

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ
Том LIX ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ 1964/1965

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITÉ DE SOFIA
Vol. LIX FACULTÉ DE CHIMIE 1964/1965

ОТДЕЛЕН ОТПЕЧАТЪК

И. Б. ИВАНОВ

ЗА ВРЪЗКАТА МЕЖДУ
ПОВЪРХНОСТНОТО НАПРЕЖЕНИЕ
И ПАРНОТО НАЛЯГАНЕ
НА ЧИСТИТЕ ТЕЧНОСТИ

I. B. IVANOV

SUR LA RELATION ENTRE LA TENSION SUPERFICIELLE
ET LA PRESSION DES VAPEURS DES LIQUIDES PURS

ДЪРЖАВНО ИЗДАТЕЛСТВО „НАУКА И ИЗКУСТВО“
София — 1966

ЗА ВРЪЗКАТА МЕЖДУ ПОВЪРХНОСТНОТО НАПРЕЖЕНИЕ И ПАРНОТО НАЛЯГАНЕ НА ЧИСТИТЕ ТЕЧНОСТИ

И. Б. Иванов

Както парното налягане, така и повърхностното напрежение на чистите течности се определят от междумолекулните сили и от структурата на течността, което означава, че между тях трябва да съществува функционална зависимост. Връзката на парното налягане p с повърхностното напрежение σ може да се изследва, като се мени или температурата T на течността, при което налягането P , упражнено върху нея, се поддържа постоянно, или чрез промяна на P при $T = \text{const}$, или пък като се вземат стойностите на σ и p за различни течности при една и съща температура и налягане. Подобни изследвания са били проведени от Л. Полара [1] и С. А. Войткевич [2]. И двамата са намерили, че величината $T \lg p$ е линейна функция на $\sigma(M/\rho)^{2/3}$, където M е молекулното тегло, а ρ — плътността на течността. Полара е изследвал зависимостта $T \lg p - \sigma(M/\rho)^{2/3}$ за четири вещества (етер, метилформиат, етилацетат, тетрахлорметан) при различни температури — от 323°K до около 500°K . Както се вижда от фиг. 1 (взета от работата на Полара), правите са успоредни с изключение на графиката за метилформиата. Войткевич е получил линейна зависимост за $T \lg p$ от $\sigma(M/\rho)^{2/3}$ за голям брой органични съединения при една и съща температура $T_0 = 293^\circ\text{K}$ (фиг. 2). И двамата автори обосновават теоретично своите резултати, като използват формула, изведена от условието за равенство на химичните потенциали в газовата фаза и в повърхностния слой. Тази формула обаче е валидна за дадено вещество само при постоянна температура. Това личи освен от самия извод и от факта, че коефициентът пред $\sigma(M/\rho)^{2/3}$ зависи от T , а разликата в стандартните химични потенциали — от веществото, което се изследва (вж. формула (7) в [1] и (2) в [2]). При това експерименталните прави имат отрицателен наклон, а теоретичните — положителен. Това показва, че използваната от споменатите автори формула е неприложима за разглежданите от тях случаи.

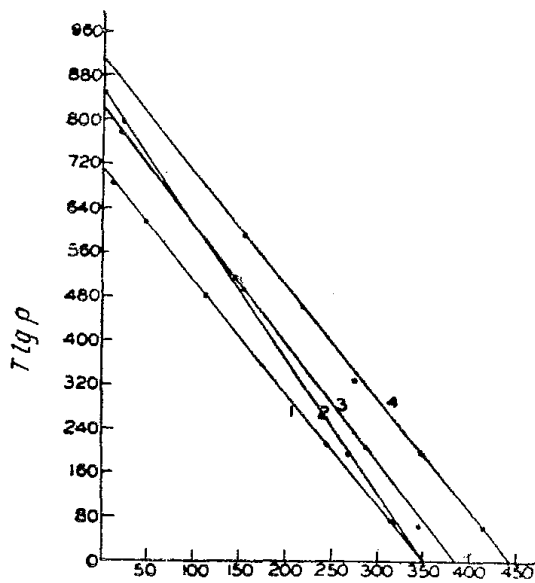
В настоящата работа е направен опит да се изведе теоретична зависимост за връзката $\sigma - \lg p$ в случаите $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

I

Търсената връзка между σ и p (при $P = \text{const}$)

$$(1) \quad \frac{d\sigma}{dp} = -v_g \frac{L}{\lambda},$$

където λ е изпарителната топлина, v_g — молярният обем на парите и L — топлината за обратимото изотермично образуване на единица свободна течна повърхност, би могла да бъде получена направо, като се изходи от уравнението на Клаузиус — Клапейрон за температури, достатъчно по-ниски от критичната,



$$\sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^2$$

Фиг. 1

$$(2) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T v_g}$$

и от неговия „повърхностен“ аналог

$$(3) \quad \frac{d\sigma}{dT} = -\frac{L}{T}.$$

Като се раздели (3) на (2), се получава (1).

Целесъобразно е обаче да се даде и друг извод на (1), тъй като той е по-прецизен и освен това илюстрира един общ термодинамичен метод, който може да се окаже удобен и в много други случаи, а не само за разгледаните в тази статия въпроси. Нека имаме

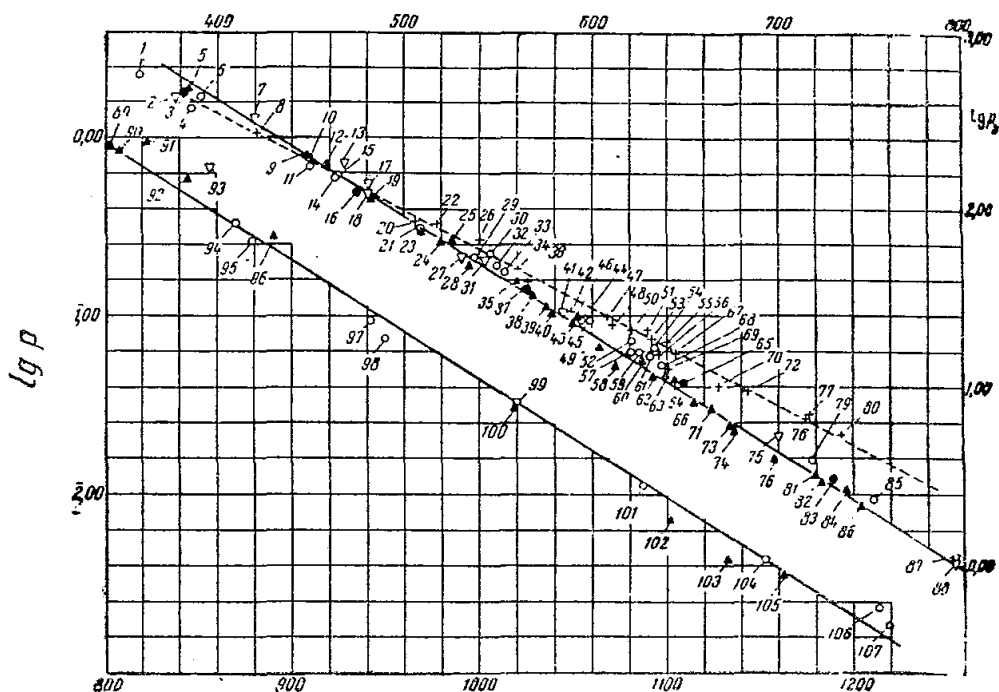
равновесна система течност — пари, при което налягането върху течността P е различно от налягането в газовата фаза p . Ако налягането в цялата система беше еднакво ($P = p$), тя би имала според правилото на фазите само една степен свобода и диференциалът на свободната ѝ енергия F щеше да се дава с израза

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA,$$

където A е междуфазовата площ, S — ентропията и V — обемът на системата. Тъй като $P \neq p$, системата придобива още една степен свобода и в израза за dF трябва да участва още една независима променлива, отчитаща факта, че двете фази не са в механично равновесие. Тогава за dF можем да напишем

$$(4) \quad dF = -SdT - pdV_g - PdV_f + \sigma dA,$$

като с V_f и V_g са означени съответно обемът на течността и на парите ($V_f + V_g = V$). Тъй като при интересувания ни процес се мени T ,



$$\sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^2$$

Фиг. 2

а P е постоянно, удобно е да се работи с енталпията H , където независими променливи са вече S , p , P и A .

$$dH = TdS + V_g dp + V_f dP + \sigma dA.$$

Горният израз е пълен диференциал и поради това трябва да бъде изпълнено условието

$$(5) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_{S, A, P} = \left(\frac{\partial V_g}{\partial A} \right)_{S, p, P}.$$

Дясната страна на последното равенство се преобразува в удобна форма, ако се използва известното свойство на якобиана* (при постоянни p и P):

* Ако имаме функциите $u(x, y)$ и $v(x, y)$, то

$$\frac{du}{\partial x} \quad \frac{du}{\partial y}$$

се записва съкратено като $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$. Лесно се доказва, че $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, v)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v$;

$$\frac{dv}{\partial x} \quad \frac{dv}{\partial y}$$

$$(6) \quad \left(\frac{\partial V_g}{\partial A}\right)_S = \frac{\partial(V_g, S)}{\partial(A, S)} = \frac{\partial(V_g, S)}{\partial(V_g, A)} \frac{\partial(V_g, A)}{\partial(A, S)} = \\ = -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{P, p, V_g} \left(\frac{\partial V_g}{\partial S}\right)_{P, p, A}.$$

От друга страна, тъй като разглежданата система има две степени свобода, когато са фиксирани два интензивни параметъра (например p и P), другите интензивни параметри трябва да останат постоянни, а екстензивните могат да се променят само линейно с нарастване размера на системата — тогава можем да заменим частните производни с отношенията на съответните нараствания. Ако е фиксиран един интензивен параметър, промяната на останалите интензивни параметри не зависи от размера на системата (например при $P = \text{const}$ парното налягане зависи само от температурата). Тогава в лявата част на (5) индексите S и A са излишни. За първата частна производна в дясната част на (6) получаваме

$$(7) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{P, p, V_g} = \frac{\Delta S}{\Delta A} = \frac{L}{T},$$

тъй като при постоянни p и P и температурата на системата остава постоянна, а условието $V_g = \text{const}$ означава, че единствената възможна промяна на системата в случая е увеличаване на площта с ΔA без никакво изпарение.

При постоянни площ, парно налягане и налягане върху течността е възможно само изотермично изпарение, при което (за един грам-мол вещество) $\Delta V_g = v_g$ и $\Delta S = \frac{\lambda}{T}$, така че

$$(8) \quad \left(\frac{\partial V_g}{\partial S}\right)_{P, p, A} = \frac{T v_g}{\lambda}.$$

Като заместим (7) и (8) в (6), а оттам в (5), намираме окончателно

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_P = -v_g \frac{L}{\lambda},$$

т. е. формула (1).

При ниски температури, когато парите се отнасят като идеален газ, получаваме*

$$(9) \quad \frac{d\sigma}{d \ln p} = -R T \frac{L}{\lambda}.$$

Този израз все още не може да се интегрира, тъй като σ и p могат да се менят само когато се мени и T . Затова е неудобно производ-

$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}$ и $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(p, q)} \frac{\partial(p, q)}{\partial(x, y)}$, когато u и v зависят от x и y посредством други функции p и q (вж. [3]).

* Когато специално не е необходим индексът P , ние ще го изпускате.

ната $\frac{d\sigma}{d \ln p}$ да се изрази посредством $d\sigma/d(T \ln p)$. За целта ще въведем означенията $x = \ln p$, $y = T x$ и ще разглеждаме T като функция на x . Като диференцираме функцията $\sigma = \sigma(y[x, T(x)])$, получаваме

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{d\sigma}{dy} \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_T + \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_x \frac{dT}{dx} \right]$$

или

$$\frac{d\sigma}{d \ln p} = \frac{d\sigma}{d(T \ln p)} \left(T + \ln p \frac{dT}{d \ln p} \right),$$

което заедно с уравнението на Клаузиус — Клапейрон (2) дава

$$(10) \quad \frac{d\sigma}{d \ln p} = \frac{d\sigma}{d(T \ln p)} \frac{T}{\lambda} (\lambda + RT \ln p).$$

С помощта на приближеното решение на уравнението на Клаузиус — Клапейрон

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + C,$$

където $C = \lambda_e/RT_e$ е константата на Трутон, (T_e — температура на кипене при налягане една атмосфера и λ_e — изпарителна топлина при тази температура), можем да заменим израза в скоби в последното уравнение с RTC . От друга страна, уравнението на Етвюш

$$\sigma = k(\rho/M)^{2/3} (T_c' - T_c)$$

($T_c' = T_c - 6$, където T_c е критичната температура) в комбинация с (3) дава

$$(11) \quad -\frac{L}{T} = \frac{d\sigma}{dT} = -k(\rho/M)^{2/3}.$$

Замествайки оттук L в (9), а оттам $d\sigma/d \ln p$ в (10), в последна сметка намираме

$$\frac{d\sigma}{d(T \ln p)} = -\frac{k}{C} (\rho/M)^{2/3}.$$

Последното уравнение се интегрира вече лесно, ако игнорираме зависимостта на ρ от T [което впрочем направихме при извода на (11)], тъй като за неасоциирани течности k и C са константи. Така получаваме окончателно

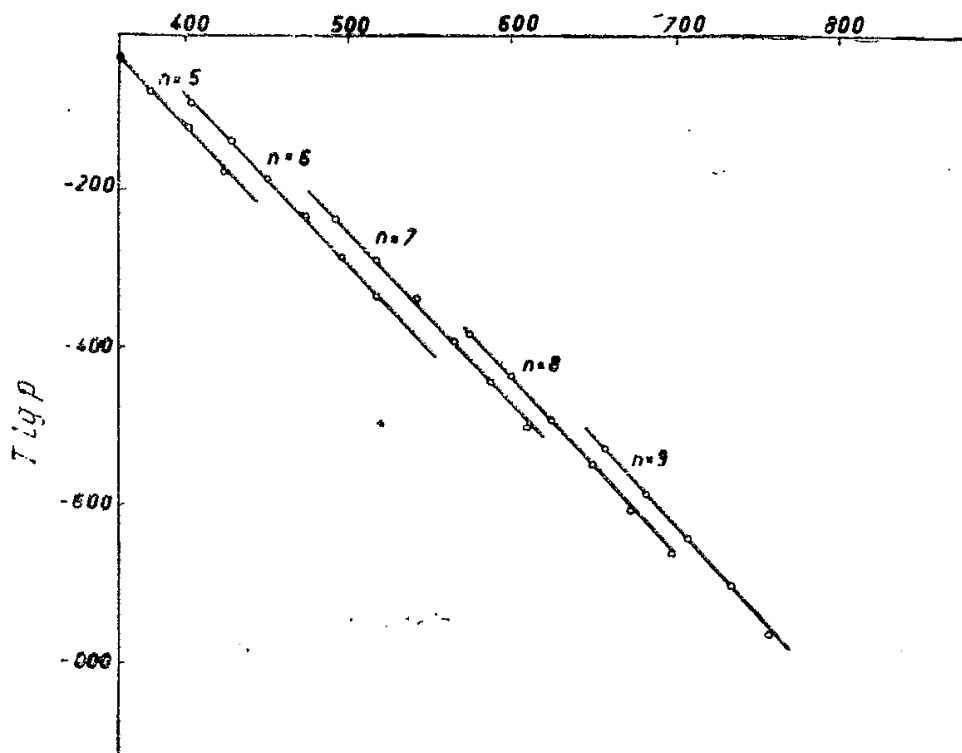
$$(12) \quad T \lg p = -\frac{C}{2,303 k} \sigma (M/\rho)^{2/3} + B,$$

където B е специфична константа за дадено вещество.

Както се вижда, търсената зависимост $T \lg p - \sigma (M/\rho)^{2/3}$ за всички неасоциирани течности е линейна, като наклонът е един и същ. Като

вземем пред вид, че $k = 2,12$ и $C = 10-10,5$, получаваме за ъгловия коэффициент $-\frac{C}{2,303k}$ стойността $-2,05$ до $-2,15$. За да бъде валидно уравнение (12), не е задължително да се спазват законът на Етвюш и правилото на Трутон, т. е. k и C да имат горните стойности. Достатъчно е само отношението им $C/k \approx 4,85$ да остава постоянно.

$$\sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2,3}$$



Фиг. 3

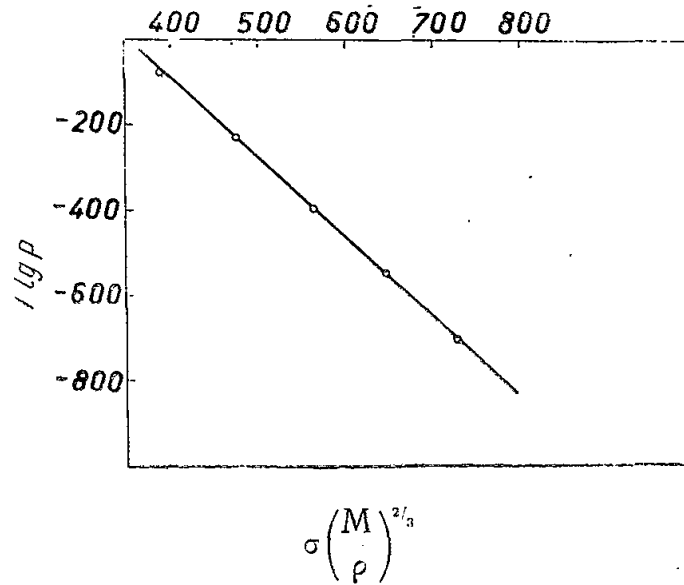
Полученият теоретично наклон чудесно се съгласува с експерименталните резултати — трите криви, приведени от Полара, имат наклон $-2,04$, а отклонението при метилформиата се дължи на високата стойност на константата на Трутон — около 11,7. Изчисленият с $C=11,7$ наклон е $-2,40$, а определеният от графиката е $-2,43$. Не по-лошо е съвпадението с експеримента и при нормалните парафини C_nH_{2n+2} . Както се вижда от фиг. 3, съответните прави за парафините от $n=5$ до $n=9$ са почти успоредни и имат наклон, близък до $-2,18$.

Резултатите на Войткевич [2] могат също да бъдат обяснени с помощта на уравнение (12). За целта то трябва да бъде диференцирано по $\sigma(M/\rho)^{2,3}$ при $T=T_0=\text{const}$, като се има пред вид, че в този случай B вече не е константа. Така намираме, че зависимостта $T_0 \lg p - \sigma(M/\rho)^{2,3}$ има наклон

$$-\frac{C}{2,303 k} + \left\{ \frac{\partial B}{\partial [\sigma (M/\rho)^{2/3}]} \right\} T_0$$

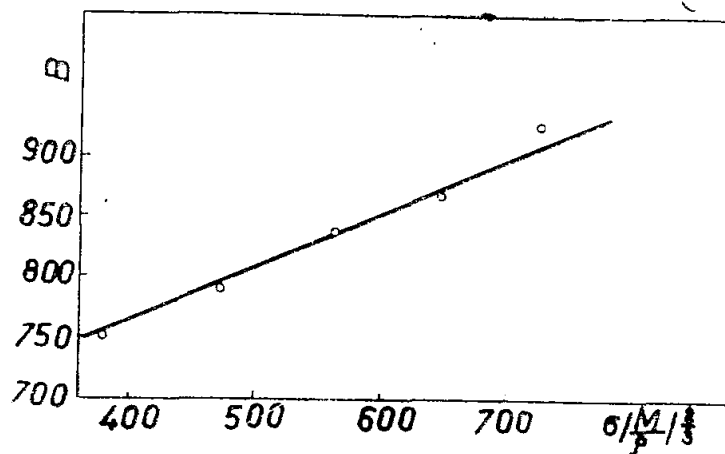
и ще се представя с права линия само когато B зависи линейно от $\sigma (M/\rho)^{2/3}$.

Да вземем за пример пак хомоложния ред на парафините от $n=5$ до $n=9$. От фиг. 4 се вижда, че разглежданата зависимост при



Фиг. 4

$T_0 = 293^\circ\text{K}$ е действително линейна с наклон $-1,88$. Определените от фиг. 3 отрезки B са нанесени на фиг. 5 в зависимост от стойността на



Фиг. 5

$\sigma (M/\rho)^{2/3}$ за съответните вещества при 293°K . Правата има наклон $0,43$, което, сумирано със стойността на $-\frac{C}{2,303 k} = -2,18$ от фиг. 3, дава

за теоретичния наклон на зависимостта — $T_0 \lg p - \sigma (M/\rho)^{2/3}$ стойността — 1,75, т. е. стойност, доста близка до експерименталната — 1,88.

Тъй като Войткевич нанася на ординатата $\lg p$, а не $T_0 \lg p$, за да може да се прави сравнение с неговите резултати, приведените стойности трябва да се разделят с T_0 . Така за експерименталния наклон се получава $6,43 \cdot 10^{-3}$. Войткевич получава $6,62 \cdot 10^{-3}$, но разликата се дължи на факта, че той е изчислил средния наклон за голям брой разнородни вещества — само за нормалните парафини, и от неговите данни трябва да се получи, разбира се, пак $6,43 \cdot 10^{-3}$.

II

По изложения по-горе термодинамичен метод лесно се намира и връзката $\sigma - p$ при постоянна температура и променливо налягане върху течността P . Вместо свободната енергия F [вж. уравнение (4)] в случая е удобно да се въведе нова функция на състоянието $\tilde{F} = F + pV_g$, в която независима променлива е p , а не V_g :

$$d\tilde{F} = -SdT + V_g dp - PdV_f + \sigma dA.$$

Тогава

$$(13) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T, V_f, A} = \left(\frac{\partial V_g}{\partial A}\right)_{T, p, V_f}.$$

Тъй като в лявата производна участвуват само интензивни величини индексите V_f и A са излишни. Дясната производна се преобразува както следва:

$$(14) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial V_g}{\partial A}\right)_{V_f, T, p} &= \frac{\partial(V_g, V_f)}{\partial(A, V_f)} = \frac{\partial(V_g, V_f)}{\partial(V_g, A)} \frac{\partial(V_g, A)}{\partial(A, V_f)} \\ &= -\left(\frac{\partial V_g}{\partial V_f}\right)_{T, p, A} \left(\frac{\partial V_f}{\partial A}\right)_{T, p, V_g} = v_g \left(\frac{\partial V_f}{\partial A}\right)_{T, p, V_g}, \end{aligned}$$

тъй като при постоянство на две интензивни променливи и на площта A единствената възможна промяна на системата е преход на n молекули вещество от едната фаза в другата, при което обемът на първата променя с $\Delta V_f = -nv_f$ (ако процесът е изпарение), а на втората — с $\Delta V_g = nv_g$.

С помощта на (14) уравнение (13) става

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T = \frac{v_g}{v_f} \left(\frac{\partial V_f}{\partial A}\right)_{T, p, V_g}.$$

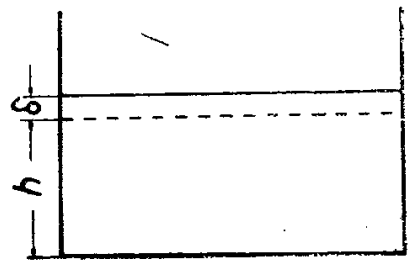
Ако температурата е достатъчно ниска, така че парите да се отнасят като идеален газ, $v_g = \frac{RT}{p}$ и горното уравнение добива окончателно вида

$$(15) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p} \right)_T = \frac{RT}{v_f} \left(\frac{\partial V_f}{\partial A} \right)_{T, p, V_g}$$

Производната $\left(\frac{\partial V_f}{\partial A} \right)_{T, p, V_g}$ има прост физически смисъл — тя дава изменението на обема на течността при промяна на свободната ѝ площ и зависи непосредствено от повърхностната и обемната структура на течността. Действително при $V_g = \text{const}$ (няма изпарение) V_f може да се мени при промяна на A само ако плътността на течността в обема ρ е различна от повърхностната плътност ρ' .

Производната $\left(\frac{\partial V_f}{\partial A} \right)_{T, p, V_g}$ може лесно да бъде изразена посредством ρ и ρ' . Нека в съд с подвижна стена имаме течност с маса m и обем V_f (фиг. 6). Ще приемем, че течността се състои от две фази — обемна с височина h и повърхностна с височина δ . Тогава

$$(16) \quad \left. \begin{aligned} m &= \rho Ah + \rho' A \delta; \\ V_f &= A(h + \delta). \end{aligned} \right\}$$



Фиг. 6

Да преместим подвижната стена така, че площта да се увеличи с dA , а височината да намалее с dh . Тъй като δ при това остава постоянна, обемът на повърхностната фаза се увеличава за сметка на обемната фаза и вследствие разликата в плътностите V_f се променя, докато масата на системата остава неизменна. Като диференцираме уравненията (16) по h и A и от условието $dm = 0$ изразим dh и го заместим в израза за dV_f , намираме

$$\frac{dV_f}{dA} = \frac{\delta}{\rho} (\rho - \rho').$$

Като вземем пред вид освен това, че $v_f = \frac{M}{\rho}$, вместо (15) получаваме

$$(17) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p} \right)_T = RT \frac{\delta}{M} (\rho - \rho').$$

Тъй като с повишение на налягането върху течността се мени както ρ , така и ρ' , твърде вероятно е разликата $\rho - \rho'$ да остава постоянна и тогава връзката $\sigma - \ln p$ ще бъде линейна. При това, ако $\rho > \rho'$ (както е за очакване при повечето течности вследствие на по-слабото притегляне на повърхностните молекули) и σ , и p ще растат с нарастването на P , а ако $\rho < \rho'$ — парното налягане ще расте, а повърхностното напрежение ще намалява. Вторият случай би могъл да се реализира при силно анизотропни молекули, които се подреждат в повърхностния слой.

Опитната проверка на уравненията (15) и (17) надали е възможна, но те могат да се окажат полезни за теорията на микрохетерогенните обекти, тъй като свързват непосредствено структурата на течността с повърхностното напрежение и химическия потенциал (чрез $\ln p$).

Катедра по физикохимия

Представена на 12. XII. 1965 г.

Таблица

Данни към фиг. 3 [4]

T	p atm	$T \lg p$	σ dyn/cm	ρ g/cm ³	$\sigma (M/\rho)^{2/3}$
ПЕНТАН					
273	$24,10 \cdot 10^{-2}$	— 168	18,27	0,6455	424
283	$37,40 \cdot 10^{-2}$	— 121	17,19	0,6360	402
293	$55,80 \cdot 10^{-2}$	— 74	16,09	0,6262	379
303	$80,90 \cdot 10^{-2}$	— 30	15,00	0,6163	359
ХЕКСАН					
273	$5,96 \cdot 10^{-2}$	— 334	20,50	0,6772	518
283	$9,97 \cdot 10^{-2}$	— 283	19,46	0,6684	496
293	$15,95 \cdot 10^{-2}$	— 233	18,41	0,6594	474
303	$24,60 \cdot 10^{-2}$	— 185	17,37	0,6502	450
313	$36,70 \cdot 10^{-2}$	— 136	16,32	0,6409	428
323	$53,40 \cdot 10^{-2}$	— 88	15,28	0,6315	404
ХЕПТАН					
273	$1,49 \cdot 10^{-2}$	— 498	22,31	0,7077	609
283	$2,71 \cdot 10^{-2}$	— 443	21,30	0,6923	587
293	$4,67 \cdot 10^{-2}$	— 390	20,28	0,6838	564
303	$7,68 \cdot 10^{-2}$	— 335	19,27	0,6725	542
313	$12,17 \cdot 10^{-2}$	— 286	18,26	0,6664	517
323	$18,62 \cdot 10^{-2}$	— 236	17,25	0,6576	492
ОКТАН					
273	$3,77 \cdot 10^{-3}$	— 661	23,75	0,7188	697
283	$7,40 \cdot 10^{-3}$	— 603	22,77	0,7108	672
293	$13,77 \cdot 10^{-3}$	— 546	21,78	0,7026	648
303	$24,30 \cdot 10^{-3}$	— 489	20,80	0,6943	624
313	$40,90 \cdot 10^{-3}$	— 434	19,82	0,6860	600
323	$66,20 \cdot 10^{-3}$	— 381	18,84	0,6776	574

Продължение

T	p atm	$T \lg p$	σ дин см	ρ g/cm ³	$\sigma (M \sigma)^2$
НОНАН					
273	$9,30 \cdot 10^{-4}$	— 826	24,84	0,7332	777
283	$21,20 \cdot 10^{-4}$	— 762	23,90	0,7254	752
293	$40,60 \cdot 10^{-4}$	— 700	22,96	0,7176	727
303	$77,00 \cdot 10^{-4}$	— 640	22,01	0,7098	703
313	$138,50 \cdot 10^{-4}$	— 582	21,07	0,7018	678
323	$238,00 \cdot 10^{-4}$	— 525	20,13	0,6936	652

ЛИТЕРАТУРА

1. Póllaga, L. Z., J. Chem. Phys., **46**, 1163 (1942).
2. Войткевич, С. А., Ж. физ. хим., **37**, 1029 (1963).
3. Ландау, Л. Д. и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука (1964).
4. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Госуд. научно-техн. изд. нефтяной и горно-топливной л-ры (1960).

SUR LA RELATION ENTRE LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA PRESSION DES VAPEURS DES LIQUIDES PURS

I. B. Ivanov

Résumé

Dans ce travail a été étudiée théoriquement la relation de la tension superficielle σ avec la pression des vapeurs p dans le cas de température variable T . D'une manière thermodynamique on a obtenu une équation différentielle, reliant σ et $\lg p$. A l'aide de l'équation d'Eötvös et d'une des solutions approximatives de l'équation de Clausius-Clapeyron l'équation différentielle peut être simplifiée et intégrée. Il s'avéra que la relation $T \lg p - \sigma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ (M — poids moléculaire du liquide, ρ — sa densité) doit être linéaire avec la même inclinaison égale à peu près à $-2,10$ pour tous les liquides, soumis à la règle de Trouton et à la loi d'Eötvös, à condition que l'intervalle de températures envisagé ne soit pas trop large. Cette conclusion est très bien confirmée par les données expérimentales — dans le cas des paraffines normales l'inclinaison s'est avérée égale à $-2,18$, tandis que dans le cas de quelques autres substances — environ $-2,04$. Les résultats obtenus permettent aussi d'expliquer la relation linéaire, trouvée par S. A. Voitkevitch [2], entre $\lg p$ et $\sigma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ dans le cas de liquides différents à température constante — dans ce but il est nécessaire que la constante d'intégration B dans l'équation (12)

$$T \lg p = -\frac{C}{2,303 k} \sigma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} + B,$$

où C est la constante de Trouton et K — la constante d'Eötvös, soit une fonction linéaire de $\sigma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ à la température constante pour les différentes substances.

Enfin on a étudié aussi la relation entre la tension superficielle et la pression des vapeurs dans le cas de température constante, mais la pression à laquelle est soumis le liquide varie. On a obtenu une équation reliant immédiatement σ et p à la structure du liquide.