Tepelná kapacita

$$C_x = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_x = T\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\right)_x$$
$$C_V = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_V$$

Dulong-Petitovo pravidlo: $U = 3kTN \Rightarrow C_V = 3kN$

Tepelná kapacita mřížky

Einsteinův výpočet (1907): Soustava N oscilátorů s kvantovanou energií $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$. Střední energie jednoho oscilátoru je (po označení $x = h\nu/kT$)

$$\bar{E} = \frac{\sum E_n \,\mathrm{e}^{-E_n/kT}}{\sum \mathrm{e}^{-E_n/kT}} = \frac{1}{2}h\nu + h\nu\frac{\sum n\,\mathrm{e}^{-nx}}{\sum \mathrm{e}^{-nx}}$$

Použitím

$$\frac{\sum n\,\mathrm{e}^{-nx}}{\sum \mathrm{e}^{-nx}} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\ln \sum \mathrm{e}^{-nx}\right) = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\ln\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-x}}\right) = \frac{1}{\mathrm{e}^x - 1}$$

dostaneme

$$\bar{E} = \frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Derivací vnitřní energie $U = 3N\bar{E}$ získáme tepelnou kapacitu

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = 3Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{h\nu/kT}}{\left(\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1\right)^2}$$

Debye počítal s tím, že excitacemi krystalové mřížky jsou stojaté vlny s maximální frekvencí ν_D. Počet vln $g(\nu)\mathrm{d}\nu$ v oblasti frekvencí mezi ν a $\nu + \mathrm{d}\nu$ je přímo úměrný ν^2. Po spočítání vnitřní energie

$$U = \int_0^{\nu_D} \bar{E} g \,\mathrm{d}\nu$$

vychází

$$C_V = 9kN\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x - 1\right)^2}\,\mathrm{d}x,$$

kde $T_D = h\nu_D/k$ se nazývá Debyeova teplota. Pro nízké teploty platí limita

$$C_V \propto \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

Nedokonalosti modelu lze částečně odstranit tím, že se Debyeova teplota považuje za funkci teploty.

Born a von Kármán doplnili Debyeův model tím, že započítali rozdílnou rychlost podélných a příčných fononů. Důležitější byl příspěvek Blackmana a Parkinsona, kteří započítali i interakce mezi vzdálenějšími atomy.

Tepelnou kapacitu ovlivňuje také povrch krystalu, přítomnost vakancí a intersticiálů, dislokací nebo např. uspořádávání struktury slitin. Například vliv bodových poruch s energií E_p a hustotou

$$\varrho = \varrho_0 \,\mathrm{e}^{-\frac{E_p}{kT}}$$

způsobí příspěvek k tepelné kapacitě

$$C = \frac{\mathrm{d}(\varrho E_p)}{\mathrm{d}T} = \varrho_0 \frac{E_p^2}{kT^2}\,\mathrm{e}^{-\frac{E_p}{kT}}$$

Tepelná kapacita elektronů

Elektrony se řídí Fermi-Diracovou statistikou. Pro jejich střední energii proto platí přibližně

$$U \propto \int_0^\infty E\,\frac{\sqrt{E}\,\mathrm{d}E}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}+1}$$

Za dostatečně nízkých (i pokojových) teplot platí pro jejich tepelnou kapacitu

$$C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \propto T$$

Jiné příspěvky k tepelné kapacitě

V magnetických materiálech přispívá k tepelné kapacitě také excitace magnonů. Za velmi nízkých teplot je často dominantní tepelná kapacita způsobená interakcí jader s jejich okolím. Tepelná kapacita způsobená existencí několika diskrétních energiových hladin se obecně nazývá Schottkyho příspěvek k tepelné kapacitě. Ten lze jednoduše spočítat pomocí vnitřní energie Schottkyho systému

$$\begin{aligned} U &= \sum_i n_i E_i \\ n_i &= N\,\frac{\mathrm{e}^{-E_i/kT}}{\sum\limits_i \mathrm{e}^{-E_i/kT}} \end{aligned}$$

kde E_i je energie i-té hladiny, n_i její populace a N celkový počet částic. V případě nejjednoduššího systému dvou hladin oddělených energií E dostaneme

$$\begin{aligned} U &= EN\,\frac{\mathrm{e}^{-E/kT}}{1+\mathrm{e}^{-E/kT}} \\ C &= \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = N\frac{E^2}{kT^2}\,\frac{\mathrm{e}^{-E/kT}}{\left(1+\mathrm{e}^{-E/kT}\right)^2} \end{aligned}$$

Zejména v amorfních látkách se může projevit časová závislost měrné tepelné kapacity, jev svázaný s relaxací ochlazené látky. Při ochlazení může látka zůstat v metastabilním stavu, který během času přechází do nižšího stavu a uvolněná energie vzorek ohřívá.