

Cálculo del Calor Específico de un Sólido Metálico

Física Teórica 3 - Primer Cuatrimestre de 2020

Juan Herrera Mateos¹ (jdh.1@msn.com)

Enunciado histórico

Guía 5, problema 10

Se tiene un monocristal de sodio metálico. Cada átomo de sodio tiene un solo electrón que contribuye a la conducción. Haremos la aproximación de que los electrones no interactúan entre sí y tampoco con el cristal, de forma tal que pueden considerarse como libres. La única contribución al calor específico que tendremos en cuenta será la proveniente de las vibraciones de la red y la de la energía cinética de los electrones de conducción.

- Encuentre la temperatura de Debye.
- Calcule la temperatura de Fermi.
- ¿Cómo será dependencia del calor específico cuando $T \rightarrow 0$?
- ¿Cuánto valdrá aproximadamente C_V a temperatura ambiente?

Datos:

Densidad del sodio metálico = $1,6 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Velocidad del sonido en el sodio metálico = 5 km/s.
 $k_B = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. Masa del electrón = $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

Revisionismo histórico (del bueno)

Es claro al leer el enunciado que **este es un problema eminentemente aplicado** y que podemos utilizar lo que estuvimos aprendiendo en la materia para poder estimar una magnitud medible experimentalmente, como es el calor específico. Ahora bien, lo primero que deberíamos hacer cuando nos embarcamos en la resolución de este tipo de problemas es verificar que los datos que nos aportan tienen sentido. Veamos un poco esta cuestión:

- **“Densidad del sodio metálico”**. Por este dato el enunciado se refiere a la densidad de átomos de sodio. ¿Tiene sentido el dato? Una manera de verificarlo es consultando algún libro de referencia de física del estado Sólido, por ejemplo el de Ashcroft y Mermin². En él observamos en la p. 5 que bajo condiciones normales de presión y temperatura, la densidad atómica del sodio es $n \approx 2,65 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 2,65 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. ¡El valor que nos aporta el enunciado está alejado en un orden de magnitud del tabulado!

¹La autoría está explícita por cualquier comentario y/o consulta que pueda surgir.

²Ashcroft, N. Mermin, N (1976). *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers.

- “**Velocidad del sonido en el sodio metálico**”. Este dato es problemático primero porque no tiene una procedencia clara y segundo porque asume que la velocidad del sonido es la misma en cada dirección. Entre las referencias consultadas no pude encontrar ningún valor directo, salvo por una entrada muy poco confiable de Wikipedia donde se aportaba como dato una velocidad acústica de $3200 \frac{m}{s}$, que no tiene demasiada relación con la que podemos encontrar en el enunciado. De cualquier forma, las velocidades del sonido podrían calcularse (no sin digresiones) a partir de ciertas constantes elásticas en el material.

Por otro lado, suponiendo que tuviéramos los datos necesarios para la resolución, ¿contra qué podríamos contrastar nuestro resultado? La realidad es que no hay tampoco demasiadas referencias directas donde hallar el calor específico molar del sodio metálico.

Teniendo en cuenta estas consideraciones proponemos (porque siempre es conveniente escribir en plural) el siguiente enunciado alternativo:

Enunciado alternativo

Guía 5, problema 10

En una muestra de **cobre**, cada átomo tiene un solo electrón que contribuye a la conducción eléctrica. Tomaremos como aproximación que estos electrones no interactúan entre sí, ni tampoco con el cristal, de forma tal que pueden considerarse como libres. El calor específico entonces tiene dos contribuciones: una proveniente de vibraciones de la red y otra asociada a la energía cinética de los electrones de conducción. Bajo estas condiciones:

- Encuentre la temperatura de Debye.
- Calcule la temperatura de Fermi.
- ¿Cómo será dependencia del calor específico cuando $T \rightarrow 0$?
- ¿Cuánto valdrá el calor específico a temperatura ambiente?

Datos:

Densidad de átomos del cobre: $n = 8,47 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$; velocidad media del sonido en el cobre³: $c_s(\text{Cu}) = 2611 \frac{m}{s}$; $k_B = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; masa del electrón: $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

Aclaraciones previas

Hay muchas formas de clasificar a los materiales sólidos, pero a grandes rasgos podemos distinguir entre sólidos cristalinos (con cierta estructura periódica) y sólidos amorfos (sin estructura ordenada). El cobre (dejando de lado impurezas de distinto tipo) constituye un sólido cristalino, lo que significa que sus átomos se distribuyen en la muestra siguiendo un patrón dado.

En los metales los electrones de las capas externas están débilmente acoplados a los iones y se propagan a lo largo de la red. **Nuestra representación entonces se modifica un poco y ya no nos imaginamos**

³Extraída de: <https://arxiv.org/ftp/physics/papers/0703/0703001.pdf>

un patrón de átomos sino de iones con carga positiva en un fondo de electrones de conducción. Los iones que conforman la red cristalina se encuentran acoplados entre y oscilan en torno a sus posiciones de equilibrio.

Por lo tanto lo que debemos hacer es calcular dos contribuciones para el calor específico (o para la capacidad calorífica): una asociada a los electrones de conducción y otra dada por las vibraciones de la red. Lo haremos a partir de dos modelos sencillos. La contribución de los electrones de conducción puede modelarse por medio de un gas de electrones libres (aproximación, pues éstos interactúan en realidad con la red cristalina de iones). Por otro lado el aporte de las vibraciones de la red de iones la calcularemos considerando a los cuantos de vibración como un gas de fonones (excitaciones o cuasipartículas que obedecen la estadística de Bose-Einstein con potencial químico nulo) no interactuantes, que a su vez se describirán por medio del modelo de Debye.

Esperamos recuperar el comportamiento experimental típico para el calor específico: a baja temperatura se verifica la ley de Dulong-Petit y a baja temperatura $c_V \sim \underbrace{A \left(\frac{T}{T_F} \right)}_{C_{el}} + \underbrace{B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3}_{C_{red}}$, donde T_F y T_D son las temperaturas de Fermi y de Debye, respectivamente.

Resolución (de todos los ítems en simultáneo)

▪ Contribución electrónica al calor específico (sólo para metales)

Comencemos expresando la función de partición del gas de electrones libres ($s = \frac{1}{2}$, $g_s = 2s + 1 = 2$) en el conjunto macrocanónico o gran canónico bajo el límite semiclásico:

$$\ln(Z_{GC}^e) = \int \frac{d^3r d^3p}{h^3} \sum_s \ln(1 + z e^{-\beta \varepsilon_s(\mathbf{r}, \mathbf{p})}) = \frac{V}{h^3} g_s 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 + z e^{-\beta \varepsilon(p)}), \quad (1)$$

donde la energía $\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m_e}$ en nuestro modelo para los electrones de conducción no depende del espín, de la posición ni de la dirección (lo que hace que de la suma en componentes de espín, de la integración en la posición y de la integración en la parte angular del momento resulten $g_s = 2$, V y 4π , respectivamente).

El número medio de electrones de conducción está dado por:

$$N_e = z \left(\frac{\partial \ln(Z_{GC})}{\partial z} \right)_{\beta, V} = \frac{V}{h^3} g_s 4\pi \int_0^\infty dp \frac{p^2}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon(p)} + 1} = \frac{V}{h^3} g_s 4\pi \sqrt{2m_e^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon} + 1} \quad (2)$$

$$N_e \equiv \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \underbrace{\frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon} + 1}}_{f_{FD}(\varepsilon)}, \quad (3)$$

donde en el último paso se hizo un cambio de variable a la energía y se introdujo la densidad de estados $g(\varepsilon) = \frac{V}{h^3} g_s 4\pi \sqrt{2m_e^3} \varepsilon^{1/2}$. La interpretación de esta expresión debe ser natural: para calcular el número de partículas lo que hicimos fue integrar sobre los estados ocupados por el sistema, ponderados por la

distribución adecuada, que en este caso es la distribución de Fermi Dirac⁴ $f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$. En este caso lo hicimos sumando en energía, pero podríamos haberlo hecho en otra variable -como el momento por ejemplo- o adimensionalizando las expresiones para hacer aparecer alguna integral de Fermi.

A $T = 0K$ los fermiones ocupan los estados energéticos más bajos para minimizar la energía media o energía interna. La distribución de Fermi-Dirac es entonces igual a una función escalón de Heaviside⁵, lo que significa que todos los estados energéticos se encuentran ocupados hasta que la energía tome su cota superior denominada energía de Fermi, o sea $\mu(T = 0K) \equiv \varepsilon_F$. Tomando en cuenta que el cobre sólo tiene un electrón de valencia, el número de electrones de conducción debe ser igual a la cantidad de átomos del sólido, i.e. $N_e = N$, y a partir del número medio de electrones a $T = 0K$ puede determinarse entonces la energía de Fermi en función de datos del problema:

$$N_e(T = 0K) = \int_0^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon g(\varepsilon)$$

$$N_e = \underbrace{\frac{V}{h^3} g_s 4\pi \sqrt{2m_e^3}}_{\equiv V\alpha} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \Rightarrow \quad (4)$$

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3h^3}{16\pi\sqrt{2m_e^3}} \right)^{2/3} \left(\frac{N_e}{V} \right)^{2/3} = 1,13 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 7,05 \text{ eV} \quad (5)$$

Esta escala de energía define también una escala de temperatura dada por temperatura de Fermi según:

$$\boxed{T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \approx 81600 \text{ K}}. \quad (6)$$

¡Estos valores coinciden con los tabulados en distintas referencias! (V. por ejemplo la p. 38 del libro de Ashcroft y Mermin.)

Siempre que $T \ll T_F$, como en este y la mayoría de los casos pueden hacerse entonces expansiones de Sommerfeld al orden más bajo para el cálculo de las cantidades de interés en función de T

⁴Aquí reservo f para la distribución de Fermi-Dirac, no para las integrales de Fermi.

⁵Recordar que la función escalón de Heaviside se define según: $x \in \mathbb{R} \mapsto \theta(x) = \begin{cases} 0 & , x < 0 \\ 1 & , x \geq 0 \end{cases}$.

Otra forma para la expansión de Sommerfeld

La expansión de Sommerfeld puede hacerse manipulando las integrales de Fermi de la manera que vieron en la clase teórica o en los apuntes de la práctica de fermiones, pero también operando en energía. Esta última modalidad tiene la ventaja de no necesitar el paso intermedio de la adimensionalización. Necesitamos desarrollar entonces integrales del tipo

$$I = \int_0^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon),$$

donde φ es una función de variación suave en la energía. La evaluación de estas integrales puede hacerse explotando que la distribución de Fermi es constante salvo en un rango acotado de energía, del orden de kT , en torno a $\varepsilon = \mu$, en donde su derivada se hace grande y negativa.

Integrando por partes y haciendo un desarrollo en series de potencias para $\psi(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \varphi(\varepsilon') d\varepsilon'$ alrededor de $\varepsilon = \mu$, se llega a que^a:

$$I = \int_0^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \approx \int_0^{\mu} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d\varphi}{d\varepsilon}(\varepsilon = \mu), \quad (7)$$

^aPor los detalles para llegar a la siguiente expresión ver la p. 393 del libro de Reif, entre otras referencias: F. Reif (1965). *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill.

La integral 2 para el número de electrones de conducción a baja temperatura toma entonces la forma⁶:

$$N_e = V\alpha \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} f_{FD}(\varepsilon) \approx V\alpha \left(\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2} \mu^{-1/2} \right)$$

$$N_e = V\alpha \mu^{3/2} \frac{2}{3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \Rightarrow \underbrace{\varepsilon_F^{3/2}}_{=N_e/3 V\alpha \text{ (Ver (4))}} \approx \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (8)$$

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{-2/3} \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (9)$$

Para llegar a estas expresiones se aproximó $\mu \approx \varepsilon_F$ en el segundo término de (8), pues $k_B T \ll \varepsilon_F$; este tipo de reemplazos suelen hacerse con frecuencia en las expresiones que aparecen en los desarrollos de Sommerfeld.

Por otro lado la energía interna o energía media puede calcularse por medio de: $U = - \left(\frac{\partial \ln(Z_{GC})}{\partial \beta} \right)_{V, \beta \mu}$ o bien, como en el cálculo de cualquier valor medio, mediante:

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon),$$

⁶Recordar que si $x \ll 1$, $(1+x)^\eta \approx 1 + \eta x$.

que a baja temperatura toma la forma:

$$U_e \approx V\alpha \left(\frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2}\mu^{1/2} \right) = V\alpha \frac{2}{5}\mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (10)$$

$$U_e \approx \frac{2}{5} \underbrace{V\alpha\mu^{3/2}}_{(ec. (8))} \mu \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] = \frac{2}{5} \frac{3}{2} N_e \underbrace{\left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{-1}}_{\approx 1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \mu \quad (11)$$

$$U_e \approx \frac{3}{5} N_e \underbrace{\mu}_{(ec. (9))} \left[1 + \frac{4\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + o\left(\frac{T^4}{T_F^4}\right) \right] \approx \frac{3}{5} N_e \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{4\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (12)$$

$$U_e \approx \frac{3}{5} N_e \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (13)$$

La contribución electrónica a la capacidad calorífica a volumen constante es por lo tanto:

$$C_V^{el} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_e} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) k_B N_e \quad (14)$$

■ Contribución de las vibraciones de la red a la capacidad calorífica

Según se mencionó el aporte de las vibraciones de la red al calor específico pueden estudiarse por medio de un gas de fonones o excitaciones colectivas de energía $\hbar\omega_p(\mathbf{k})$ que obedecen la estadística de Bose-Einstein con potencial químico nulo, pues su número no se conserva. El número de modos normales de vibración si está definido: habiendo N átomos de cobre habrá $3N$ modos normales de oscilación rotulados por el subíndice r (que tiene que ver con la polarización) y por el vector de onda \mathbf{k} , cuya relación de dispersión es $\omega_r(\mathbf{k})$.

Lo más práctico en este tipo de problemas es hacer los cálculos en función de la frecuencia angular. El logaritmo de la función de partición gran canónica estará dado entonces por:

$$\begin{aligned} \ln(Z_{GC}) &= - \int \frac{d^3r d^3p}{h^3} \sum_r \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_p(\mathbf{k})}) = - \frac{V}{h^3} \int d^3p \sum_r \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_p(\mathbf{k})}) \\ \ln(Z_{GC}) &\stackrel{\underbrace{\quad}_{\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}}}{=} - \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_r \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_p(\mathbf{k})}). \end{aligned} \quad (15)$$

Para avanzar debe conocerse la relación de dispersión de cada modo (calculadas con técnicas similares a las que vieron en el video del problema 9 de esta guía).

Aunque en los límites de temperaturas altas y bajas sí es posible continuar, también se pueden usar diversos modelos interpoladores. En particular el que nos interesa a nosotros en este problema es el **modelo de Debye**.

El modelo de Debye

Bajo el modelo de Debye (1912) se supone que el sólido se comporta como medio continuo con relación de dispersión lineal en k . Es decir:

$$\omega(k) = \bar{c}_s k,$$

donde \bar{c}_s es una velocidad efectiva del sonido que se puede calcular teniendo en cuenta que las ondas elásticas pueden tener polarización transversal o longitudinal. En nuestro caso optamos por el camino más simple y tomamos una velocidad media pasando por alto este detalle.

En el problema anterior de la guía se “generaliza” el modelo de Debye suponiendo como relación de dispersión una ley de potencias, i.e. $\omega \sim k^\tau$.

Bajo este modelo tenemos entonces tres ramas acústicas degeneradas y por lo tanto:

$$\begin{aligned} \ln(Z_{GC}) &= -\frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi) 3 \int_0^{\omega_M} dk k^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \bar{c}_s k}) \underbrace{\equiv}_{\omega = \bar{c}_s k} - \int_0^{\omega_M} d\omega \underbrace{\frac{V}{2\pi^2} \frac{3}{\bar{c}_s^3} \omega^2}_{g_D(\omega)} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \\ \ln(Z_{GC}) &\equiv - \int_0^{\omega_D} d\omega g_D(\omega) \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}), \end{aligned}$$

donde ω_D , denominada frecuencia (angular) de Debye, es una frecuencia de corte que puede calcularse pidiendo que la suma sobre estados vibracionales sea igual al número de modos normales del sistema:

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega g_D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{3}{\bar{c}_s^3} \frac{\omega_D^3}{3} \Rightarrow \omega_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \bar{c}_s = 2,1 * 10^{13} Hz \Rightarrow \quad (16)$$

$$g_D(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (17)$$

Notamos que integral debe hacerse hasta una frecuencia máxima, porque de otro modo al ser cuadrática la densidad de estados bajo la aproximación de Debye, ésta divergiría. La temperatura de Debye T_D o temperatura característica del cuerpo puede introducirse por la relación:

$$\boxed{k_B T_D = \hbar \omega_D \Rightarrow T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \approx 342K}. \quad (18)$$

Este valor discrepa un poco con el valor tabulado $T_D = 315K$ para el cobre por el detalle antes mencionado. ¡Intenten ver si pueden mejorarlo teniendo en cuenta las velocidades c_l y c_t de las referencia citada en el enunciado!

La contribución fonónica a la energía interna es simplemente⁷:

$$U_{vib} = - \left(\frac{\partial \ln(Z_{GC})}{\partial \beta} \right)_V = \int_0^{\omega_D} d\omega g_D(\omega) \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \int_0^{\omega_D} d\omega g_D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (19)$$

con lo que la capacidad calorífica a volumen constante toma la forma:

$$\begin{aligned} C_V^{vib} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = k_B \beta^2 \int_0^{\omega_D} d\omega g_D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \\ C_V^{vib} &\stackrel{x=\beta\hbar\omega}{\equiv} 9k_B N \int_0^{\omega_D} d \left(\frac{\hbar\beta}{\hbar\beta} \omega \right) \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \frac{(\hbar\beta)^2}{(\hbar\beta)^3} \frac{(\hbar\beta)^{-2}}{(\hbar\beta)^{-3}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ C_V^{vib} &= 3Nk \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \equiv \boxed{3Nk_B f_D(x_D)}, \end{aligned} \quad (20)$$

donde se definió la función de Debye por medio de $y \mapsto f_D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$ ⁸, y el parámetro adimensional de Debye $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{T_D}{T}$, que depende de la temperatura.

Los límites de altas y bajas temperaturas se obtienen tomando $x_D \ll 1$ y $x_D \gg 1$, respectivamente. A saber:

1. Si $x_D = \frac{T_D}{T} \gg 1$, significa que tenemos un sólido duro -alta densidad, alta frecuencia de Debye- y/o frío. Se puede aproximar por infinito el límite superior de integración en la integral de Debye (20), resultando ésta: $\int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = 4 \frac{\pi^2}{15}$, por lo cual en este caso: $C_V^{vib} \approx 3Nk_B \frac{3}{x_D^3} 4 \frac{\pi^2}{15} = 12 \frac{\pi^2}{15} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$.
2. Cuando $x_D \ll 1$, el sólido es blando y/o caliente -límite de alta temperatura-, y en este caso, desarrollando el denominador en la integral en serie al orden más bajo, se recupera el teorema de equipartición de la energía (pues todos los grados de libertad están activos) y la ley de Dulong-Petit: $f_D(y) \rightarrow 1 \Rightarrow C_V^{vib} \approx 3Nk_B$.

Como se puede observar, con este modelo simplificado para un sólido metálico no sólo la capacidad calorífica es independiente de la temperatura si el valor de la misma es suficientemente alta, sino que también, a baja temperatura, la misma tiene la siguiente dependencia:

$$\boxed{C_V \underset{'baja T'}{\approx} \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) k_B N + 12 \frac{\pi^2}{15} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3.}$$

⁷Desprecio aquí la energía del punto cero que no contribuye a la capacidad calorífica.

⁸Esta definición se puede encontrar en el libro ya citado de Reif; en (muchas) otras referencias la tercera función de Debye se define de otra forma.

Notamos que tiende a cero para temperatura nula, de acuerdo con el tercer principio, y lo hace con la dependencia correcta en la temperatura. Bajo el modelo de Einstein (estudiado en el ejercicio 2 de la guía de conjuntos estadísticos) que supone que un sólido vibrando a una única frecuencia, la capacidad calorífica también tiende a cero, pero lo hace de manera exponencial.

■ Cálculo del calor específico a temperatura ambiente

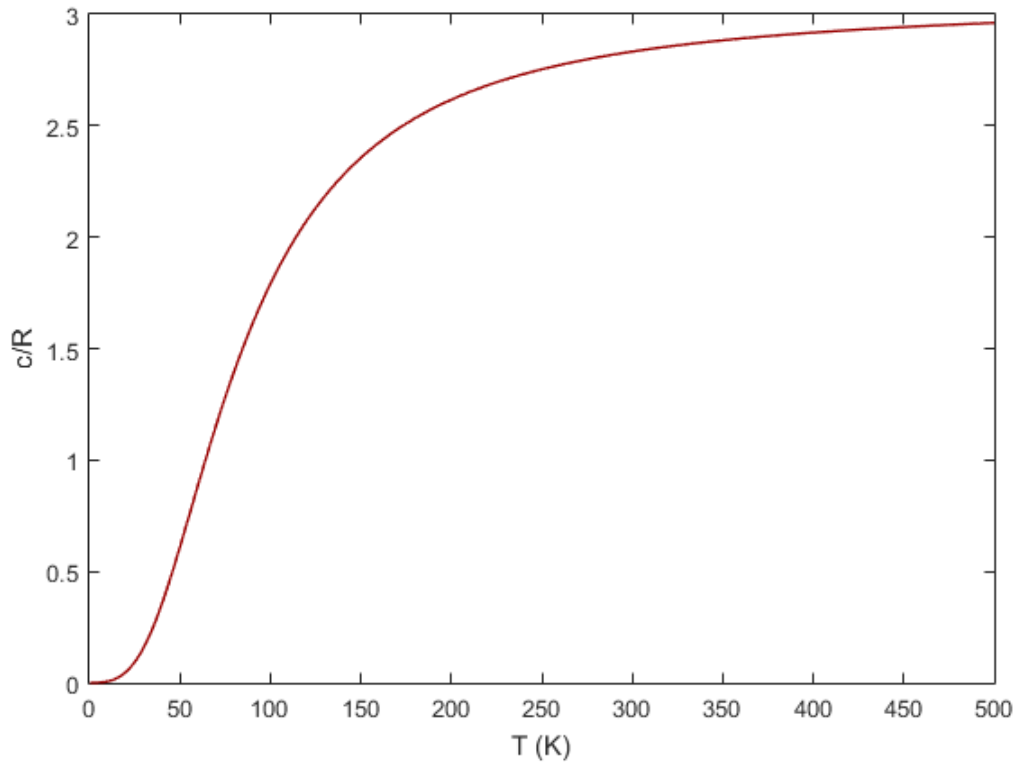
La temperatura ambiente $T = 300K$ resulta ser del orden de la temperatura de Debye, por lo que **la integral de Debye debe calcularse numéricamente**.

Si hacemos una simulación numérica utilizando el método de Gauss-Kronrod (función incluida en MATLAB), el calor específico molar resulta resulta: ($k_B = R/N_{Avogadro}$, donde $R = 8,3145J/Kmol$ es la constante universal de los gases):

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B 300K}{k_B T_F} \right) R + \frac{3}{\left(\frac{T_D}{300K} \right)^3} 3R f_D \left(\frac{T_D}{300K} \right) = 23,6 \text{ J}/(\text{mol K}),$$

valor que resulta ser cercano al tabulado a esa temperatura⁹.

Si hacemos un barrido más exhaustivo para otras temperaturas obtenemos la siguiente gráfica:



El calor específico molar a temperatura alta se va acercando el valor $3R$ conforme a la ley de Dulong-Petit.

⁹Ver por ejemplo la siguiente página encontrada a las apuradas: <https://ch301.cm.utexas.edu/data/section2.php?target=heat-capacities.php>

Comentarios finales

- El modelo de Debye nos permite estimar el calor específico de sólidos sin necesidad de conocer explícitamente las relaciones de dispersión sólo con algunos datos sobre las velocidades acústicas.
- ¿Qué hubiera cambiado si quisieran calcular el calor específico de un aislante? ¡No hubieran tenido la contribución de los electrones de conducción!
- Si quisieran describir un metal en una dimensión arbitraria, obtendrían que a baja temperatura

$$c \sim \underbrace{A \left(\frac{T}{T_F} \right)}_{c_{el}} + \underbrace{B \left(\frac{T}{T_D} \right)^D}_{c_{red}},$$

donde D es la dimensión.