

Capítulo 4

LA ENTROPÍA Y EL NÚMERO DE ESTADOS

El propósito de este capítulo es estudiar con mayor atención la relación entre los ensembles canónicos y microcanónicos, introducir una nueva definición de la entropía directamente relacionada con el número de estados accesibles del sistema y mostrar que la energía para la cual la probabilidad del ensemble es máxima coincide, con excelente aproximación, con el promedio de la energía dado por el ensemble canónico. Más aún, el máximo de la distribución de probabilidad de la energía corresponde a un pico extremadamente agudo en los sistemas con un gran número de grados de libertad. Por ello, el ensemble microcanónico conduce a la misma termodinámica prevista por la distribución canónica. Se destaca aquí el papel central que, también en la teoría estadística, le corresponde a la entropía. Los conceptos que siguen se originaron en la labor pionera e independiente de Boltzmann y de Gibbs.

4.1 El incremento de estados accesibles

Para comenzar, veamos un esbozo cualitativo de las nociones que se examinan en este capítulo. Volvamos a la cuestión del número de estados microscópicos, Ω . Sea un sistema aislado cuya energía está limitada a una pequeña banda de valores $(E_0, E_0 + \Delta E)$, de modo que $\Omega = \Omega(E_0)$ cuando $E_0 \leq E \leq E_0 + \Delta E$. En el equilibrio el sistema tiene igual probabilidad de estar en cualquiera de estos estados. La distribución de probabilidades correspondiente fue denominada *microcanónica* por Gibbs. En general, los estados accesibles son aquellos compatibles con los vínculos del sistema. Estos vínculos se pueden describir mediante parámetros (x_1, x_2, \dots, x_n) que caracterizan el sistema a escala macroscópica. Por lo tanto podemos escribir la dependencia funcional

$$\Omega = \Omega(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (4.1)$$

para el número de estados, cuando los parámetros están comprendidos en los intervalos $(x_\alpha, x_\alpha + dx_\alpha)$ con $\alpha = 1, \dots, n$. Estos parámetros pueden ser el volumen, la energía, etc., de todo el sistema, o bien de una parte del mismo cuando existen paredes o pistones móviles que lo dividen.

Supongamos que al comienzo el sistema está en un equilibrio compatible con sus vínculos. Siendo un sistema aislado cualquiera de sus Ω_i estados es equiprobable. Luego, quitamos alguno de esos vínculos, por ejemplo, una pared que limita el volumen inicial del sistema, de modo que pueda ocupar un volumen mayor. Todos los estados accesibles al comienzo, permanecen accesibles en la nueva configuración, pero generalmente muchos nuevos estados se tornan accesibles también. El número

final de estados Ω_f , es tal que

$$\Omega_f \geq \Omega_i. \quad (4.2)$$

Consideremos ahora un ensemble de sistemas, tal que frente a la remoción de vínculos resulte $\Omega_f > \Omega_i$. Al comienzo, el sistema no ocupa todavía ninguno de los estados que estaban excluidos por el vínculo, por lo tanto los sistemas del ensemble ocupan tan sólo una fracción

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \quad (4.3)$$

de los estados Ω_f que son ahora accesibles. El ensemble no está en equilibrio, puesto que el equilibrio requiere que todos los estados sean equiprobables. Por el contrario, cuando $\Omega_f \gg \Omega_i$ la configuración inicial del ensemble es altamente improbable. La probabilidad de esa configuración es precisamente P_i . A medida que transcurre el tiempo, las perturbaciones producen la migración de los estados del sistema, y $\Omega \rightarrow \Omega_f$, de modo que en el equilibrio la probabilidad de tener todos los estados igualmente representados tiende a $P_f = 1$.

Ejemplo Un gas está contenido en un volumen $V = 2V_i$, dividido en dos partes iguales por una pared removible que al inicio está presente. Al comienzo todo el gas está vinculado a una de las partes de volumen V_i . ¿Cual es la probabilidad de que las moléculas se encuentren en V_i cuando se elimina el vínculo? La probabilidad de que una partícula este ubicada en una mitad de V (cualquiera sea su momento lineal) es $\frac{1}{2}$. La probabilidad de que N partículas coincidan en esa misma parte es $P_i = \left(\frac{1}{2}\right)^N$. Si $N \sim N_A \approx 6 \times 10^{23}$, resulta $P_i \approx 10^{-2 \times 10^{23}}$. Un número tan pequeño que en la práctica equivale a cero. La configuración inicial, una vez quitada la pared, no puede mantenerse porque en términos probabilísticos es una situación poco menos que imposible.

Pongamos ahora estas ideas en términos generales: supongamos que se permite que un parámetro y , inicialmente valuado en y_i , pueda variar libremente (es decir, se suprime un vínculo que fijaba el valor de ese parámetro). Alcanzado un nuevo equilibrio, la probabilidad $P(y)dy$ de encontrar y comprendido en el intervalo $(y, y + dy)$ es proporcional al número de estados accesibles para ese valor del parámetro. O sea, brevemente,

$$P(y) \propto \Omega(y). \quad (4.4)$$

En ausencia del vínculo sobre y , los estados con $y = y_i$ son extremadamente improbables. Cuando se alcanza la equiprobabilidad asociada con el equilibrio de un sistema aislado, $\Omega(y)$ muestra generalmente un máximo muy marcado en un valor particular \tilde{y} (esto será demostrado en las secciones siguientes). Sucede que la enorme mayoría de los estados del ensemble (en el equilibrio final) tienen valores del parámetro y (ahora sin el vínculo) muy próximos a \tilde{y} . Esta es la razón por la cual si $y_i \neq \tilde{y}$ en el momento de la remoción del vínculo, el parámetro y cambia y tiende al valor \tilde{y} , en el cual Ω alcanza su máximo valor. Es decir, los cambios ocurren en la dirección de la distribución más probable para el ensemble.

Recapitulando estas nociones: la eliminación de vínculos en un sistema aislado produce un reajuste hacia un nuevo equilibrio, de tal manera que

$$\Omega(x_1, \dots, x_n) \rightarrow \text{máximo}. \quad (4.5)$$

El equilibrio corresponde a una distribución uniforme del ensemble sobre todos los estados finales, Ω_f , accesibles. El ensemble correspondiente a esta distribución de probabilidades se llama *microcanónico*.

Cuando $\Omega_f > \Omega_i$ diremos que el cambio ocurrido es *irreversible*. En el caso que $\Omega_i \approx \Omega_f$, los cambios se producen siempre en equilibrio y se dirán *reversibles*. Si se reintroduce el vínculo, por ejemplo la pared divisoria, los sistemas del ensamble siguen ocupando todos los estados Ω_f con igual probabilidad. La reinserción del vínculo no produce la restauración de la configuración inicial.

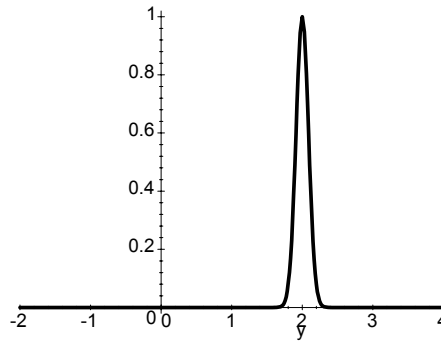
4.2 Entropía y ensemble microcanónico

Revisemos ahora con más atención los conceptos asociados con la interacción térmica de dos sistemas A y A' . Tal como en el Capítulo 2, consideramos aislado el sistema compuesto $A_0 = A + A'$, pero los sistemas A y A' pueden intercambiar sólo energía térmica a través de una pared (*fija*) conductora del calor (*diatérmica*). Las energías de A y A' son E y E' respectivamente y es importante recordar que las consideramos subdivididas en pequeños intervalos δE y $\delta E'$. Asimismo, $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$ representan el número de estados de A y A' comprendidos en los intervalos $(E, E + \delta E)$ y $(E', E' + \delta E')$, respectivamente, de modo que empleando el concepto de densidad de estados tenemos $\Omega(E) = \omega(E)\delta E$ y $\Omega'(E') = \omega'(E')\delta E'$.

Como en el Capítulo 2, el hamiltoniano del sistema compuesto se escribe como

$$H_0 = H + H' + H^{(int)}, \quad (4.6)$$

donde H depende sólo de las variables de A , mientras que H' contiene sólo variables de A' . En cambio, $H^{(int)}$ depende de las variables de ambos sistemas A y A' . Pero en el esquema de acoplamiento débil se supone que la energía de interacción entre A



Figura~1 $P(y)$ vs y . Diagrama cualitativo de la probabilidad $P(y)$; escalas arbitrarias.

y A' es muy pequeña, $|H^{(int)}| \ll |H|, |H'|$, de manera que la energía total es, con buena aproximación, aditiva

$$E_0 = E + E' = \text{const.} \quad (4.7)$$

Consideremos ahora un ensemble de sistemas combinados $A + A'$. La energía de A puede tomar un amplio rango de valores, pero estos no ocurren con igual probabilidad. Si A tiene la energía E , más precisamente una energía contenida en el intervalo $(E, E + \delta E)$, entonces la energía de A' es $E' = E_0 - E$ (en un intervalo de ancho $\delta E'$). En consecuencia el número de estados del sistema compuesto A_0 es una función de la energía de A . Designamos con $\Omega_0(E)$ el número de estados accesibles de A_0 cuando A tiene la energía E . La probabilidad de hallar A_0 en una configuración tal que A tiene energía E , será proporcional a $\Omega_0(E)$,

$$P(E) = C \Omega_0(E), \quad (4.8)$$

donde C es una constante de proporcionalidad. Podemos escribir explícitamente

$$P(E) = \frac{\Omega_0(E)}{\Omega_{0(T)}}, \quad (4.9)$$

donde $\Omega_{0(T)}$ representa el número total de estados accesibles de A_0 . Naturalmente

$$\Omega_{0(T)} = \sum_E \Omega_0(E), \quad (4.10)$$

sumando sobre todas las posibles energías de A . O sea,

$$\frac{1}{C} = \Omega_{0(T)} = \sum_E \Omega_0(E). \quad (4.11)$$

Si hemos fijado la energía E entonces A puede encontrarse en cualquiera de sus $\Omega(E)$ microestados, pues recordemos que en general hay degeneración. Al mismo tiempo A' podrá estar a su vez en alguno de los $\Omega'(E_0 - E)$ estados posibles, dado que A' debe tener la energía $E' = E_0 - E$. En consecuencia, el número de estados de A_0 , en esta configuración particular donde A tiene la energía E , es

$$\Omega_0(E) = \Omega(E) \times \Omega'(E_0 - E). \quad (4.12)$$

La probabilidad de que A adquiera la energía E se puede, entonces, escribir de la forma

$$P(E) = C \Omega(E) \times \Omega'(E_0 - E), \quad (4.13)$$

donde C es una constante de normalización.

¿Como es la dependencia de $P(E)$ con la energía E ? Puesto que tanto A cuanto A' tienen un número grandísimo de grados de libertad, f y f' , respectivamente, $\Omega(E)$ es una función monótona de crecimiento muy rápido con E , mientras que en cambio $\Omega'(E - E_0)$ decrece monótonamente y muy rápidamente con E . Se concluye que $P(E)$ debe tener un máximo muy marcado para algún valor de $E = \tilde{E}$. Recordando (sección 2.2) que $\Omega \propto E^f$, y $\Omega' \propto E'^{f'}$, resulta

$$\ln(P) \approx f \ln(E) + f' \ln(E_0 - E) + \text{const.}, \quad (4.14)$$

y es fácil verificar que $\ln(P)$ tiene un único máximo como función de E . El ancho de este máximo será estimado en las secciones siguientes.

4.3 La entropía y el logaritmo del número de estados

La energía \tilde{E} correspondiente al máximo de la probabilidad se obtiene de la ecuación

$$\frac{\partial \ln(P)}{\partial E} = 0, \quad (4.15)$$

es decir

$$\frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E} + \frac{\partial \ln(\Omega'(E'))}{\partial E'} (-1) = 0. \quad (4.16)$$

Esta condición se puede escribir mediante la definición de β

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E}, \quad (4.17)$$

y mediante una nueva definición

$$S \equiv k \ln(\Omega), \quad (4.18)$$

también de la forma siguiente

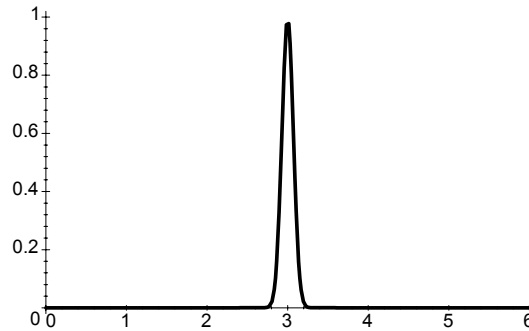
$$\beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}'), \quad (4.19)$$

donde hemos puesto

$$\beta = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (4.20)$$

Aquí \tilde{E} y $\tilde{E}' = E_0 - \tilde{E}$ son las energías de A y A' correspondientes al máximo de la distribución de probabilidad de la energía. La magnitud β se identifica con $1/kT$ como hemos discutido oportunamente. La definición de β dada en la Ec. 2.4 es equivalente a esta, porque $\Omega(E) = \omega(E) \delta E$, donde $\omega(E)$ es la densidad de estados y puesto que δE queda fijo, entonces $\beta = \partial(\ln(\omega) + \ln(\delta E)) / \partial E = \partial(\ln(\omega)) / \partial E$, o sea, β no depende de la subdivisión δE que se ha elegido.

La ecuación 4.18 es una de las más célebres de la física teórica, y se debe a Boltzmann, quien la publicó en 1877. Boltzmann (1844 - 1906) es uno de los grandes



Figura~2 Gráfico cualitativo de $P(E)$ vs E , probabilidad de la energía E ; ancho del pico: Δ^*E (escalas arbitrarias)

creadores de la mecánica estadística y de la teoría cinética de los gases. La fórmula 4.18 está grabada en su tumba, en el cementerio central de Viena.

Por otra parte, la ecuación 4.20 es consistente con la termodinámica si se admite que la S definida por la Ec. 4.18 es realmente la entropía clásica, puesto que, como es sabido, $T = \partial E / \partial S$. Demostraremos, un poco más adelante, que S es equivalente a la entropía introducida en el Capítulo 2 mediante la Ec. 2.46. Por el momento, comencemos por reconocer que la condición de equilibrio, es decir de máxima probabilidad del sistema aislado, que hemos encontrado, se puede expresar como sigue

$$S + S' = \text{máximo}, \quad (4.21)$$

cuando

$$T = T'. \quad (4.22)$$

Según la termodinámica clásica esta es una de las propiedades fundamentales de la entropía en los sistemas aislados.

A continuación veamos que la S de Boltzmann, definida por 4.18, es prácticamente insensible a la elección de la subdivisión δE empleada para definir $\Omega(E)$. Si elegimos otra subdivisión, de tamaño $\delta^* E$, el número de estados en el intervalo $(E, E + \delta^* E)$ es

$$\Omega^*(E) = \frac{\Omega(E)}{\delta E} \delta^* E, \quad (4.23)$$

porque que la densidad de estados $\omega(E)$ no depende de la subdivisión. Entonces, la entropía asociada con la nueva subdivisión es

$$S^* = k \ln(\Omega^*(E)) = S + k \ln\left(\frac{\delta^* E}{\delta E}\right). \quad (4.24)$$

Pero $S = k \ln(\Omega) \sim kf$, donde f es el número de grados de libertad ($f \gg 1$, generalmente del orden del número de Avogadro) mientras que $\delta^* E / \delta E$ es típicamente una cantidad del orden de la unidad. Aunque el lector decidiera probar un cociente del orden de $\delta^* E / \delta E \sim f$, lo cual sería claramente exorbitante cuando $f \sim 10^{24}$, el segundo término en la ecuación para S^* quedaría tan sólo del orden de $k \ln(f)$ frente al primero que es de orden kf . Por lo tanto, en cualquier caso el segundo término es despreciable y resulta $S = S^*$ con altísima precisión.

Veamos ahora la equivalencia entre $S = k \ln(\Omega(\tilde{E}))$ y $S = k(\ln(Z) + \beta \bar{E})$. La función de partición Z puede ser evaluada como

$$Z = \sum_r \exp(-\beta E_r) = \sum_E \Omega(E) \exp(-\beta E), \quad (4.25)$$

sumando primero sobre los $\Omega(E)$ estados de igual energía y luego sobre E . Cada sumando es proporcional a la probabilidad de que el sistema A tenga una energía comprendida en el intervalo $(E, E + \delta E)$. Pero dado que $\Omega(E)$ crece muy rápidamente con E , mientras que $\exp(-\beta E)$ decrece fuertemente con E , la cantidad $\Omega(E) \exp(-\beta E)$ debe tener un máximo muy agudo en algún valor \tilde{E} .

Admitamos por el momento que $\tilde{E} = \bar{E} = \langle E \rangle$, propiedad que será probada después de completar el presente argumento. Admitamos que la energía correspondiente al máximo de S coincide con gran precisión con la energía media del sistema. Es decir, admitamos también que el sumando sólo es apreciablemente distinto de cero en algún rango estrecho de valores Δ^*E alrededor de \bar{E} . En tal caso la suma que da Z es prácticamente igual a $\Omega(\bar{E}) \exp(-\beta\bar{E})$, el sumando máximo, multiplicado por $(\Delta^*E/\delta E)$, o sea, por el número de intervalos de energía δE contenidos en Δ^*E . Podemos poner, entonces, con buena aproximación que

$$Z \approx \Omega(\bar{E}) \exp(-\beta\bar{E}) \frac{\Delta^*E}{\delta E}. \quad (4.26)$$

De esta ecuación, sigue que

$$\ln(Z) = \ln(\Omega(\bar{E})) - \beta\bar{E} + \ln\left(\frac{\Delta^*E}{\delta E}\right). \quad (4.27)$$

Pero cuando f es muy grande, por ejemplo, $f \sim 10^{24}$, el último término es muy pequeño frente a los dos primeros. Estimado con gran exceso sería, a lo sumo, $O(\ln(f))$ comparado con $O(f)$. Por lo tanto concluimos que $\ln(Z) = \ln(\Omega(\bar{E})) - \beta\bar{E}$, o sea, que la entropía S definida por la ecuación 4.18 coincide con la dada por la Ec. 2.46, como se quería establecer.

4.4 El pico de las probabilidades de la energía

Nos queda por demostrar, naturalmente empleando argumentos independientes del precedente resultado, que el máximo de probabilidad correspondiente al equilibrio microcanónico corresponde a un pico extremadamente agudo y que $\tilde{E} = \bar{E}$ con mucha precisión. En otras palabras: demostrar que el equilibrio del sistema aislado, en el cual se alcanza la distribución microcañónica, corresponde a una energía del subsistema coincidente con el valor medio previsto por la distribución de probabilidades de Gibbs. Para ello estudiamos $P(E)$ en la vecindad del máximo $E = \tilde{E}$, desarrollando $\ln(\Omega(E))$ alrededor de \tilde{E} . Empleando la notación $\eta \equiv E - \tilde{E}$ tenemos el siguiente desarrollo

$$\ln(\Omega(E)) = \ln(\Omega(\tilde{E})) + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{\tilde{E}} \eta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2}\right)_{\tilde{E}} \eta^2 + \dots \quad (4.28)$$

Introducimos ahora notación abreviada adicional,

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{\tilde{E}}, \quad \lambda = - \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2}\right)_{\tilde{E}} = - \frac{\partial \beta}{\partial E}, \quad (4.29)$$

donde la primera es ya conocida por el lector y anotamos

$$\ln(\Omega(E)) = \ln(\Omega(\tilde{E})) + \beta\eta - \frac{1}{2}\lambda\eta^2 + \dots \quad (4.30)$$

Escribimos también un desarrollo similar para $\ln(\Omega'(E'))$ en la vecindad de $E' = \widetilde{E}'$, teniendo en cuenta que $E' = E_0 - E$, de modo que $E' - \widetilde{E}' = -(E - \widetilde{E}) = -\eta$ y obtenemos

$$\ln(\Omega'(E')) = \ln\left(\Omega'(\widetilde{E}')$$

donde los parámetros β', λ' , están asociados con el sistema A' y están evaluados en $E' = \widetilde{E}'$. Sumando las dos últimas expresiones resulta

$$\ln[\Omega(E)\Omega'(E')] = \ln\left[\Omega(\widetilde{E})\Omega'(\widetilde{E}')\right] + (\beta - \beta')\eta - \frac{1}{2}(\lambda + \lambda')\eta^2 + \dots \quad (4.32)$$

Cuando $\Omega(E) \times \Omega'(E')$ toma su valor máximo hemos visto que $\beta = \beta'$, por lo tanto

$$\ln(P(E)) = \ln\left(P(\widetilde{E})\right) - \frac{1}{2}\lambda_0\eta^2, \quad (4.33)$$

a menos de términos $O(\eta^3)$ y donde hemos puesto $\lambda_0 = \lambda + \lambda'$. Resulta, entonces,

$$P(E) = P(\widetilde{E}) \exp\left[-\frac{1}{2}\lambda_0(E - \widetilde{E})^2\right], \quad (4.34)$$

donde $\lambda_0 > 0$ porque de otro modo no podríamos tener un máximo, el cual por otra parte es esperado por razones físicas. Esta expectativa se puede confirmar recordando que $\Omega \propto E^f$ y por lo tanto

$$\lambda = \frac{f}{\widetilde{E}^2} > 0. \quad (4.35)$$

Se concluye que, cuando E no se aparta mucho de \widetilde{E} , $P(E)$ se aproxima a una Gaussiana cuyo valor medio \overline{E} coincide con el máximo \widetilde{E} . Por otra parte, $P(E) \rightarrow 0$ cuando $|E - \widetilde{E}| \gg 1/\sqrt{\lambda_0}$. Es decir, es muy improbable que la energía se encuentre fuera del intervalo $(\widetilde{E} - \Delta^*E, \widetilde{E} + \Delta^*E)$, donde $\Delta^*E = 1/\sqrt{\lambda_0}$.

A fin de realizar algunas estimaciones sencillas, consideremos una configuración en la cual el sistema A' es pequeño respecto de A de modo que $\lambda_0 \approx \lambda = f/\widetilde{E}^2 \approx f/\overline{E}^2$, resulta entonces que

$$\Delta^*E = \frac{\overline{E}}{\sqrt{f}}, \quad (4.36)$$

donde \overline{E} es la energía media de A . El ancho del pico de la distribución de probabilidad $P(E)$ satisface la relación

$$\frac{\Delta^*E}{\overline{E}} = \frac{1}{\sqrt{f}}. \quad (4.37)$$

Para un mol de partículas $\Delta^*E/\overline{E} \sim 10^{-12}$, lo cual nos muestra que el máximo de $P(E)$ es en verdad muy agudo.

Notemos que la discusión se refiere a un sistema aislado A_0 pero puede ser aplicada a un subsistema A en contacto con el resto del sistema total A' . La argumentación fue realizada mediante conceptos microcanónicos, a diferencia de la desarrollada en el Capítulo 2 que fue obtenida con la distribución canónica, pero, según se ha visto, la termodinámica que resulta de los dos enfoques es equivalente.

4.5 Fluctuaciones de la energía y de otros parámetros

De la discusión precedente resulta que, en todo momento, la entropía de un sistema aislado está dada por

$$S_t = k \ln \Omega_t, \quad (4.38)$$

donde Ω_t es el número de estados posibles en el instante t . Naturalmente, si el sistema no está en equilibrio $\Omega_t < \Omega_0$, donde Ω_0 es el número de los estados accesibles correspondientes al equilibrio, los cuales son equiprobables y resulta $S_t < S_0$. Supongamos que un subsistema A , del sistema total $A_0 = A + A'$, tiene la energía particular E_α y que hay ρ_α microestados de A con esa misma energía, es decir, designamos con ρ_α el grado de degeneración de la energía E_α . Los ρ_{E_α} estados tienen la misma probabilidad, de modo que la probabilidad de que A tenga la energía E_α es

$$P(E_\alpha) = \rho_{E_\alpha} P_\alpha, \quad (4.39)$$

donde P_α es la probabilidad de encontrar el subsistema A en el microestado α . Cuando A tiene la energía E_α el medio A' puede optar entre Ω'_{E_α} estados posibles, pero $\Omega'_{E_\alpha} = \Omega'_\alpha$, porque estas cantidades dependen sólo de E_α (en virtud de la relación $E'_\alpha = E_0 - E_\alpha$) y no de la particular elección de un estado α de A .

La entropía del medio es la misma, sea que especifiquemos el estado α de A o bien sólo su energía E_α . Por otra parte, si especificamos sólo la energía E_α , el subsistema A tiene ρ_{E_α} posibles opciones, de manera que para el sistema total

$$\Omega_t(E_\alpha) = \rho_{E_\alpha} \Omega'_\alpha, \quad (4.40)$$

es el número de estados de A_0 cuando el subsistema A adquiere la energía E_α . Por lo tanto, cuando el subsistema tiene la energía E_α , la entropía del sistema total es

$$S_t(E_\alpha) = k \ln(\rho_{E_\alpha} \Omega'_\alpha), \quad (4.41)$$

de manera que

$$S_0 - S_t(E_\alpha) = -k \ln \left(\frac{\rho_{E_\alpha} \Omega'_\alpha}{\Omega_0} \right) = -k \ln(P(E_\alpha)), \quad (4.42)$$

dado que, por definición,

$$P_\alpha = \frac{\Omega'_\alpha}{\Omega_0}. \quad (4.43)$$

En otras palabras, concluimos que

$$P(E_\alpha) = B \exp \left(\frac{1}{k} S_t(E_\alpha) \right), \quad (4.44)$$

siendo $B = \exp(-S_0/k)$. En consecuencia, cuando hemos seleccionado una energía E_α para el subsistema, podemos escribir la probabilidad de que el subsistema tenga esa energía en función de la entropía del sistema total.

Queremos ahora destacar que la última ecuación es cierta, no sólo para la energía, sino para cualquier otro parámetro macroscópico del subsistema cuyo valor

particular puede afectar la entropía del medio. Entonces, si x es una propiedad del subsistema y si podemos escribir que

$$S'_x = S_{\bar{x}} - \frac{\partial S'}{\partial x} (\bar{x} - x), \quad (4.45)$$

donde \bar{x} es el valor medio de x , la argumentación precedente (dada para E_α) puede repetirse también para x y resulta

$$P(x) = B \exp \left(\frac{1}{k} S_t(x) \right). \quad (4.46)$$

Sabemos que $S_t(x)$ tiene un máximo agudo en $x = \bar{x}$, el valor de equilibrio,

$$\left(\frac{\partial S_t}{\partial x} \right)_{x=\bar{x}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S_t}{\partial x^2} \right)_{x=\bar{x}} < 0. \quad (4.47)$$

Por consiguiente, podemos desarrollar S_t alrededor de \bar{x} ,

$$S_t(x) \approx S_t(\bar{x}) - \frac{1}{2} b (\bar{x} - x)^2, \quad (4.48)$$

donde b es una constante positiva y se obtiene,

$$P(x) = D \exp \left[-\frac{b(\bar{x} - x)^2}{2k} \right], \quad (4.49)$$

con la condición de normalización

$$\int P(x) dx = 1 = D \sqrt{\frac{2\pi k}{b}} \quad (4.50)$$

que permite determinar la constante D .

La $P(x)$ es una función de probabilidad Gaussiana, cuya mayor contribución proviene de la vecindad de \bar{x} , como cabe esperar. La distribución de probabilidades $P(x)$ es fundamental en la teoría de la difusión (fue empleada, por ejemplo, por Einstein en sus estudios del movimiento Browniano, 1904).