有关内能对体积偏导的说明

假设系统各个组分物质的量不变，有

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U(V,T)&=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T\\&=\left(\frac{\partial U(0)}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V+C_V\mathrm{d}T\end{aligned}$$

根据之前学的统计热力学知识，我们有

$$Q_{\mathrm{trans}}=NkT^2\frac{\partial\ln f_{\mathrm{trans}}}{\partial T}$$

平动配分函数为

$$f_{\mathrm{trans}}=\left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}\right)^3V$$

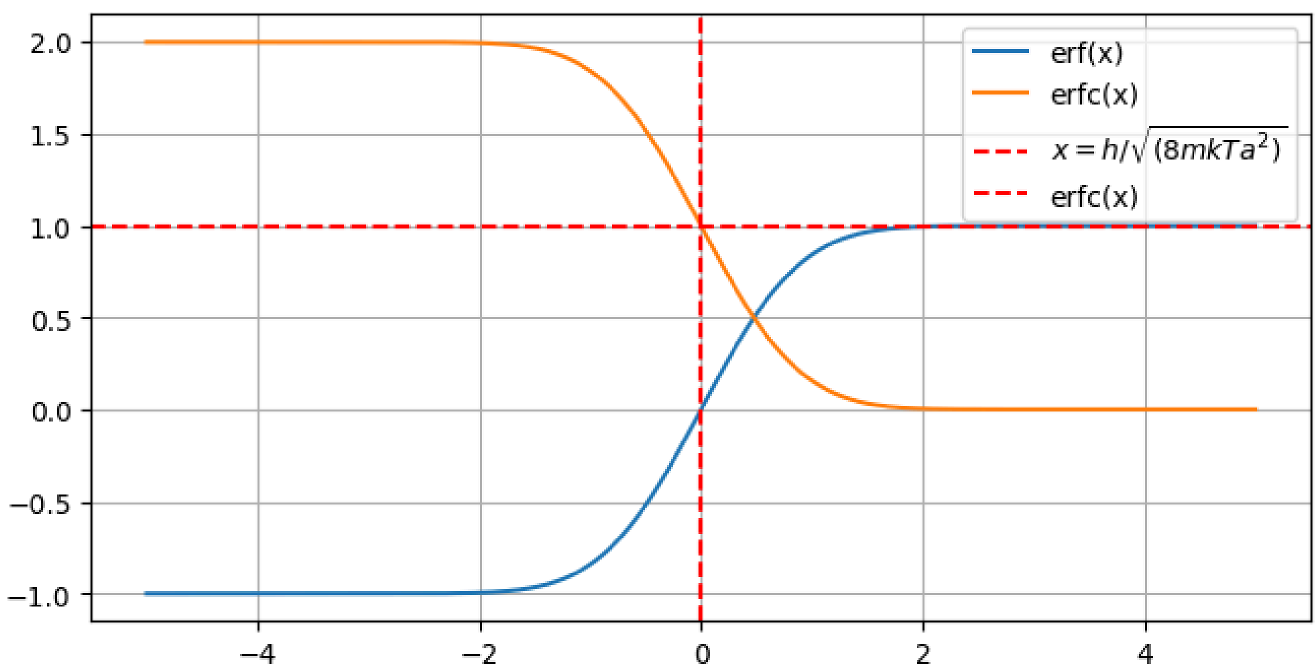
这样看似$Q=\dfrac{1}{2}NkT$对V的导数应该是零，而后会多出一项基态能对体积的偏导。但事实上不是这样的（事实上$U=U(0)+Q=\dfrac{1}{2}NkT$），导致多出这一项的根源在于我们使用积分近似时做了另外一个近似：

$$\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{(n^2-1)h^2}{8a^2mkT}}=\int_1^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{(n^2-1)h^2}{8a^2mkT}}\,\mathrm{d}n\approx\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{n^2h^2}{8a^2mkT}}\,\mathrm{d}n$$

我们可以尝试不做第二步近似，解析推导出结果（事实上这里积分下限取 0 或者 1 带来的误差是几乎一样的，这里采用积分下限为 1 进行计算）：

$$
\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{(n^2-1)h^2}{8a^2mkT}} &= \int_1^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{(n^2-1)h^2}{8a^2mkT}}\, dn \\
&= \int_1^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{n^2h^2}{8a^2mkT}} \cdot \mathrm{e}^{\frac{h^2}{8a^2mkT}}\, dn \\
&= \mathrm{e}^{\frac{h^2}{8a^2mkT}} \int_1^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{n^2h^2}{8a^2mkT}}\, dn \\
&= \mathrm{e}^{\frac{h^2}{8a^2mkT}} \int_{\frac{h}{\sqrt{8a^2mkT}}}^{\infty} \mathrm{e}^{-x^2} \left(\frac{\sqrt{8a^2mkT}}{h}\right) dx \\
&= \mathrm{e}^{\frac{h^2}{8a^2mkT}} \cdot \frac{\sqrt{8a^2mkT}}{h} \int_{\frac{h}{\sqrt{8a^2mkT}}}^{\infty} \mathrm{e}^{-x^2}\, dx \\
&= \mathrm{e}^{\frac{h^2}{8a^2mkT}} \cdot \frac{\sqrt{8a^2mkT}}{h} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{h}{\sqrt{8a^2mkT}}\right)\right) \\
&= \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} a \cdot \mathrm{e}^{\frac{h^2}{8a^2mkT}} \cdot \mathrm{erfc}\left(\frac{h}{\sqrt{8a^2mkT}}\right) \\
&\approx \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} a \cdot \mathrm{e}^{\frac{h^2}{8a^2mkT}}
\end{aligned}
$$

这是erfc函数的形貌，可以看出$\mathrm{erfc}\left(\frac{h}{\sqrt{8a^2mkT}}\right) = 1$这个近似是合适的：



这是单个平动自由度的配分函数，将其带入热能公式，有

$$
\begin{aligned}
Q_{\text{trans,f=1}} &= NkT^2 \frac{\partial \ln f}{\partial T} \\
&= NkT^2 \cdot -\frac{h^2}{8a^2mkT^2} + \frac{1}{2}NkT \\
&= \frac{1}{2}NkT - \frac{Nh^2}{8a^2m}
\end{aligned}
$$

对应于三个平动自由度的热能应该是

$$
Q_{\text{trans}} = \frac{3}{2}NkT - \frac{3Nh^2}{8mV^{2/3}}
$$

容易得到平动基态能为

$$
U(0)_{\text{trans}} = \frac{3Nh^2}{8mV^{2/3}}
$$

则体系的平动内能为

$$
U_{\text{trans}} = U(0)_{\text{trans}} + Q_{\text{trans}} = \frac{3}{2}NkT
$$

显然存在

$$
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0
$$

因此可以认为$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$对$n$不变的系统是严格正确的。