TD19 : Chaleur spécifique du graphite

Le graphite est constitué de plans parallèles de carbone, appelés graphènes, liés par des forces faibles (type Van der Waals). Le réseau cristallin d'un plan est hexagonal, c'est-à-dire que chaque plan est constitué d'atomes de carbone répartis aux sommets d'hexagones réguliers, qui pavent le plan (figure 19.22). Les électrons π, à raison d'un électron par atome, participent à la cohésion de l'ensemble. On s'intéresse ici à ces électrons délocalisés, et on va utiliser pour cela un modèle très simple : on considère que ces électrons mis en commun sont astreints à rester dans un plan parallèle aux plans de carbone, mais qu'ils sont libres à l'intérieur de ce plan. Ils peuvent ainsi être assimilés à un gaz d'électrons libres, à deux dimensions. On considère donc un tel gaz, supposé dans un carré de côté L.

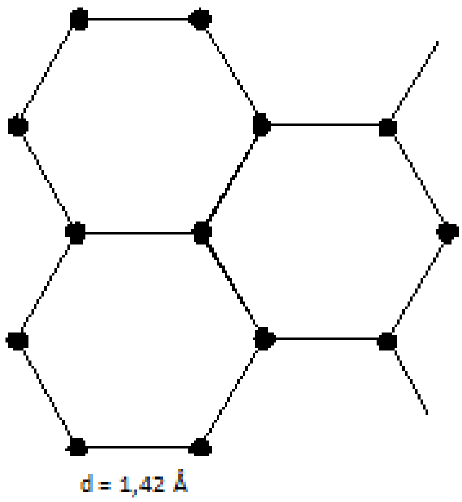

FIGURE 19.22 – Plan de graphene

19.1 Gaz d'électrons libres à 2 D

1. La distance entre 2 atomes de carbone voisins (côté de l'hexagone) est d = 0,142 nm. Déterminer la densité surfacique σ d'électrons libres dans un

plan.

2. Rappeler l'expression de l'énergie d'un état stationnaire d'un électron libre dans une boîte carrée de coté L (on notera n_1, n_2 les deux entiers naturels qui quantifient l'énergie). En raisonnant graphiquement dans l'espace (n_1, n_2) des nombres quantiques, donner l'ordre de grandeur de l'écart maximal entre deux niveaux d'énergie, pour une boîte de dimensions macroscopiques ($L = 1$ cm). Comparer à $k_B T$ à la température ambiante (300 K).

19.2 Densité d'états électroniques

1. Dénombrer les états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$. On notera dN ce nombre. En déduire la densité d'états électroniques .

2. Retrouver directement cette densité g(E) en utilisant l'approximation classique.

19.3 Niveau de Fermi

1. En calculant le nombre total d'électrons, N_{tot}, donner la relation qui lie le potentiel chimique μ et la densité d'électrons σ.
   On donne :
$$\int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \ln(e^{\beta\mu} + 1)$$

2. En supposant que $\mu \gg k_B T$, montrer que μ varie très peu avec la température, et peut être assimilé au niveau de Fermi $E_F = \mu(T = 0)$. Le déterminer en fonction de σ , et donner sa valeur numérique en eV.

19.4 Capacité calorifique

1. Déterminer l'énergie moyenne des électrons et en déduire leur contribution à la capacité calorifique du graphène.

On utilisera la relation suivante, valable pour $\beta\mu \gg 1$:

$$\int_0^\infty \frac{E^p}{\exp[\beta(E-\mu)]+1} dE \approx \mu^{p+1}\left(\frac{1}{p+1}+\frac{\pi^2}{6}\frac{p}{(\beta\mu)^2}\right)$$

2. Comparer le résultat obtenu aux données expérimentales suivantes sur le graphite : Capacité calorifique molaire expérimentale du graphite :
   — à 300 K : $C = 8,7$ J mol^{-1} K^{-1}.
   — à T <2 K : $C = 0,0325T^3 + 0,031T$, en J mol^{-1} K^{-1}