On suppose que le nombre d'atomes N est très grand donc les nombres d'onde $\mathbf{k}$ sont très proches les uns des autres : on peut remplacer la somme discrète par une intégrale. On utilise alors la densité $\rho(\omega)$ de modes normaux et la distribution de Bose-Einstein car les phonons (modes de vibrations) sont des bosons. L'énergie moyenne s'écrit alors :

$$\bar{E} = -E_0 + \int \rho(\omega)\mathrm{d}\omega \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}$$

Pour finir ce calcul, on va utiliser l'approximation de Debye.

Approximation de Debye : on étend à tous les modes normaux une relation de dispersion acoustique linéaire. On interpole ainsi les hautes températures (où la relation de dispersion n'a pas d'importance) et les basses températures (où la relation de dispersion est bien linéaire). La densité en modes normaux est donnée par :

$$\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2c^3}\omega^2$$

où c est la vitesse moyenne des ondes selon les polarisations. Les conditions aux limites imposent l'existence de $3N$ modes normaux au maximum. On a donc :

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega)\mathrm{d}\omega = 3N$$

où ω_D est la pulsation dite de Debye telle que pour $\omega > \omega_D$ la densité de modes normaux est nulle. On obtient donc l'expression de ω_D :

$$\omega_D = c\left(\frac{6\pi^2 N}{N}\right)$$

On introduit naturellement la température de Debye $T_D = \hbar\omega_D/k_B$, l'énergie moyenne se ré-écrit donc :

$$\bar{E} = -E_0 + 9Nk_BT\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3\mathrm{d}x}{e^x - 1}$$

où $x = \hbar\omega/k_BT$. On obtient directement l'expression de la capacité calorifique :

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

- Si $T \gg T_D$, on retrouve la loi de Dulong-Petit.
- Si $T \ll T_D$, on retrouve la décroissance en T^3 correspondant aux observations expérimentales. L'approximation de Debye est quasiment exacte car la contribution des modes normaux pour lesquels la relation de dispersion est linéaire décroît exponentiellement quand T diminue. De plus, la borne supérieure de l'intégrale tend vers l'infini.

Le modèle de Debye permet donc d'obtenir le bon comportement observé expérimentalement pour la capacité thermique d'un solide non conducteur !