1. Mikrokanonický soubor

V následujících třech kapitolách se pokusíme najít rozdělení pravděpodobnosti w pro stacionární soubor: $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$.

Z Liouvillova teorému (str. **??**) pak plyne, že w lze zapsat jako funkce časově nezávislých integrálů pohybu. Obecně má uzavřený mechanický systém 10 integrálů pohybu, volbou souřadnic (vyloučením mechanického pohybu) zbude jediný a to je energie. To nás opravňuje předpokládat, že pro uzavřený systém platí

$$w = w(E)$$

Vezměme absolutně uzavřený systém částic dokonale izolovaný od okolí. Jako celek má konstantní hodnotu energie (reprezentativní body tohoto souboru se nachází na energetické nadploše) a všech ostatních myslitelných veličin, neboť k žádným výměnám s okolím nedochází. Potom ovšem nemáme kromě normování žádné dodatečné podmínky na střední hodnoty a bude platit, že

$$Z = \sum_\gamma \exp(0) = \sum_\gamma 1 = \Gamma$$

kde Γ je počet mikrostavů, tzv. *váhový faktor*. a potom

$$w_\gamma = \frac{1}{Z} = \frac{1}{W}$$

tj. v nejpravděpodobnějším rozdělení mají všechny mikrostavy stejnou pravděpodobnost realizace, závisející pouze na celkové energii systému. (Celková energie určuje množinu přípustných mikrostavů γ.)

Ve spojitém případě se počet mikrostavů Γ spočte pomocí kvaziklasické aproximace[1]. Podle kvantové teorie jsou jednotlivé částice nerozlišitelné, libovolná jejich permutace výsledný stav nezmění, proto

$$\Phi_D = \frac{\Phi}{N!}$$

kde Φ_D je fázový objem nerozlišitelných mikrostavů a N je počet částic. Počet mikrostavů je potom dán vztahem

$$\Gamma = \frac{\Phi_D}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$

kde $(2\pi\hbar)^3$ je přibližný objem jednoho stavu, vycházející u Heisenbergových relací neurčitosti.

Entropie pak bude

$$S = -k_B \sum_\gamma w_\gamma \ln w_\gamma = k_B \ln \Gamma$$

což se nazývá Boltzmannova rovnice

[1] Více v kapitole **??**