est-à-dire qu'il doit se trouver au contact d'une molécule cible en concentration comparable à celle de l'eau. Ainsi la diffusion n'est plus nécessaire et il peut éventuellement oxyder la molécule qui se trouve à son voisinage immédiat.

Mais cette chimie induite par le radical $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ n'a pas été explorée jusqu'ici, faute de choisir les conditions appropriées. Or elle peut être différente de celle du radical OH^\cdot . En effet, le radical OH^\cdot agit souvent par l'abstraction d'un atome H^\cdot tandis que le radical $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ agit par abstraction d'un électron. Expérimentalement, il est très difficile de mettre en évidence la réaction d'oxydation par $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$. Dans l'objectif d'observer ces réactions de transfert d'électron (figure 1, mécanisme bleu), nous avons utilisé des solutions très concentrées (plusieurs fois molaires) afin de diminuer la probabilité de la réaction de transfert de proton vers l'eau (figure 1, mécanisme noir). Dans ces solutions, chaque molécule d'eau et donc chaque radical $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ a comme voisin un ou plusieurs ions de soluté. La réaction de transfert d'électron devient alors bien plus probable que la réaction de transfert de proton. Cependant, un mécanisme supplémentaire intervient alors. En effet, l'énergie du rayonnement, qui est absorbée proportionnellement à l'abondance des électrons, ionise également le soluté en l'oxydant directement (figure 1, mécanisme rouge) et cette contribution doit être évaluée.

Mise en évidence expérimentale d'une oxydation ultrarapide

Afin d'étudier la réactivité du radical $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$, plusieurs critères guident le choix de la molécule cible d'oxydation. À toutes les concentrations, sa solution doit être homogène, le produit de la réaction d'oxydation doit être détectable et le soluté ne doit pas être engagé dans d'autres réactions. De plus, pour évaluer le rendement de l'ionisation directe, le soluté doit pouvoir être étudié comme un liquide à l'état pur. Les solutions d'acide sulfurique remplissent ces conditions. Le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ formé très rapidement, déjà pendant l'impulsion d'électrons de 7 ps, a été identifié par sa bande d'absorption optique connue à 450 nm. La figure 2 montre la formation quasi instantanée pendant l'impulsion du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ qui est issu en partie de l'ionisation directe et en partie de la réaction d'oxydation de SO_4^{2-} par $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$.

En ce qui concerne la contribution de l'ionisation directe, ce mécanisme agit seul dans le milieu d'acide sulfurique quasi pur (18 mol L^{-1}) (figure 1, mécanisme rouge). Le rendement

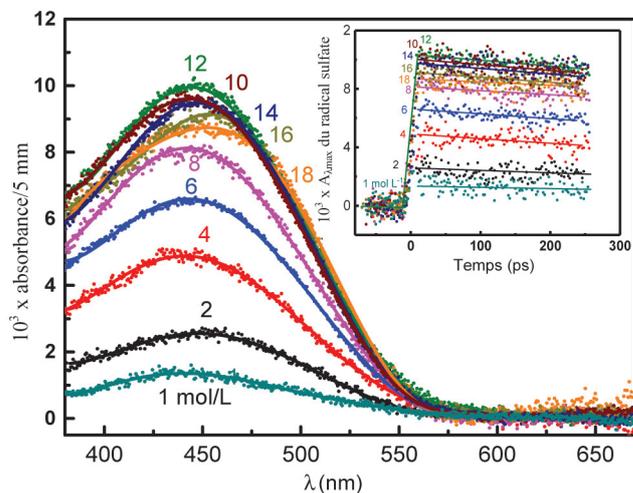


Figure 2 - Formation du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ en fin d'une impulsion d'électrons de 7 ps. Ce radical absorbant à 450 nm est suivi par le montage de détection optique pompe-sonde d'ELYSE. En encart, les cinétiques de formation et de déclin du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

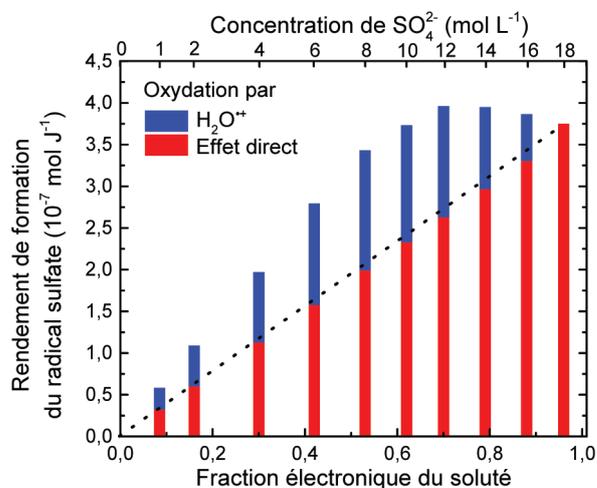


Figure 3 - Rendements de l'oxydation de SO_4^{2-} en $\text{SO}_4^{\cdot-}$ par ionisation directe du soluté (en rouge) et par réaction avec $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ (en bleu) en fonction de la fraction électronique ou de la concentration du soluté (acide sulfurique). Quand l'acide sulfurique est quasiment pur (18 mol L^{-1}), les molécules d'eau sont extrêmement rares et la contribution du cation radicalaire $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ dans l'oxydation devient négligeable. La contribution de l'ionisation directe (en rouge) est proportionnelle à la fraction électronique du soluté (droite en tirets). La contribution de l'oxydation par $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ est déduite de la différence entre le rendement total mesuré et ce rendement par ionisation directe.

partiel de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ dû à ce processus en solution aqueuse (figure 3, en rouge) est alors proportionnel à l'abondance relative en électrons de SO_4^{2-} (figure 3, droite en tirets). Le rendement partiel de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ dû au transfert d'électron est égal à la différence entre le rendement global mesuré et le rendement par ionisation directe (figure 3, en bleu).

On constate que dans les mêmes conditions d'irradiation, c'est-à-dire pour la même dose d'irradiation absorbée par la solution, le rendement global de formation de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ augmente en fonction de la concentration de SO_4^{2-} en solution pour trouver un maximum, et diminue ensuite en raison de la compétition entre les mécanismes (figure 2). La réaction avec $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$, dont le rendement de formation est plus fort que $\text{SO}_4^{\cdot-}$, est d'autant moins efficace que la concentration de SO_4^{2-} augmente et que la fraction molaire de H_2O diminue dans la solution.

La réaction d'oxydation de SO_4^{2-} , qui est un anion très stable, est très difficile et nécessite donc un oxydant extrêmement fort. Pour comparaison, même si une partie de $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ forme

aussi OH^{*} aux concentrations les moins concentrées, l'oxydation de SO₄²⁻ par OH^{*} ne serait observable qu'après des microsecondes (*figure 1*, mécanisme noir). Comme la réaction du transfert de proton par H₂O^{•+} à H₂O se produit en environ 10⁻¹⁴ s, la réaction d'oxydation, pour être compétitive, doit donc être au moins aussi rapide. Ces expériences ont montré que H₂O^{•+} peut être un oxydant encore plus fort que le radical OH^{*} [4].

D'autres études effectuées grâce à l'accélérateur d'électrons ELYSE ont montré que le radical cation H₂O^{•+} peut oxyder d'autres ions comme Br⁻, Cl⁻, NO₃⁻ et HPO₄²⁻. Dans tous ces cas, une fois H₂O^{•+} formé sous irradiation, il peut capter l'électron de l'anion voisin *in situ* pour former les radicaux Br^{*}, Cl^{*}, NO₃^{*} et HPO₄^{*} [5-8].

Oxydation ultrarapide à l'interface

Cette réactivité du radical cation H₂O^{•+} en solution concentrée est importante à prendre en compte dans certaines applications (*figure 4A*). Par exemple, lors du traitement des déchets dans l'industrie nucléaire, le combustible radioactif est traité dans l'acide nitrique très concentré et dans ce cas aussi, le radical cation H₂O^{•+} peut réagir avec les ions nitrate voisins de manière efficace pour former le radical NO₃^{*}.

Par exemple, l'ADN est en interaction directe avec de nombreuses molécules d'eau qui se trouvent à son contact. Lors d'une irradiation, une partie de l'énergie du rayonnement ionisant est déposée directement dans l'ADN et permet de casser ses liaisons, et l'autre partie est absorbée par la couche d'eau au contact de l'ADN. Alors que l'oxydation causée par les radicaux OH^{*} est souvent envisagée en chimie et biologie sous



Une équipe d'experts de l'Agence internationale de l'énergie atomique (IAEA) devant le bâtiment du réacteur 3 de la centrale nucléaire de Fukushima en mai 2011. © Giovanni Verlini/IAEA.

rayonnements ionisants, le cas du radical cation H₂O^{•+}, formé suite à l'absorption de l'énergie par les molécules d'eau au contact de l'ADN, et qui peut engendrer une chimie bien différente, n'est que très peu évoqué (*figure 4B*).

Un autre exemple concerne l'eau qui se trouve à l'interface des solides. Comme dans le cas de l'ADN, l'eau ionisée à la surface du solide pourrait engendrer des réactions d'oxydation qui seraient souvent difficiles à déclencher autrement (*figure 4C*). Un exemple frappant est le cas du combustible fondu du réacteur accidenté de Fukushima. Suite à l'accident, le combustible s'est trouvé au contact direct de l'eau. Une dose extrêmement forte étant émise par le combustible, l'eau au contact est ionisée et H₂O^{•+} peut déclencher des réactions puissantes d'oxydation du combustible et faciliter sa dissolution. Il se peut que l'augmentation inattendue de l'isotope radioactif très dangereux ¹³⁷Cs dans l'eau qui sert à refroidir le combustible à Fukushima soit en partie due à ce phénomène. Ce n'est encore qu'une hypothèse, mais cette chimie nouvelle doit être mieux exploitée [9].

Encore des secrets à découvrir...

La réactivité de H₂O^{•+}, qui avait fait l'objet de controverses et de spéculations, est maintenant bien établie. Grâce aux expériences menées en radiolyse pulsée picoseconde, nous avons réussi à démontrer très clairement une réactivité spécifique du radical H₂O^{•+}, qui est une réaction de capture d'électron en compétition avec la réaction bien connue du transfert de proton. De plus, nous avons déterminé le rendement radiolytique de ce radical qui est proche de 4,5 × 10⁻⁷ mol J⁻¹. Néanmoins, ce radical fugace cache encore des secrets. On peut citer deux points essentiels qui restent à éclaircir :

- Quelle est la valeur exacte du potentiel d'oxydo-réduction du couple H₂O^{•+}/H₂O ? Des simulations numériques sont nécessaires pour calculer cette valeur et les premières estimations montrent que la valeur du potentiel d'oxydo-réduction standard de ce radical est en effet supérieure à E°(H₂O^{•+}/H₂O) = 3,6 V_{ENH}, c'est-à-dire qu'il est extrêmement oxydant (*encadré 1*). Cela signifie qu'aucune espèce chimique ne peut former H₂O^{•+} en oxydant l'eau et que la seule voie possible pour le former est l'utilisation d'un rayonnement ionisant.

- Quel est le spectre d'absorption de ce radical fugace ? La première tentative d'observation effectuée par une collaboration entre deux équipes suisse et tchèque, en utilisant des

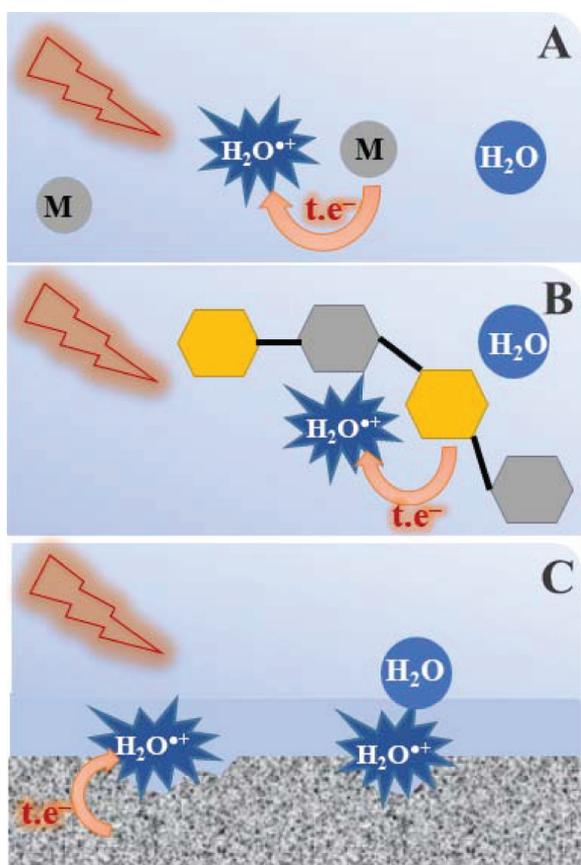


Figure 4 - Dans certaines conditions, l'eau irradiée peut former le radical cation H₂O^{•+} qui subit une réaction de transfert d'électron (t.e⁻) depuis M, en compétition avec la réaction du transfert de proton (non représentée ici). A) Solutions concentrées de M ; B) interface entre les biomolécules et les couches d'eau en contact ; C) interface eau/solide.

lasers femtoseconde ultrarapides, suggère que le radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ absorbe la lumière vers 400 nm [10], ce qui reste encore à confirmer.

Nos résultats montrent bien que dans certaines situations, on doit aussi considérer la réactivité du radical libre très fugace mais très oxydant qu'est $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ et qu'il peut jouer un rôle déterminant dans les mécanismes induits dans le milieu. Des simulations quantiques au niveau moléculaire et d'autres techniques d'observation ultrarapide, comme celle des rayons X, peuvent nous éclairer davantage sur cette espèce radicalaire bien particulière.

[1] Gardès-Albert M., Bonnefont-Rousselot D., Abedinzadeh Z., Jore D., Espèces réactives de l'oxygène : comment l'oxygène peut-il devenir toxique?, *L'Act. Chim.*, **2003**, 270, p. 91.

[2] Belloni J., Mostafavi M., Douki T., Spothem-Maurizot M., La chimie sous rayonnement : des aspects fondamentaux aux applications dans les sciences des matériaux et les sciences de la vie, *L'Act. Chim.*, **2008**, 316, p. 1.

[3] Gauduel Y., Hallou A., Réactivité ultrarapide en chimie radicalaire, *L'Act. Chim.*, **2001**, 243, p. 9.

[4] Ma J., Schmidhammer U., Pernot P., Mostafavi M., Reactivity of the strongest oxidizing species in aqueous solutions: the short-lived radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, p. 258.

[5] Ma J., LaVerne J.A., Mostafavi M., Scavenging the water cation in concentrated acidic solutions, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, p. 10629.

[6] Garaix G., Horne G.P., Venault L., Moisy P., Mostafavi M., Decay mechanism of $\text{NO}_3^{\cdot-}$ radical in highly concentrated nitrate and nitric acidic solutions in the absence and presence of hydrazine, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, p. 5008.

[7] Ma J., Schmidhammer U., Mostafavi M., Picosecond pulse radiolysis of highly concentrated phosphoric acid solutions: mechanism of phosphate radical formation, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, p. 7180.

[8] Wang F., Schmidhammer U., de La Lande A., Mostafavi M. Ultra-fast charge migration competes with proton transfer in the early chemistry of $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$, *PCCP*, **2017**, 19, p. 2894.

[9] Grambow B., Mostafavi M., State of Fukushima nuclear fuel debris tracked by Cs137 in cooling water, *Environ. Sci. Process. Impact*, **2014**, 16, p. 2472.

[10] Marsalek O., Elles C.G., Pieniazek P.A., Pluharova E., VandeVondele J., Bradforth S.E., Jungwirth P., Chasing charge localization and chemical reactivity following photoionization in liquid water, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, p. 1.

Jun MA,

docteur de l'Université Paris-Sud, actuellement en stage postdoctoral à l'Université de Kyoto, Japon.

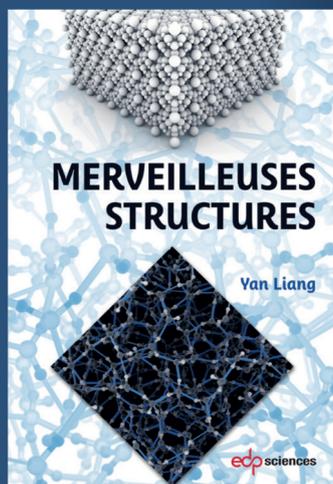
Furong WANG,

doctorante au Laboratoire de Chimie Physique, ELYSE, UMR 8000 CNRS/UPS, Orsay.

Mehran MOSTAFAVI*,

professeur de l'Université Paris-Sud, responsable de l'équipe « Actes chimiques élémentaires en phase condensée », Laboratoire de Chimie Physique, ELYSE, UMR 8000 CNRS/UPS, Orsay, et directeur adjoint scientifique au CNRS en charge des grands instruments de recherche à l'Institut de chimie (INC).

* mehran.mostafavi@u-psud.fr



Merveilleuses structures

Yan Liang

Ce livre commence avec la fabuleuse histoire en chimie qui nous a amenés à découvrir le monde invisible des molécules, de la création de son langage propre en symbole chimique jusqu'au dernier microscope de pointe en passant par la mécanique quantique. Il se termine par une magnifique galerie de représentations 3D de molécules et autres structures illustrant au mieux toute la beauté de cette science merveilleuse.

Les illustrations 3D et animations présentées dans cet ouvrage sont issues du site Internet *BeautifulChemistry.net* lancé en 2014 et qui compte à ce jour plus de 400 000 visiteurs à travers le monde.

Novembre 2017 / ISBN : 978-2-7598-2135-8 / 136 pages couleur / 19 €

En vente sur laboutique.edpsciences.fr

edpsciences