

Exercice II**Énoncé**

- 1) Peut-il exister à 298 K une infime fraction de diamant en équilibre avec le carbone graphite ?
- 2) Sous quelle pression minimale doit-on opérer à 298 K pour préparer du carbone diamant ?
- 3) Quelles sont les conditions opératoires pour fabriquer des diamants industriels.

Données :

Substance	$\Delta H^{\circ}_{f,m}$ en kJ . mol ⁻¹	$\Delta S^{\circ}_{f,m}$ en J . mol ⁻¹ . K ⁻¹	V_m m ³ . mol ⁻¹
C graphite	0,00	5,696	$5,31 \cdot 10^{-6}$
C diamant	1,90	2,427	$3,416 \cdot 10^{-6}$

Correction :

1) Pour déterminer s'il existe une infime fraction de diamant en présence de graphite, c'est-à-dire savoir s'il y a équilibre entre le diamant et le graphite, il faut calculer l'enthalpie libre de réaction de changement d'état cristallographique entre formes allotropique du carbone, $\Delta_r G$. En effet, si celle-ci est de signe :

- négatif, le processus est alors spontané, c'est-à-dire, il y aura transformation du carbone graphite en diamant d'où possibilité d'existence de diamant en présence de graphite ;
- positif, le carbone graphite est stable et ne peut pas se transformer en carbone diamant, d'où l'impossibilité d'existence de diamant en présence de graphite ;
- si la valeur est nulle, il y a alors équilibre.

On calcule donc :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{C(d)}}{a_{C(g)}} = \Delta_r G^\circ$$

car il s'agit de deux solides seuls dans leur phase (leur maille cristalline est différente), et les activités du carbone diamant et graphite sont respectivement égales à 1

On calcule alors :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\text{avec } \Delta_r H^\circ = 1,90 \text{ kJ / mol}$$

$$\text{et } \Delta_r S^\circ = 2,427 - 5,696 = - 3,269 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = 1,90 \cdot 10^3 + 298 \cdot 3,269 = 2,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On en déduit donc que le carbone graphite est stable à 298 K et qu'il ne peut pas se transformer en carbone diamant, d'où l'impossibilité qu'il existe une fraction de diamant dans le graphite.

2) On cherche la pression minimale sous laquelle il faut opérer pour transformer du graphite en diamant. L'enthalpie libre doit donc s'annuler, c'est-à-dire ici, l'enthalpie libre standard puisque les activités du carbone graphite et diamant sont égales à 1.

La dépendance de l'enthalpie libre par rapport à la pression est donnée par la relation suivante à température constante :

$$\left. \frac{\partial(\Delta_r G)}{\partial P} \right|_T = \Delta_r V = (3,416 - 5,31) \cdot 10^{-6} = -1,894 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On suppose que dans le domaine de pression considérée, les volumes molaires du carbone graphite et diamant sont indépendants de la pression (solide incompressibles). Par intégration, on trouve :

$$\Delta_r G(P, 298\text{K}) = \Delta_r G(P^\circ, 298\text{K}) + \Delta_r V \cdot (P - P^\circ) = 0$$

$$\text{soit } \Delta_r G(P, 298\text{K}) = 2,9 \cdot 10^3 - 1,894 \cdot 10^{-6} (P - P^\circ) = 0$$

$$\text{d'où } (P - P^\circ) = \frac{2,9 \cdot 10^3}{1,894 \cdot 10^{-6}} \approx 15000 \text{ bar}$$

- 3) Il est possible au niveau industriel d'obtenir sous de telles pressions et bien sûr à une température beaucoup plus élevée, du carbone diamant.