1. Kanonický soubor

V reálném případě nelze pozorovat absolutně uzavřený systém. Obvykle zkoumáme systémy, které nějakým způsobem interagují se svým okolím. Nás budou nyní zajímat takové, které jsou s okolím v rovnováze. Takové okolí je například lázeň (termostat), ve které se nachází náš systém.

Vezměme si třeba plyn v nádobě. Jeho částice narážejí do stěn a předávají svou energii molekulám nádoby. Probíhá samozřejmě i opačný proces — nádoba předává energii molekulám plynu. Následkem toho není energie v systému konstantní, ale fluktuuje kolem nějaké střední hodnoty. Vezměme tedy vnitřní energii jako veličinu popisující systém. Potom

$$U \equiv \langle H \rangle = \sum_{\gamma} w_\gamma E_\gamma$$

Hodnoty E_γ jsou hodnotami hamiltoniánu systému ve stavu γ. Lagrangeův multiplikátor příslušný k energii označme β (konvence).

Kanonický soubor potom definujeme jako soubor systémů o stejné „teplotě“ β a konstantních počtech částic jednotlivých komponent.

Pak:

Veličiny kanonického souboru	
$Z_C = \sum_{\gamma} \exp(-\beta H_\gamma) = \sum_{\gamma} \exp(-\beta E_\gamma)$	Kanonická partiční funkce
$w_\gamma = \frac{1}{Z_C} \exp(-\beta H_\gamma) = \frac{1}{Z_C} \exp(-\beta E_\gamma)$	Nejpravděpodobnější rozdělení
$U = -\frac{\partial(\ln Z_C)}{\partial \beta}$	Vnitřní energie
$S(U) = k_B \ln Z_C + k_B \beta U$	Entropie
$\left\langle (U - H_\gamma)^2 \right\rangle = \left\langle H_\gamma^2 \right\rangle - \langle H_\gamma \rangle^2 = \frac{\partial^2(\ln Z_c)}{\partial \beta^2}$	Fluktuace stř. h. energie

Poznámka 1. Některé energetické stavy mohou být degenerované, tj. několika mikrostavům může náležet stejná hodnota energie. Pak se zavádí tzv. *koeficient degenerace* g_n, který udává počet stavů pro n-tou hladinu energie, a partiční funkci je pak možné zapsat jako sumu přes všechny hodnoty energie:

$$Z_C = \sum_{E_n} g_n \exp(-\beta E_n)$$