

Corrigé exercice 5

STRUCTURES DU DIAMANT, DU SILICIUM ET DU GRAPHITE

1) Une forme métastable est une structure qui n'est pas la plus stable thermodynamiquement, mais dont la transformation en une structure plus stable est bloquée cinétiquement.

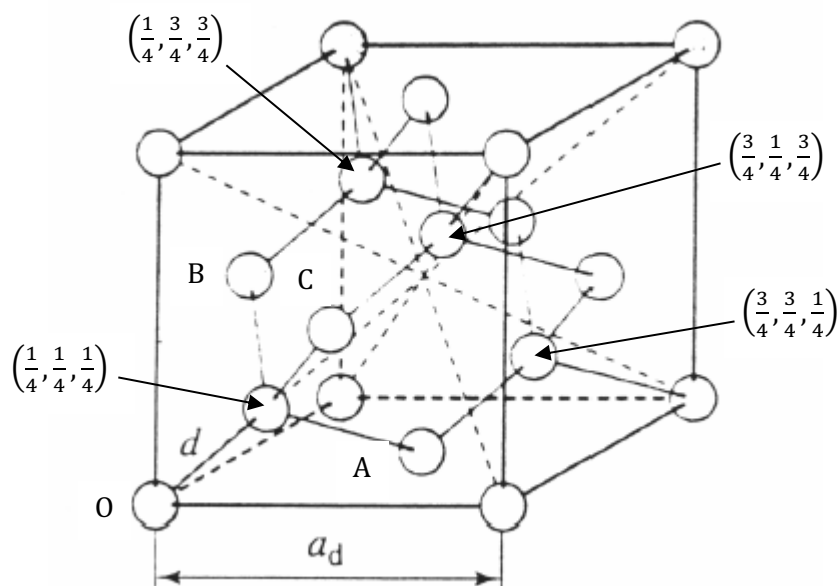
Le sigle CNTP correspond aux Conditions Normales de Température et de Pression, c'est-à-dire $\theta = 0^\circ\text{C}$ sous $P = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$. On voit sur le diagramme de phases du carbone que dans ces conditions, c'est le graphite qui est la forme stable. Le diamant est donc métastable, la transformation $C_{\text{diamant}} \rightarrow C_{\text{graphite}}$ devrait être rigoureusement totale, mais en fait elle est tellement lente que même en des milliards d'années, on n'observe rien.

Pour obtenir la transformation inverse ($C_{\text{graphite}} \rightarrow C_{\text{diamant}}$), il faut :

- se placer dans des conditions de pression et de température où le diamant est plus stable que le graphite ; il faut être dans la zone notée « diamant » du diagramme de phases. Il faut notamment une pression considérable, par exemple 10 GPa à température ambiante.

- il faut en outre que le graphite ne soit pas métastable ! Le diagramme de phases ne donne aucune information à ce sujet, qui est une considération cinétique. En fait, la réaction est menée industriellement à $p = 6 \text{ GPa}$, $\theta = 1400^\circ\text{C}$, le carbone étant au préalable dissous dans un métal liquide. *Remarque : il existe d'autres techniques complexes pour obtenir, dans des conditions plus douces, la croissance d'un diamant déjà amorcé.*

2) Bien s'entraîner pour savoir refaire cette structure avec **clarté** (afin que des atomes ne s'éclipsent pas derrière d'autres). On place les atomes en CFC ainsi qu'aux quatre coordonnées indiquées, qui correspondent au centre d'un « petit cube » sur deux (« petit cube » = huitième du grand cube). Les atomes internes sont ainsi au centre de tétraèdres, comme OABC sur le schéma.



Population : les atomes au sommet du cube sont partagés entre huit mailles ; au centre des faces entre deux mailles ; aux centres des tétraèdres, ils appartiennent uniquement à la maille. Il y a donc :

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8 \text{ atomes par maille}$$

Coordinance : chaque atome du diamant est au centre d'un tétraèdre : la coordinance est donc :

$$c = 4$$

On reconnaît la valence caractéristique du carbone ; les quatre liaisons sont **covalentes**.

Rayons atomiques : Dans le carbone diamant, **la tangence entre les atomes se fait le long de la grande diagonale du cube**. On peut alors écrire : $2r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, d'où :

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{8} = 77,1 \text{ pm}$$

La liaison étant de nature covalente, il s'agit du **rayon de covalence** du carbone dans le diamant.

Pour le silicium, le **rayon de covalence** est, de même :

$$r' = \frac{a'\sqrt{3}}{8} = 118 \text{ pm}$$

$r' > r$: Ceci est compatible avec **l'augmentation générale du rayon atomique lorsqu'on descend dans une colonne du tableau périodique**. Rappel de l'interprétation : Le numéro atomique effectif Z^* ressenti par un électron de valence varie peu quand on descend dans une colonne, car l'augmentation de Z est compensée par l'augmentation du même nombre d'électrons de cœur qui masquent le noyau. Mais le nombre quantique principal n de la couche de valence augmente et c'est l'effet le plus important pour expliquer l'augmentation du rayon.

Sublimation

Les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Pour extraire un atome de carbone du diamant et le faire passer en phase gazeuse, il faut rompre les liaisons de covalence qui le lient à ses voisins les plus immédiats. Or la coordinence est de $c = 4$. Il faut donc casser 4 liaisons pour extraire un atome.

Pour extraire une moles d'atomes, il faut donc casser $\frac{4}{2} = 2$ moles de liaisons (**on divise par deux afin de ne pas compter deux fois la liaison entre deux atomes contigus**). Donc :

$$\begin{aligned} E_{sub} &= 2E_{\ell} = 691,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (carbone)} \\ E'_{sub} &= 2E'_{\ell} = 444 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (silicium)} \end{aligned}$$

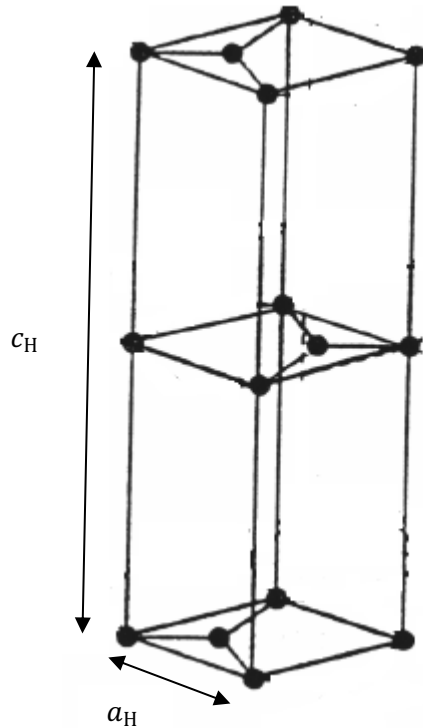
Ces valeurs sont extrêmement élevées par rapport aux valeurs rencontrées pour les cristaux moléculaires, ce qui confirme la nature covalente des liaisons. On en déduit qu'il est extrêmement difficile de faire fondre ces corps ; il faut les porter à une température très élevée : $T_{fus}(\text{C}) = 3527^{\circ}\text{C}$ et $T_{fus}(\text{Si}) = 1414^{\circ}\text{C}$.

Compacité :

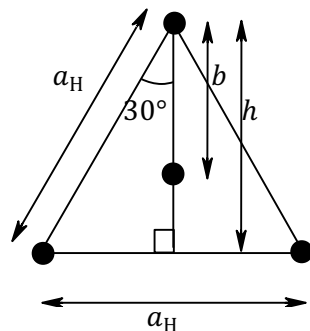
$$\gamma = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{32\pi r^3}{3 \left(\frac{8r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34 = \boxed{34\%}$$

Cette valeur est très faible, si on la compare à un empilement compact, où γ atteint 74%. Ceci est dû au caractère directionnel des liaisons covalentes, qui impose aux atomes de se positionner dans des directions bien particulières imposées par la VSEPR, au lieu de s'empiler de manière compacte. *On peut également remarquer que la modélisation des atomes par des sphères dans le cas de liaisons covalentes est peu adaptée.*

3) La maille élémentaire hexagonale du graphite est un prisme droit à base losange, que l'on extrait du document :



Attention aux notations b et c utilisées par l'énoncé qui ne sont pas les paramètres de maille ! Si on représente la moitié du losange de base, donc un triangle équilatéral :



On en déduit :

- la hauteur du triangle équilatéral : $h = a_H \cos 30^\circ = \frac{a_H \sqrt{3}}{2}$;

- la distance entre deux atomes : $b = \frac{2}{3} h = \frac{a_H}{\sqrt{3}}$;

Les paramètres de la maille élémentaire sont donc :

$$a_H = b\sqrt{3} = 246 \text{ pm}$$

$$c_H = 2c = 670 \text{ pm}$$

Cette maille élémentaire contient :

$$\boxed{8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ atomes par maille}}$$

Les plus proches voisins de chaque atome de carbone appartiennent au même feuillet. Ils sont au nombre de :

$$\boxed{c = 3}$$

Pour le graphite, on a simplement :

$$r = \frac{b}{2} = 71 \text{ pm}$$

Le **rayon covalent** d'un atome est une grandeur essentiellement dépendante de l'environnement, de par sa **définition** : c'est la demi-distance entre deux atomes identiques. L'atome de carbone est plus petit dans la structure graphite que dans la structure diamant, car les liaisons carbone - carbone dans le graphite revêtent un caractère partiel de liaison double. Ceci est dû à la délocalisation du quatrième électron de valence de chaque carbone sur les trois liaisons simples, créant un nuage d'électrons pi délocalisés entre les feuillets. Ce nuage d'électrons, polarisable, est à l'origine des forces de van der Waals entre les feuillets ainsi que de la conductivité du graphite dans le plan parallèle aux feuillets (conductivité anisotrope).

La plus courte distance entre deux atomes de carbone de feuillets différents est justement la distance entre les feuillets soit :

$$r_{vdW} = \frac{c}{2} = 167,5 \text{ pm}$$

Il s'agit **du rayon de Van der Waals** du carbone dans le graphite.

4) Masse volumique pour les structures diamant :

$$\rho = \frac{8 \times M}{N_a \times a^3}$$

...où M est la masse molaire du carbone ou du silicium.

Masse volumique pour la structure graphite : la surface de l'hexagone régulier de base étant de $S = a_H \times h = \frac{3\sqrt{3}}{2} b^2$ et la hauteur de la maille (prisme droit) étant de $2c$, on trouve :

$$\rho = \frac{4 \times M}{N_a \times 3\sqrt{3} b^2 c}$$

Applications numériques :

$$\begin{array}{l} \text{carbone diamant : } \rho = 3,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \\ \text{silicium : } \rho = 2,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \\ \text{carbone graphite : } \rho = 2,27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \end{array}$$