

[LC23] Évolution et équilibre chimique

Émilie Tisserond & Clément Moissard

Contexte de la leçon

La leçon se destine à des élèves de classe préparatoire de deuxième année.

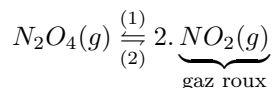
Nous supposons comme prérequis :

- Les premier et second principes de la thermodynamique
- L'activité chimique
- La notion de quotient de réaction
- Les définitions et calculs de grandeurs standard de réaction

Introduction

Dans la nature ou l'industrie, sous certaines conditions de température et de pression, se déroulent des réactions chimiques, ou modifications de la composition d'un système chimique. Comme tout phénomène débouchant sur un équilibre, ces réactions peuvent être comprises comme une compétition entre d'une part la minimisation de l'énergie (création de liaisons et configurations favorables) et d'autre part l'entropie (augmentation du désordre).

Commençons par observer l'équilibre suivant :



Protocole expérimental :

Préparation sous hotte

- Placer 5g de copeaux de cuivre solide dans un peu d'eau dans un cristalliseur.
- Placer un entonnoir retourné sur le cuivre.
- Verser, à l'aide d'une pipette pasteur, de l'acide nitrique sur le cuivre par le tube de l'entonnoir.
- Des vapeurs rousses (*toxiques*) vont s'échapper de l'entonnoir, les récupérer dans une seringue préalablement fermée hermétiquement en faisant fondre l'extrémité avec un bec benzène.

cf Transparents 1 & 2

1 Une fonction d'état thermodynamique, l'enthalpie libre G

1.1 Notion de potentiel thermodynamique

Potentiel thermodynamique : Fonction d'état qui permet de déterminer l'état d'équilibre d'un système par son extrémisation.

Pour un *système isolé*, on a $\Delta S_{isolé} \geq 0$

En pratique, il est bien plus aisé de travailler non pas avec un système isolé, mais avec un *système fermé*, c'est à dire qu'il n'échange toujours pas de matière avec le milieu extérieur, mais il peut maintenant échanger de l'énergie. C'est le cas, par exemple, d'une réaction effectuée dans un bécher.

1.2 G, potentiel thermodynamique d'une transformation monobare et monotherme

À l'aide des Premier et Second principes de la thermodynamique, nous allons chercher à construire un potentiel thermodynamique adapté aux conditions usuelles en chimie :

Rappels :

monotherme : $T_i = T_f = T_{ext}$

monobare : $P_i = P_f = P_{ext}$

Le deuxième principe donne :

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \frac{Q}{T_{ext}}$$

Et le premier principe donne :

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q = -P_{ext}(V_f - V_i) + Q$$

Remarque : Par soucis de clarté, on se restreint au cas où seules les forces de pression travaillent (c'est aussi ce qui est fait dans les livres de prépa), mais l'existence d'un travail autre que celui des forces de pression est tout à fait envisageable. C'est le cas par exemple, pour la photosynthèse (cf [1]), ou, plus proche du programme, des réactions d'électrolyse.

On obtient

$$\begin{aligned}(U_f - T_{ext}S_f + P_{ext}V_f) - (U_i - T_{ext}S_i + P_{ext}V_i) &\leq 0 \\(U_f - T_fS_f + P_fV_f) - (U_i - T_iS_i + P_iV_i) &\leq 0\end{aligned}$$

On peut alors définir une grandeur G , qu'on appelle l'enthalpie libre, sous la forme :

$$\boxed{G = U - TS + PV = H - TS}$$

L'enthalpie libre G est ainsi construite naturellement de manière à être le potentiel thermodynamique pertinent pour décrire des réactions monobares et monothermes, puisqu'elle vérifie :

$$\boxed{\Delta G \leq 0}$$

et on a $\boxed{dG = 0}$, minimum de G à l'équilibre.

2 Critères d'évolution et d'équilibre pour un système physico-chimique

2.1 Notion d'affinité chimique

Jusqu'ici, nous avons parlé de notions générales en thermodynamique, sans expliciter la description que cela permet de donner des systèmes chimiques. L'enthalpie libre dépend en effet également de l'avancement de la réaction que l'on étudie :

$$G = G(T, P, \xi)$$

On peut exprimer une variation élémentaire de G en utilisant ses dérivées partielles par rapport à chacune de ses variables :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

Ou, si on pose :

$$\boxed{\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = \Delta_r G \text{ (J/mol)}}$$

où A est appelée l'affinité chimique; on peut utiliser l'identité thermodynamique (qui se démontre à partir de la définition de G pour les deux premiers termes, et où on pose \mathcal{A} pour pouvoir écrire le dernier terme :

$$dG = -SdT + VdP - \mathcal{A}d\xi$$

Il est à noter que l'on aurait aussi pu choisir un autre jeu de variables pour décrire le système :

- (T, P, ξ) = variables de "de Donder"
- (T, P, n_i) = variables de Gibbs

où n_i est la quantité de matière de l'espèce i .

De la même manière que précédemment, on peut poser :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

et écrire :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Puisque l'avancement permet d'exprimer en une seule variable la composition du système chimique (à partir de la connaissance des ν_i), on se doute bien que son utilisation sera plus aisée, et c'est pour ça qu'on privilégie les variables de de Donder.

Si on note ν_i les coefficients stœchiométriques, on peut montrer (en utilisant le théorème d'Euler, plus au programme de classe prépa) :

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

ce dont on se servira à la partie 2.3.

2.2 Affinité chimique : critère d'évolution et d'équilibre

On se place dans le cas d'une transformation isobare ($P = C^{te}$) et isotherme ($T = C^{te}$), cas extrêmement courant dans un laboratoire de chimie (penser à un bécher). On a alors :

$$dG = -\mathcal{A}d\xi$$

état d'équilibre : $dG = 0 \Leftrightarrow \boxed{\mathcal{A} = 0}$
 critère d'évolution : $dG < 0 \Leftrightarrow \boxed{\mathcal{A}d\xi > 0}$

Bilan : On distingue donc deux cas :

$$\begin{aligned} \mathcal{A} > 0 &\Rightarrow d\xi > 0 : \text{sens direct} \\ \mathcal{A} < 0 &\Leftrightarrow d\xi < 0 : \text{sens indirect} \\ \text{équilibre} &: \mathcal{A} = 0 \end{aligned}$$

Remarque : C'est probablement pour avoir une "condition positive" que l'on a choisi de mettre un signe "moins" dans la définition de \mathcal{A} .

2.3 L'affinité chimique et le quotient de réaction Q_r

On peut montrer que (cf [4])

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

où a_i est l'activité chimique.

$$\mathcal{A} = - \sum_i \mu_i \nu_i = \underbrace{\sum_i \mu_i^\circ \nu_i}_{\mathcal{A}^\circ} - RT \underbrace{\sum_i \nu_i \ln(a_i)}_{\ln(\prod a_i^{\nu_i})}$$

$$\rightarrow \boxed{\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln(Q_r)}$$

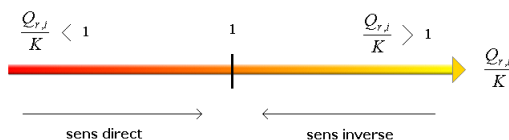
état d'équilibre :

$$\mathcal{A} = 0 \Leftrightarrow \boxed{\mathcal{A}^\circ = RT \ln(\underbrace{Q_{r, \text{éq}}}_{K^\circ})}$$

critère d'évolution :

$$\mathcal{A} = RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_r}\right)$$

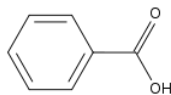
- $\mathcal{A} > 0$, $Q_r < K^\circ \Rightarrow$ *sens direct*
- $\mathcal{A} < 0$, $Q_r > K^\circ \Rightarrow$ *sens indirect*



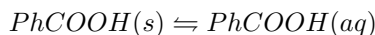
Q_r peut s'exprimer à partir des activités chimiques (pression partielle pour les gaz, concentration pour les liquides), qui peuvent elles-mêmes être reliées aux quantités de matières des espèces considérées. K° peut être, comme nous allons le voir dans la partie suivante, calculée à partir de données tabulées. Nous nous sommes donc dotés d'un formalisme permettant de prévoir le sens d'évolution et l'état d'équilibre d'un système chimique sous certaines conditions de température et de pression.

2.4 Application à l'étude de la dissolution de l'acide benzoïque

acide benzoïque :



On étudie l'équilibre



cf *Transparent 3*

Protocole expérimental :

- L'acide benzoïque est mis en excès dans le bécher d'eau de sorte que l'on ait un équilibre solide/aqueux (d'ailleurs toujours bien veiller à ce que le mélange contienne des cristaux solides).
- Il faut s'arranger pour avoir un volume équivalent au milieu de la burette graduée, c'est-à-dire choisir correctement la concentration de soude titrante. C'est à faire en fonction de la température à laquelle on manipule (température ambiante : prendre un thermomètre ou bain thermostaté), la concentration d'acide benzoïque à laquelle on s'entend est alors donnée par le K° .

Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{[PhCOOH(aq)]}{C^\circ}$$

Et on peut obtenir la constante de réaction K° à partir de données tabulées :

$$-RT \ln(K^\circ) = -\mathcal{A}^\circ = \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$22,8 \text{ kJ/mol}$ $47,2 \text{ J/mol/K}$

à $20^\circ (293\text{K})$ on trouve $K^\circ = 0,025$ et $Q_{r,initial} = 0$

La réaction se déroule donc dans le *sens direct* et la théorie nous permet de prévoir une concentration à l'équilibre : $[PhCOOH(aq)]_{\acute{e}q,th} = 0,025 \text{ mol/L}$

La manipulation donne (si on attend suffisamment longtemps) $[PhCOOH(aq)]_{\acute{e}q,exp} = 0,011 \text{ mol/L}$

Le fait que la valeur de la concentration à l'équilibre trouvée expérimentalement soit bien inférieure à celle prédite par la théorie vient du fait que les effets thermodynamiques, seuls, ne suffisent pas à décrire une réaction chimique. Il existe aussi au sein du système des effets de cinétique, qui feront l'objet d'un autre cours, et pour lesquels on voit, à première vue, que la température joue un rôle important.

Remarque : *Il serait peut être plus malin de faire l'expérience que l'on présente au jury avec le bécher à 50° , afin que l'illustration du cours soit plus parlante. On pourra de toute façon parler de la cinétique lorsqu'on évoquera les résultats à d'autres températures dans la partie suivante.*

3 Influence des paramètres (P,T) physiques sur l'évolution de l'équilibre

3.1 Influence de la température

Loi de Van't Hoff (démonstration à savoir, mais hors programme classe prépa) :

$$\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- $\Delta_r H^\circ > 0$ endothermique
 $K^\circ \nearrow$ en fonction de $T \Rightarrow$ déplacement dans le sens direct
- $\Delta_r H^\circ < 0$ exothermique
 $K^\circ \searrow$ en fonction de $T \Rightarrow$ déplacement dans le sens indirect

acide benzoïque :

$$T = 50^\circ \text{C} (323\text{K})$$

$$K^\circ = 0,060 \longrightarrow [PhCOOH]_{\acute{e}q,th} = 0,060 \text{ mol/L}$$

expérimentalement on trouve :

$$[PhCOOH]_{\acute{e}q,exp} = 0,058 \text{ mol/L}$$

dioxyde d'azote :

3.2 Influence de la pression

Loi de le Chatelier : Pour une augmentation de la pression, l'évolution a toujours lieu dans le sens d'une diminution de la quantité de matière de gaz.

Remarque : Remarque du correcteur : *Attention ici, cette loi, bien qu'historique et le plus souvent très utile, ne doit pas laisser croire que la pression n'a aucune influence sur les équilibre en phase condensée. Si on considère par exemple l'équilibre $C(gr) \rightleftharpoons C(d)$, on peut montrer que le diamant est formé pour des pressions de l'ordre de 14.10^3 bar , la pression a une influence, bien qu'elle soit faible.*

dioxyde d'azote :

Bilan, principe de modération de le Chatelier (1888) : Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance.

(Rappelle la loi de Lenz en induction magnétique)

Conclusion

On peut prévoir le sens d'évolution et l'état d'équilibre d'une réaction chimique à partir d'un formalisme relativement simple qui découle de principes fondamentaux et bien connus (Premier et Second principes). Dans les cours suivants, nous aurons l'occasion de voir toute l'importance de la thermodynamique dans les réactions d'oxydo-réduction, et ainsi saisir la vastitude du champ d'application de cette théorie. Il ne faut cependant pas croire que la description des réactions chimiques, même d'un point de vue macroscopique, s'arrête là, puisque, comme nous nous en sommes rendus compte avec les résultats "inattendus" de nos expériences, la cinétique joue un rôle important. Prenons comme exemple la synthèse industrielle de l'ammoniac (NH_3), la réaction étant exothermique, la thermodynamique prévoit qu'un abaissement de la température favorisera la formation de l'ammoniac, cependant, à de faibles température, la réaction est tellement lente qu'à des échelles de temps raisonnables, elle ne se produit tout simplement pas, on parle de "blocage cinétique". Nous discuteront également de ces notions plus tard dans l'année.

Questions du correcteur

- À la fin de votre leçon, vous parlez de la loi de Lenz, savez vous quand est ce que les élèves voient cette loi ? (*L'induction est maintenant vue en première année en classes prépa.*)
- Pouvez-vous faire un commentaire sur l'entropie standard de réaction dans la manip. avec le NO_2 , lorsque P augmente ? (*Dans le sens (1) $\Delta_r S^\circ > 0$, le désordre augmente, dans le sens (2) au contraire, l'entropie diminue, on a donc, lorsque P augmente, une réaction dans laquelle l'entropie diminue, ce qui est surprenant mais ne doit pas choquer : le système n'est pas isolé.*)
- Vous citez la Loi de Le Chatelier en parlant exclusivement des espèces gazeuses, que se passe-t-il si il n'y a pas de gaz ? (*Dans les livres de l'ancien programme, on trouvera une expression plus générale de cette loi, prenant en compte le volume molaire, évidemment bien plus élevé pour un gaz que pour un système en phase condensée, mais non nulle pour autant, et cela prend toute son importance lorsqu'il n'y a pas de gaz.*)
- Pour votre dosage qui n'a pas vraiment marché, un commentaire sur la valeur du volume de soude versé ? (*1,5mL de soude ont été versé pour atteindre l'équivalence, ce qui, pour une burette de 25mL, est assez ridicule. Il est d'usage de considérer qu'un dosage est précis lorsque l'équivalence est atteinte pour un volume versé compris entre la moitié et les deux-tiers du volume de la burette, nous avons donc mal choisi la concentration molaire (0.1mol/L) et il faudrait en choisir une plus faible (On a mit la bonne valeur dans le protocole plus haut.)*)
- Est ce que ça vous étonne de ne pas trouver la bonne valeur ? (*Non, cinétique.*)

- Que faudrait-il faire pour éviter d'attraper des cristaux en pipettant ?
(Filtrer.)
- Pour la manip. à 50°, comment avez-vous procédé pour la dissolution et le dosage ?
(On place le bécher dans un bain thermostaté à 50°C, dans l'idéal il faudrait filtrer, mais on a peur que ça refroidisse la solution et que l'acide benzoïque recristallise dans le filtre, donc on peut aussi essayer d'éviter les cristaux (visibles) avec la pipette, puis pour le dosage, on peut le faire à température ambiante, puisque même si l'acide benzoïque recristallise à cause de la température, on le consomme via le dosage, et on déplace à nouveau l'équilibre dans le sens de sa dissolution.)
- Partie III.3, vous écrivez $\mathcal{A}^\circ = RT \ln(Q_{r, \text{éq}})$ et $K^\circ(T) \equiv Q_{r, \text{éq}}$, et c'est ainsi que vous définissez K° . Comment savez-vous que $Q_{r, \text{éq}}$ ne dépend que de la température ?
(Par définition de \mathcal{A}° .)
- Comment s'appelle la relation $Q_{r, \text{éq}} = K^\circ$?
(Loi d'action des masses (vieille appellation) ou relation de Guldberg et Waage.)
- Pouvez-vous revenir sur la démonstration de $\Delta G \leq 0$?
(Il y a plusieurs moyens de le faire, mais l'idée est toujours celle présentée au début de la leçon, d'utiliser le premier et le second principe.)
- Vous avez écrit la loi de Van't Hoff sans démonstration, est elle déjà connue des élèves ? D'où sort-elle ? (La démonstration est hors programme, et se fait à partir de la loi de Gibbs-Helmoltz, elle aussi hors programme, dont la démonstration (hors programme) se fait à partir de la définition de $G = H - TS$ et de l'expression différentielle de l'entropie : $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)$.)
- Démontrer les lois de Gibbs-Helmoltz et de Van't Hoff.
- La loi de Van't Hoff permet de dire que lors d'une augmentation de la température, l'équilibre se déplace dans quel sens ? Comment l'énoncer simplement ?
(L'équilibre se déplace toujours dans le sens endothermique.)
- Comment le démontreriez vous de manière plus profonde ? La démonstration se fait à partir de la différenciation de l'affinité chimique, ce qui n'est plus dans les nouveaux programmes. Elle se trouve dans les livres d'avant la réforme.
- Pouvez vous remonter la manip. de la seringue ?

Commentaires

| **Remarque :** Une bonne partie des commentaires est incluse dans les réponses aux questions.

Pour le dioxyde d'azote (NO_2) :

La première manip. est faite trop rapidement. Soit la faire plusieurs fois, soit bien attirer l'attention dessus.

Pour l'acide benzoïque (PhCOOH) :

Il faut filtrer la solution saturée, on peut demander aux techniciens de le faire. Cependant, si le dosage donne des résultats parfaitement cohérents sans filtrer, on pourra difficilement vous reprocher d'avoir mal manipulé. En revanche si ça rate, on risque de nous en vouloir. Si on filtre, il faut quand même garder un bécher témoin avec la solution saturée, et dire qu'on a effectué un filtrage, sinon on ne peut pas "prouver" que la solution était saturée.

S'arranger pour que le dosage paraisse moins "à l'arrache". Les porte burettes sont bringuebalents à souhait, alors il faut rapprocher le plus possible la burette du bécher pour ne pas donner l'impression qu'une goutte

sur deux va partir à côté.

Faire la manip. le plus tôt possible et laisser l'agitation jusqu'au dernier moment.

Si la manip. marche mieux à 50°C qu'à température ambiante, autant présenter celle à 50° en live et pas l'autre.

La concentration du titrant (NaOH , 1mol/L) est mal choisie, puisque l'équivalence a été atteinte dès $1,5\text{mL}$ versés, pour une burette de 25mL . Il faut vider entre la moitié et les $2/3$ de la burette. On peut demander au technicien de nous faire une solution de soude à la bonne concentration.

Commentaires sur la leçon :

La leçon est bonne et passe à peu de choses d'être très bonne, mais certaines choses manquent. (en particulier les manips, toutes plus ou moins ratées).

L'introduction de G à partir de presque rien en quelques minutes est très jolie. Par contre, ça fait bizarre de parler de μ très rapidement quelques secondes après, comme si il était déjà connu alors qu'il est défini, justement, à partir de G . (Cela dit, on peut défendre la façon de faire qu'on a utilisée, en arguant que μ pourrait être vu plus en détail plus tard, qu'il ne sert à notre raisonnement que pour le calcul de \mathcal{A} et que de toute façon, le programme n'en dit pas beaucoup plus que ce qu'on a fait, puisque la formule $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ln(a_i)$ est admise.)

La première démonstration aurait pu être faite différemment, en écrivant directement $dG = \dots$, et en faisant intervenir les Premier et Second principes par la suite pour simplifier des termes, et aboutir à $dG = -T\delta S_c$, qui est une relation importante à écrire.

Il faudrait plus insister sur la relation de Guldberg et Waage, et sur la manière dont elle permet de prédire l'évolution d'un système chimique. Cette loi est connue et utilisée des étudiants depuis plus d'un an au moment où on leur fait la présente leçon, et bien insister sur le fait qu'ils savent maintenant d'où cela vient est important.

K° est simplement un nombre inventé pour que l'expression de \mathcal{A} ait une expression en log. Sa vraie définition est $\Delta_r G^{\circ} = -RT\ln(K^{\circ})$. Bien insister là-dessus, et mieux structurer la définition de K° .

L'influence de la pression n'est plus traitée de la manière qu'on l'a présentée. On se place dans un point de vue de stratégie pour améliorer des rendements industriels en changeant volontairement la valeur de K° ou Q_r , et la pression fait partie des facteurs pouvant participer à ce changement.

On peut montrer proprement l'influence de P sur l'équilibre, de manière à prendre également en compte le cas des phases condensées.

Il existe des manips sur les complexes du Cobalt qui peuvent également illustrer cette leçon. (cf [3])

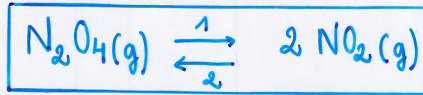
4 References

- [1] **éditions De Boeck, Chime, Un accompagnement au quotidien, PC/PC*, Tristan Ribeyre.** NOUVEAUX PROGRAMMES. Livre très pédagogique (un peu lent), contenant pas mal d'exemples de culture générale (parler de la photosynthèse dans un cours de chimie est par exemple bienvenu).
- [2] **éditions Odile Jacob, Thermodynamique, Ilya Prigogine.** Un livre stimulant (écrit par un prix Nobel de Chimie thermodynamicien) qui ne fait aucune distinction entre thermodynamique et termochimie, ce qui est très agréable. Bourré de remarques profondes (*ex : On peut choisir des corps de référence pour les calculs des $\Delta_f H^{\circ}$ parce que les éléments ne se transforment pas l'un en l'autre*)

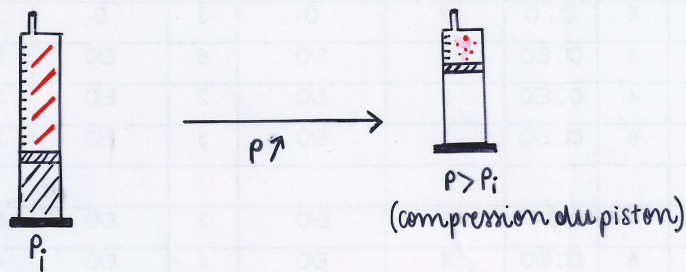
- [3] **éditions Dunod, l'épreuve orale du capès de Chime, Florence Porteu-de Buchère.** Pour les manip sur les complexes du Cobalt. Je n'ai jamais ouvert ce livre, mais Clément Dollinger me l'a conseillé à la fin de la leçon.
- [4] **éditions TEC&DOC, Chimie PC PC* , Pierre Grécias et Stéphane Rédoglia.** Nouveaux programmes.
- [5] **éditions Bréal, Thermodynamique PC-PSI, Nicolas Choimet, Les nouveaux précis Bréal.** Pour l'introduction de la fonction enthalpie libre.

5 Annexe : Transparents

Transparent 1



à $T \approx \text{cte}$



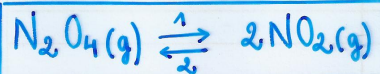
* dans le sens direct (1): production de 2 moles de gaz pour une mole de gaz consommée

* **loi de Le Chatelier** = lorsque $P \uparrow$, déplacement de l'équilibre pour limiter la production de gaz

→ déplacement de l'équilibre vers la formation de N_2O_4 (sens indirect)
(2)

⇒ on observe une décoloration du mélange

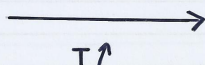
Transparent 2



à $P \approx \text{cste}$



$T = T_{\text{amb}}$



$T = 50^\circ\text{C}$

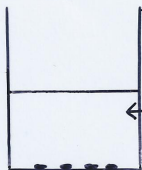
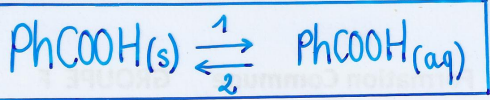
* réaction endothermique : $\Delta_r H^\circ = 75,6 \text{ kJ/mol} > 0$

* loi de Van't Hoff : lorsque $T \uparrow$, on $\uparrow K^\circ$

→ déplacement de l'équilibre vers la formation de NO_2 (sens direct)
(1)

⇒ on observe une couleur rousse plus intense

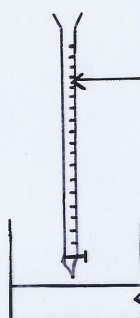
Transparent 3



eau distillée (~50mL)
+ PhCOOH (s) en excès

à $\left\{ \begin{array}{l} P = P_{amb} \\ T = T_{amb} \end{array} \right.$

dosage colorimétrique



NaOH ($C' = 0,1 \text{ mol/L}$)

20 mL de solution préparée ($C = ?$)
+ quelques gouttes de phénolphthaléine

	$\text{PhCOOH}_{(aq)}$	+	$\text{OH}^{-}_{(aq)}$	\longrightarrow	$\text{PhCOO}^{-}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
EI(mol)	CV		$C'V_{\text{versé}}$		0		/
à l'équivalence (mol)	$CV - \xi_{\text{ég}} = 0$		$C'V_{\text{versé}} - \xi_{\text{ég}} = 0$		$\xi_{\text{ég}}$		/

$$C = \frac{C' V_{\text{versé}}}{V}$$