

A nivel microscópico tendremos que especificar la posición y velocidad de cada molécula individual. Si conocemos el sistema a nivel microscópico determinamos las variables termodinámicas como la energía interna, suma de las energías de todas las moléculas.

El postulado fundamental de la Física Estadística es que un sistema aislado puede estar en cualquiera de los microestados compatibles con un macroestado dado.

El número de microestados $\Omega(U,V,N)$ que se corresponden con un macroestado dado, se denomina multiplicidad del macroestado. Este número como veremos es muy grande incluso para sistemas compuestos por un número pequeño de partículas, ya que hay un número muy grande de diferentes formas de distribuir una cantidad dada de energía entre las moléculas del sistema.

Se dice que dos subsistemas que pueden interaccionar están en equilibrio térmico si están a la misma temperatura. Si un subsistema tiene una temperatura más alta que el otro, la energía fluye del primero hacia el segundo hasta que se alcanza el equilibrio térmico. En el estado de equilibrio, los intercambios de energía entre las partículas de ambos subsistemas se siguen produciendo, pero no dan lugar a un cambio de su temperatura.

El equilibrio térmico se produce cuando la entropía total S (o la multiplicidad Ω) alcanza su valor máximo, cuando la derivada $dS/dq_A=0$