**Sistemas Microscópicos**

En los sistemas macroscópicos su carácter estadístico está oculto: las fluctuaciones estadísticas son pequeñas, por lo que su comportamiento general parece determinista, no obstante, es muy importante ser capaces de comprender el comportamiento de moléculas individuales. Esta tarea no es tan difícil como podría parecer.

**Distribución de Boltzmann y postulado estadístico**

El conocimiento clave necesario para obtener un resultado simple es que cualquier molécula individual de interés (por ejemplo, un motor molecular en una célula) está en contacto con un reservorio térmico macroscópico (el resto de su cuerpo). Así que queremos estudiar la situación genérica mostrada en la fig.1. La figura muestra un pequeño subsistema en contacto con un gran reservorio a temperatura T. Aunque las fluctuaciones estadísticas en las energías de 'a' y 'B' son iguales y opuestas, son insignificantes para 'B' pero significativas para 'a'. Nos gustaría encontrar la distribución de probabilidad para los varios estados permitidos de 'a'.

Imagen que contiene Forma

Descripción generada automáticamente

Fig.1. Un pequeño subsistema "a" está en contacto térmico con un sistema grande "B". El subsistema "a" puede ser microscópico, pero "B" es macroscópico. El sistema total a+B está térmicamente aislado del resto del mundo.

El número de estados disponibles para 'B' depende de su energía a través de

(1)

La energía , a su vez, depende del estado de 'a' por conservación de la energía: . Así, el número de microestados conjuntos donde 'a' está en un estado particular y 'B' está en cualquier estado permitido depende de : es igual a .

El postulado estadístico dice que todos los microestados permitidos del sistema conjunto tienen la misma probabilidad; llamémosla . La regla de adición para las probabilidades entonces implica que la probabilidad de que 'a' esté en un estado particular, independientemente de lo que 'B' esté haciendo, es igual a , o en otras palabras, es una constante veces . Podemos simplificar este resultado observando que es mucho menor que (porque 'a' es pequeño), y expandiendo:

(2)

Los puntos suspensivos se refieren a potencias superiores de este desarrollo de Taylor que podemos despreciar. Utilizando la definición fundamental de temperatura:

(3)

ahora da la probabilidad de observar 'a' en un estado particular como ​, o:"

"La probabilidad de que el sistema pequeño esté en un estado con energía Ea es una constante de normalización veces , donde T es la temperatura del sistema grande circundante y ​ es la constante de Boltzmann."

"Lo que hace tan interesante esta demostración es que apenas depende en absoluto del carácter del sistema grande circundante: Las propiedades del sistema 'B' entran solo a través de un número, su temperatura . Podemos pensar en como la 'disponibilidad de energía de 'B': cuando es grande, el sistema 'a' es más probable que esté en uno de sus estados de mayor energía, ya que entonces disminuye lentamente a medida que aumenta."

**Sistemas de dos estados:** Aquí tenemos un ejemplo inmediato. Supongamos que el sistema pequeño solo tiene dos estados permitidos, y que sus energías difieren por una cantidad ​. Las probabilidades de estar en estos estados deben obedecer tanto como

(4)

Resolviendo, encontramos

(5)

Esto tiene sentido: cuando el estado superior #2 está lejos en energía, de modo que es grande, el sistema rara vez está excitado: casi siempre está en el estado inferior #1. ¿Qué tan lejos está 'lejos'? Depende de la temperatura. A una temperatura suficientemente alta, será insignificante, y ​. Sin embargo, a medida que la temperatura la distribución cambia rápidamente para favorecer el estado #1."