

## 6.1. Energie et enthalpie libres :

### 6.1.1. L'enthalpie libre :

#### 1. Définition :

D'après le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique, une transformation est spontanée (irréversible) si :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

Où :  $\Delta S_{\text{ext}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T}$  ( $Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{sys}}$ ) lorsque la transformation est effectuée à une température constante T.

Pour une transformation isobare :  $Q_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} \implies \Delta S_{\text{ext}} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T}$

D'où :  $\Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} > 0 \implies T \Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}} > 0 \implies \Delta H_{\text{sys}} - T \Delta S_{\text{sys}} < 0$

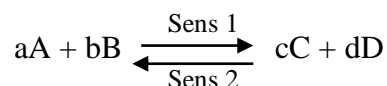
Par définition le terme :  $\Delta H - T \Delta S$  est appelé « enthalpie libre » ou « fonction de GIBBS » noté  $\Delta G$  d'où

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS$$

Pour une réaction chimique :



Si :  $\Delta G < 0 \implies$  la réaction a lieu dans le sens direct (sens1) ; elle est spontanée.

Si :  $\Delta G > 0 \implies$  la réaction a lieu dans le sens inverse (sens 2).

Si :  $\Delta G = 0 \implies$  le système est à l'état d'équilibre.

#### 2. Évolution de l'enthalpie libre en fonction de pression partielle :

On a  $G = H - TS = U + PV - TS$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Or  $dU = TdS - PdV$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

A T = cste on aura  $dG = VdP$

Pour une variation de pression de  $P_1$  à  $P_2$

$$\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} VdP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$G_T^{P_2} = G_T^{P_1} + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Dans les conditions standards, on définit l'enthalpie libre molaire standard à la température T noté  $G^\circ_T$  et l'enthalpie libre molaire du gaz à la température T et à la pression P est donnée par l'expression :

$$G_T^P = G^\circ_T + RT \ln P$$

Dans le cas d'un mélange gazeux supposé parfait : l'enthalpie libre molaire de chaque constituant i sous sa pression partielle  $P_i$  à la température T est donné par :

$$G_T^P(i) = G^\circ_T(i) + RT \ln P_i$$

L'enthalpie libre total du mélange ( $G_T^P(\text{tot})$ ) est donné par :

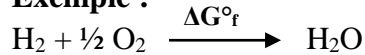
$$G_T^P(\text{tot}) = \sum n_i G_T^P$$

### 3. Calcul de la variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique :

#### 3.1. L'enthalpie libre standard de formation ( $\Delta G_f^\circ$ ) :

On appelle enthalpie libre standard de formation d'un composé ( $\Delta G_f^\circ$ ), la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constituants dans les conditions standards.

**Exemple :**

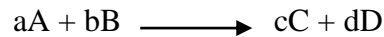


$$\Delta G_f^\circ(\text{corps simple}) = 0$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{O}_2) = \Delta G_f^\circ(\text{N}_2) = 0$$

#### 3.2. L'enthalpie libre d'une réaction chimique :

Soit une réaction chimique s'effectuant à  $P = \text{cste}$  et  $T = \text{cste}$  :



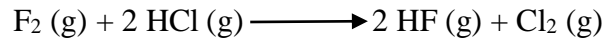
$$\Delta G_R^\circ = (c \Delta G_f^\circ(C) + d \Delta G_f^\circ(D)) - (a \Delta G_f^\circ(A) + b \Delta G_f^\circ(B))$$

Dans le cas général :

$$\Delta G_R^\circ = \sum \nu_j \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i \Delta G_f^\circ(\text{réactifs})$$

**Exemple :**

Calculons  $\Delta G_{298}^\circ$  de la réaction suivante :



Avec :

$$\Delta G_f^\circ(\text{HCl}) = -95,18 \text{ KJ/mol} ; \Delta G_f^\circ(\text{HF}) = -276,21 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_R^\circ = 2\Delta G_f^\circ(\text{HF}) + \Delta G_f^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{F}_2) - 2\Delta G_f^\circ(\text{HCl})$$

$$\Delta G_R^\circ = -362,06 \text{ KJ} < 0 \implies \text{La réaction est spontanée dans les conditions standards.}$$

#### 6.1.2. L'énergie libre :

Pour une transformation irréversible on a :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

Où :  $\Delta S_{\text{ext}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T}$  ( $Q_{\text{ext}} = -Q_{\text{sys}}$ ) lorsque la transformation est effectuée à une température constante  $T$ .

$$\text{Pour une transformation isochore : } Q_{\text{sys}} = \Delta U_{\text{sys}} \implies \Delta S_{\text{ext}} = \frac{-\Delta U_{\text{sys}}}{T}$$

$$\text{D'où : } \Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta U_{\text{sys}}}{T} > 0 \implies T \Delta S_{\text{sys}} - \Delta U_{\text{sys}} > 0 \implies \Delta U_{\text{sys}} - T \Delta S_{\text{sys}} < 0$$

Pour une transformation isotherme s'effectuant à  $V = \text{cst}$ , on définit une fonction d'état notée «  $F$  » appelée « **Energie libre** » ou « **fonction de Helmholtz** » tel que :

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - T dS$$

Si :  $\Delta F < 0 \implies$  la transformation est spontanée (sens direct de la réaction).

Si :  $\Delta F < 0 \implies$  la transformation ne peut être spontanée (sens inverse de la réaction).

Si :  $\Delta F = 0 \implies$  le système est à l'équilibre.

### Relation entre G et F :

On a :  $F = U - TS$ ,  $G = H - TS$  et  $H = U + PV$

$G = U + PV - TS = U - TS + PV$

$$\mathbf{G = F + PV}$$

## 6.2. L'équilibre chimique :

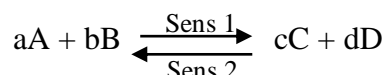
### 6.2.1. Définition :

Un système est dans un état d'équilibre chimique lorsqu'il n'évolue plus, alors qu'il reste des réactifs et des produits.

L'équilibre chimique correspond donc à l'état final d'une transformation limitée.

### 6.2.2. Loi d'action de masse :

Soit la réaction



Calculons  $\Delta G$  de la réaction

$$\Delta G_R = (cG(C) + dG(D)) - (aG(A) + bG(B))$$

On sait que :  $G_T^P(\mathbf{i}) = G_T^\circ(\mathbf{i}) + RT \ln P_i$

Donc  $\Delta G_R = [c(G^\circ_C + RT \ln P_C) + d(G^\circ_D + RT \ln P_D)] - [a(G^\circ_A + RT \ln P_A) + b(G^\circ_B + RT \ln P_B)]$

$$\Delta G_R = cG^\circ_C + dG^\circ_D - aG^\circ_A - bG^\circ_B + cRT \ln P_C + dRT \ln P_D - aRT \ln P_A - bRT \ln P_B$$

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT(c \ln P_C + d \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B)$$

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT(\ln P_C^c + \ln P_D^d - \ln P_A^a - \ln P_B^b)$$

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln \ln K_P$$

A l'équilibre  $\Delta G_T = 0 \implies \Delta G^\circ + RT \ln \ln K_P = 0$

Donc  $\Delta G^\circ = -RT \ln \ln K_P \implies K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$

$$K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

$$K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

1<sup>ère</sup> loi d'action de masse-loi de Guldberg et waage

a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  et  $P_D$  sont les pressions partielles des réactifs et des produits.

### ✚ Pour les concentrations :

Pour un gaz parfait  $PV = nRT \implies P = \frac{n}{V}RT = Crt$

$$K_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{c+d-a-b}$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \text{ avec } \Delta n = c+d-a-b$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{K}_c = \mathbf{K}_P(\mathbf{RT})^{-\Delta n} \\ \text{et } \mathbf{K}_c = \frac{[\mathbf{C}]^c[\mathbf{D}]^d}{[\mathbf{A}]^a[\mathbf{B}]^b} \end{array} \right\} \text{2}^{\text{ème}} \text{ loi d'action de masse}$$

✚ Pour les fractions molaires :

$$P_i = x_i P_t$$

$$\mathbf{K}_P = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{(x_C P_t)^c (x_D P_t)^d}{(x_A P_t)^a (x_B P_t)^b} = \frac{x_C^c \times x_D^d}{x_A^a \times x_B^b} \cdot P_t^{c+d-a-b}$$

$$\mathbf{K}_P = \mathbf{K}_x \cdot P_t^{\Delta n}$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{K}_x = \mathbf{K}_P \cdot P_t^{-\Delta n} \\ \mathbf{K}_x = \frac{x_C^c \times x_D^d}{x_A^a \times x_B^b} \end{array} \right\} \text{3}^{\text{ème}} \text{ loi d'action de masse}$$

### 6.2.3. Variation de la constante d'équilibre avec la température :

$$\text{On a } \Delta G^\circ = -RT \ln K_P \iff \ln K_P = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right)$$

$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = -\frac{1}{R} \left[ \frac{T \frac{d\Delta G^\circ}{dT} - \Delta G^\circ}{T^2} \right] = -\frac{1}{R} \left( \frac{-\Delta G^\circ}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d\Delta G^\circ}{dT} \right)$$

$$\text{On a } dG = VdP - SdT \iff \frac{dG}{dT} = -S \iff \frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -\Delta S^\circ$$

$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = -\frac{1}{R} \left( \frac{-\Delta G^\circ}{T^2} + \frac{1}{T} (-\Delta S^\circ) \right)$$

$$\text{Or } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\text{D'où } \frac{d(\ln K_P)}{dT} = -\frac{1}{R} \left( \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} + \frac{\Delta S^\circ}{T} - \frac{\Delta S^\circ}{T} \right)$$

$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{équation de Vant'Hoff}$$

Il en résulte que :

Si  $\Delta H > 0$ , K croît avec la température.

Si  $\Delta H < 0$ , K décroît avec la température.

A  $T_1 \longrightarrow K_1$  et à  $T_2 \longrightarrow K_2$

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \iff \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{On a } \frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} \quad \text{Relation de Gibbs Helmholtz}$$

### 6.2.4. Loi de déplacement des équilibres : principe de LE CHATELIER

Le principe de LE CHATELIER permet de prévoir le sens du déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur.

Les facteurs d'équilibres sont :

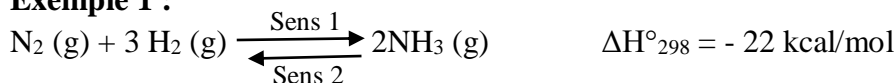
- ✓ Température T
- ✓ Pression totale P.
- ✓ Pression partielle  $P_i$  (ou les concentrations).

**Enoncé du principe de LE CHATELIER :**

« Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement de ce équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification ».

**1. Influence de la température sur le déplacement d'équilibre :**

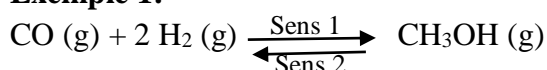
« L'augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique ».

**Exemple 1 :**

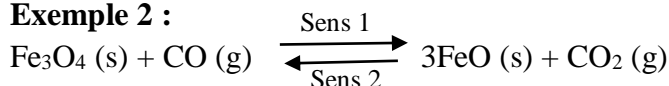
Une augmentation de température favorise la réaction dans le sens 2 (sens endothermique).

**2. Influence de la pression totale sur le déplacement d'équilibre :**

« Une augmentation de la pression totale entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeux »

**Exemple 1:**

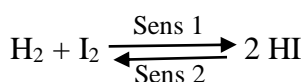
Si on augmente la pression totale, la réaction est favorisée dans le sens 1 puisqu'il ya une diminution du nombre de moles gazeux (de 3 à 1).

**Exemple 2 :**

$\Delta n = 0$ , la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

**3. Influence de la concentration (ou pression partielle) sur le déplacement d'équilibre :**

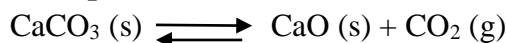
« L'équilibre se déplace dans le sens de la disparition d'un constituant dont on augmente la concentration (ou pression partielle)».

**Exemple :**

Si on augmente la pression partielle de  $\text{H}_2$  l'équilibre se déplace dans le sens 1 (sens de disparition de  $\text{H}_2$ ).

**Remarque :**

Dans le cas des systèmes hétérogènes, seules les concentrations (ou pressions partielles) qui figurent dans la loi d'action de masse sont facteurs d'équilibre.

**Exemple :**

$$K_P = P_{\text{CO}_2}$$

Ne fait intervenir que  $\text{CO}_2$ , par conséquent, l'introduction ou l'enlèvement de  $\text{CaCO}_3$  ou de  $\text{CaO}$  ne déplace pas l'équilibre.

**4. Introduction d'un gaz inerte :**

- ✚ L'addition d'un gaz inerte à volume constant ne déplace pas l'équilibre chimique.
- ✚ Un ajout d'un gaz inerte à pression constante déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeux.

**6.2.5. Aspects complémentaires de l'étude des équilibres :****1. Coefficient de dissociation  $\alpha$  :**

Le coefficient de dissociation d'un réactif est le rapport entre la quantité dissociée de ce réactif et sa quantité initiale :

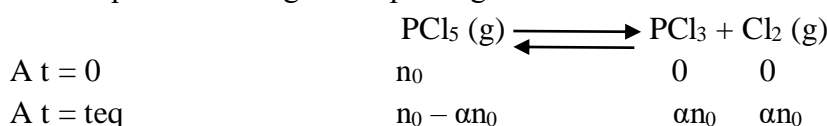
$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles du constituant dissocié}}{\text{nombre de moles initial}} \quad 0 < \alpha < 1$$

Si  $\alpha = 1$  ; la réaction est totale

$\alpha$  peut s'exprimer en %

**Exemple :**

Soit l'équilibre homogène en phase gazeuse suivant:



1. Le nombre de mole initial est  $n_0$ , à l'équilibre ; le nombre de moles se stabilise à  $n = 1,2 n_0$   
Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$ .

Le nombre de moles total à l'équilibre est  $n = n_0 - \alpha n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = n_0 (1 + \alpha)$

$$n_0 (1 + \alpha) = 1,2 n_0 \implies \alpha = 0,2$$

Donc  $\alpha = 20\%$

2. Relions la constante  $K_P$  au degré de dissociation de  $\text{PCl}_5$  :

La constante  $K_P$  est donnée par :

$$K_P = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = x_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_{\text{tot}}} \cdot P_{\text{tot}} = \frac{\alpha n_0}{(1 + \alpha) n_0} \cdot P_{\text{tot}} = \left( \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \cdot P_{\text{tot}}$$

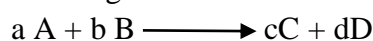
$$P_{\text{PCl}_5} = x_{\text{PCl}_5} \cdot P_{\text{tot}} = \left( \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \right) \cdot P_{\text{tot}}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{tot}} = \left( \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \right) \cdot P_{\text{tot}}, \text{ d'où}$$

$$K_P = \left( \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \right) \cdot P_{\text{tot}}$$

**2. Avancement d'une réaction chimique ( $\zeta$ ) :**

Soit une réaction chimique dont le bilan global est :



L'avancement de cette réaction à l'instant t noté «  $\zeta$  » (exprimé en moles) est défini par :

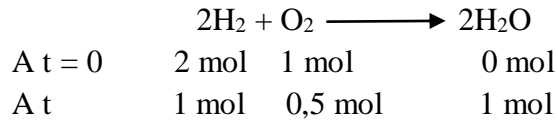
$$\zeta = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

$n_{i0}$ : Le nombre de moles initial de l'espèce (i).

$n_i$ : Le nombre de moles de l'espèce (i) à l'instant t.

$\nu_i$ : Coefficient stœchiométrique de la substance i (négatif si le constituant est un réactif, positif si c'est un produit de la réaction).

Exemple :



L'avancement de la réaction est :

$$\text{H}_2 : \zeta = \frac{1-2}{-2} = 0,5 \text{ mol}$$

$$\text{O}_2 : \zeta = \frac{0,5-1}{-1} = 0,5 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} : \zeta = \frac{1-0}{2} = 0,5 \text{ mol}$$

### 3. Variance d'un système en équilibre et règles des phases :

Par définition, la variance « v » d'un système en équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il faut connaître pour définir l'état d'équilibre de ce système.

Elle peut être calculée par la règle de phase (théorème de GIBBS) :

$$V = C + n - \varphi$$

$V$  : variance du système.

$C$  : Le nombre de constituants indépendants ;  $C = N - R - S$

$N$  : est le nombre de constituants

$R$  : le nombre de relations qui les relie.

$S$  : nombre de relations particulières.

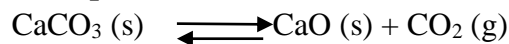
$n$  : Le nombre de paramètres intensifs dont dépend l'équilibre ; généralement = 2 (T et P)

$\varphi$  : Le nombre de phase.

Donc :

$$V = N - R - S + 2 - \varphi$$

#### Exemple 1 :



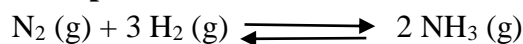
Trois constituants (CaCO<sub>3</sub>, CaO et CO<sub>2</sub>) et une réaction chimique.

Nombre de phases (2 solides et 1 gaz)

La variance est :  $V = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$

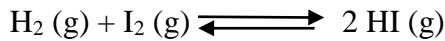
Pour définir cet équilibre, on ne peut choisir qu'un seul paramètre la température ou  $P_{\text{CO}_2}$  (P et T sont dépendants).

#### Exemple 2 :



$N = 3, R = 1, S = 0, \varphi = 1$

$V = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$

**Exemple 3 :**

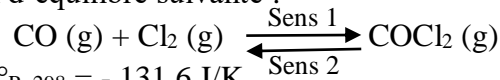
$N = 3, R = 1, S = 0, \varphi = 1, n = 1$  (car la pression n'est pas un facteur d'équilibre,  $\Delta\gamma = 0$ )

$$V = 3 - 1 - 0 + 1 - 1 = 2$$

On peut choisir 02 paramètres : par exemple T et la pression partielle de l'un des constituants.

**Exercice :**

I) On considère la réaction d'équilibre suivante :



$$\Delta H^\circ_{R,298} = -112,5 \text{ KJ} ; \Delta S^\circ_{R,298} = -131,6 \text{ J/K}$$

- 1) Cette réaction est elle spontanée à 298 K ?
- 2) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K à 298K.
- 3) En appliquant le principe de Le Chatelier, préciser dans quel sens se déplace l'équilibre si :
  - a) On augmente la température ?
  - b) On augmente la pression totale ?
- 4) En admettant que  $\Delta H^\circ_R$  demeure constante dans le domaine de température compris entre 298 et 630 K, calculer la valeur de la constante d'équilibre K à 630 K.

II) Dans un récipient clos, maintenu à 630 K, on introduit 2 moles de CO et 2 moles de  $\text{Cl}_2$ . Quand l'équilibre est atteint, la pression est égale à 0,075 atm. Calculer la quantité de chacun des constituants du mélange à l'équilibre.

- 1) Pour savoir si la réaction est spontanée (thermodynamiquement possible) dans les conditions standards, on calcul  $\Delta G^\circ_{R,298}$

$$\Delta G^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_{R,298} - T \Delta S^\circ_{R,298} = -112,5 - 298 \cdot (-131,6) \cdot 10^{-3} = -73,283 \text{ KJ}$$

$\Delta G^\circ_{R,298} < 0$  ; la réaction est spontanée à  $T = 298 \text{ K}$ .

- 2) Calcul de  $K_P$  à 298 K :

$$K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = 6,86 \cdot 10^{12}$$

- 3) Déplacement de l'équilibre :

- a) Si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, donc dans le sens de décomposition de  $\text{COCl}_2$  (sens 2).
- b) Si on augmente la pression, l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeux, donc dans le sens de formation du  $\text{COCl}_2$  (sens 1).

- 4) Calcul de  $K_P$  à 630 K :

La relation de Vant'Hoff  $\frac{d(\ln K_P)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$

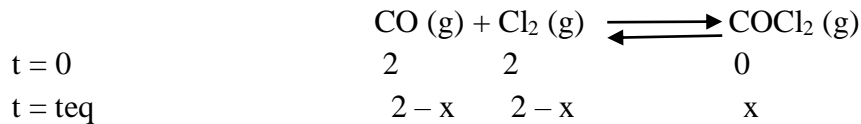
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad T_1 = 298 \text{ K et } T_2 = 630 \text{ K}$$

$$K_2 = K_{P(630)} = 282,88.$$



II) La composition du mélange gazeux à l'équilibre :



$$n_{\text{tot}} = 4 - x$$

$$x_{\text{CO}} = x_{\text{Cl}_2} = \frac{2-x}{4-x}; \quad x_{\text{COCl}_2} = \frac{x}{4-x}$$

$$K_P = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}}P_{\text{Cl}_2}} = \frac{x_{\text{COCl}_2} \cdot P}{x_{\text{CO}} \cdot P \cdot x_{\text{Cl}_2} \cdot P} = \frac{x_{\text{COCl}_2} \cdot P}{x_{\text{CO}} \cdot P \cdot x_{\text{Cl}_2} \cdot P} = \frac{x_{\text{COCl}_2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{Cl}_2} \cdot P}$$

On pose  $K = K_P \cdot P$

$$\text{Donc, on obtient } K = \frac{4-x}{\left(\frac{2-x}{4-x}\right)^2}$$

$$x^2 (K + 1) - 4 (K + 1) x + 4 K = 0$$

Les calculs donnent  $x = 1,57 \text{ mol}$  (l'autre racine est à rejeter car elle est supérieure à  $n_0$ )

Donc : la composition du mélange est :

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{Cl}_2} = 2 - x = 0,43 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{COCl}_2} = 1,57 \text{ mol.}$$