

Uma perspectiva lógica sobre o paradoxo de Gibbs para partículas distinguíveis

A logical perspective on the Gibbs paradox for distinguishable particles

E.A. Soares^{*1}, A.A. Moreira²

¹Instituto Federal do Sertão Pernambucano, Campus Santa Maria da Boa Vista, 56380-000, Santa Maria da Boa Vista, PE, Brasil.

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Campus do Pici, 60455-760, Fortaleza, CE, Brasil.

Recebido em 19 de janeiro de 2026. Revisado em 07 de maio de 2026. Aceito em 01 de junho de 2026.

O chamado paradoxo de Gibbs é frequentemente apresentado em livros de Mecânica Estatística como uma dificuldade conceitual da formulação clássica da entropia, cuja resolução exigiria argumentos quânticos. É comum atribuir à Mecânica Quântica a responsabilidade exclusiva pela presença do fator $1/N!$ na entropia de um gás ideal. Neste trabalho discutimos o paradoxo de Gibbs a partir de uma perspectiva clássica e didática, adequada a cursos de graduação e pós-graduação. Mostramos que a questão decisiva não é se o sistema é clássico ou quântico, mas se a enumeração adotada considera permutações de partículas semelhantes como microestados distintos. Sob hipóteses estatísticas usuais, como a equiprobabilidade dos microestados acessíveis e a aditividade da entropia, o fator $1/N!$ pode ser justificado sem apelo exclusivo à indistinguibilidade quântica. Analisamos um sistema de partículas quânticas mutuamente distinguíveis (isotópicos de fullereno), que obedece à estatística de Maxwell–Boltzmann, e discutimos um modelo clássico de urnas, no espírito do modelo de Ehrenfest. Argumentamos que, embora em muitos modelos dividir Ω por $N!$ admita interpretações equivalentes, essa equivalência se rompe quando muitas partículas podem ocupar o mesmo estado de uma partícula.

Palavras-chave: Entropia, paradoxo de Gibbs, estatística de Maxwell–Boltzmann, mecânica estatística clássica.

The so-called Gibbs paradox is often presented in Statistical Mechanics textbooks as a conceptual difficulty of the classical formulation of entropy, whose resolution would require quantum arguments. It is common to attribute to Quantum Mechanics the exclusive responsibility for the appearance of the factor $1/N!$ in the entropy of an ideal gas. In this work, we discuss the Gibbs paradox from a classical and didactic perspective, suitable for undergraduate and graduate courses. We show that the decisive issue is not whether the system is classical or quantum, but whether the adopted enumeration treats permutations of similar particles as distinct microstates. Under usual statistical assumptions, such as the equiprobability of accessible microstates and the additivity of entropy, the factor $1/N!$ can be justified without exclusive appeal to quantum indistinguishability. We analyze a system of mutually distinguishable quantum particles (fullerene isotopologues) obeying Maxwell–Boltzmann statistics and discuss a classical urn model in the spirit of Ehrenfest’s model. We argue that, although in many models dividing Ω by $N!$ admits equivalent interpretations, this equivalence breaks down when many particles may occupy the same one-particle state.

Keywords: Entropy, Gibbs paradox, Maxwell–Boltzmann statistics, classical statistical mechanics.

1. Introdução

Desde sua obra clássica, o chamado *paradoxo de Gibbs* [1] vem sendo discutido há mais de um século. Apesar de ser reconhecido que não se trata de um paradoxo genuíno, ainda existe a impressão de que a presença de um fator $1/N!$ na definição da entropia de partículas distinguíveis seria algo surpreendente. Essa impressão decorre, em parte, de formulações tradicionais da entropia em sistemas de muitas partículas nas quais o papel desse fator não fica suficientemente claro. De fato, quando se considera um sistema de partículas distinguíveis e se

combinam dois princípios fundamentais – o de que todos os microestados acessíveis são equiprováveis e o de que a entropia de um sistema composto deve ser aditiva, isto é, igual à soma das entropias de seus subsistemas independentes – obtém-se, sob essas hipóteses, uma forma consistente para a entropia na forma [2]

$$S = k_B \ln \left[\frac{\Omega(U, V, N)}{N!} \right]. \quad (1)$$

Nessa expressão, $\Omega(U, V, N)$ denota o número de microestados acessíveis a um sistema com energia U , volume V e número de partículas N . Além de ser compatível com a aditividade, essa forma também garante a extensividade da entropia, isto é, o comportamento esperado de proporcionalidade com o tamanho do sistema.

*Endereço de correspondência: edson.soares@fisica.ufc.br

Editor-Chefe: Marcello Ferreira

Existem diferentes maneiras de interpretar a presença desse fator $1/N!$. Uma primeira explicação consiste em dizer que a enumeração original sobreconta estados, pois permutações de partículas semelhantes não deveriam corresponder a microestados físicos distintos. Nesse caso, a divisão por $N!$ é entendida como uma correção da própria enumeração. Essa explicação é frequentemente associada à indistinguibilidade quântica, mas sua estrutura lógica não depende exclusivamente de o sistema ser clássico ou quântico; ela depende, antes, da escolha de contar ou não permutações como estados distintos. É precisamente nessa direção que Huang [3] afirma: “*não é possível entender classicamente por que devemos incluir o fator $1/N!$ para obter a correta enumeração dos estados; a razão é inerentemente quântica*”. Essa sentença dá a impressão equivocada de que, considerando o modelo clássico, não seria possível uma definição consistente de entropia e que a única salvação para a Mecânica Estatística seria o tratamento quântico. Como veremos, isso não é verdade. De fato, sempre combativo a noções falsas em ciência, van Kampen [4] faz chacota de sentenças como essa de Huang. Uma forma diferente dessa explicação estende a mesma lógica a certos sistemas clássicos, como colóides, aerossóis e géis. O argumento é que, nesses sistemas, pode-se também considerar que permutar partículas clássicas semelhantes não deve gerar estados distintos na enumeração. Dessa forma, a enumeração Ω é corrigida quando dividimos por $N!$.

Uma segunda explicação, que enfatizamos neste trabalho, parte de um ponto de vista diferente: a enumeração dos microestados é mantida como uma enumeração de estados rotulados, na qual permutações de partículas levam a microestados distintos. Nesse quadro, o fator $1/N!$ não entra para corrigir Ω , mas para que a definição de entropia seja aditiva e extensiva. Na formulação associada a Pauli [5] e Jaynes [6], isso aparece por meio da observação de que, depois que consideramos as variações de energia e volume, a termodinâmica determina a entropia a menos de uma função livre do número de partículas N . A exigência de extensividade fixa essa dependência na forma de um termo $-\log(N!) \approx -N \log(N)$. Já na formulação enfatizada por Swendsen [2] e por van Kampen [4], este último associando explicitamente essa linha a Ehrenfest e Trkal [7], o mesmo resultado emerge da lógica combinatória de sistemas compostos e da exigência de aditividade. Embora essas diferentes linhas conduzam à mesma fórmula matemática, elas não têm o mesmo conteúdo conceitual. Em muitos sistemas, as duas perspectivas conduzem à mesma expressão matemática: ou corrigimos a enumeração por $N!$, porque permutações não são tomadas como estados distintos, ou mantemos a enumeração rotulada e incluímos o fator $1/N!$ na definição de entropia para obter aditividade e extensividade. Contudo, essa equivalência não é geral. Quando muitas partículas podem ocupar o mesmo estado de uma partícula, a decisão de contar ou não permutações leva a estatísticas diferentes:

a primeira escolha conduz à estatística de Maxwell–Boltzmann, enquanto a segunda conduz à estatística de Bose–Einstein. Esse contraste será central na discussão da Seção 3.

Além das referências já mencionadas, Swendsen [8–11] discutiu o fator $1/N!$ em diversos trabalhos, sob perspectivas complementares ligadas à probabilidade, à ambiguidade da noção de distinguibilidade e à definição de entropia em sistemas clássicos e quânticos. Outras discussões importantes, com ênfase histórica, conceitual e termodinâmica, podem ser encontradas em [12–16].

Em seguida discutimos a organização do restante deste artigo. Na Seção 2 apresentamos brevemente o paradoxo de Gibbs na forma em que ele costuma aparecer em livros-texto de Mecânica Estatística. Na Seção 3 tratamos da estatística de Maxwell–Boltzmann no sentido usual apresentado, por exemplo, por Reif [17], e mostramos que o fator $1/N!$ é necessário para se obter uma energia livre termodinamicamente consistente. Argumentamos que, nesse contexto, não é a via conceitualmente mais esclarecedora adotar a explicação segundo a qual esse fator entraria apenas como correção da enumeração de estados simétricos sob permutação. Na Seção 4 recorremos ao modelo de urnas de Ehrenfest para mostrar por que o fator $1/N!$ pode ser entendido como um resultado consistente na estatística de partículas distinguíveis. A demonstração apresentada nesta seção é semelhante à apresentada em [2]. Na Seção 5 discutimos a importância de uma interpretação correta desse fator em diferentes contextos físicos, incluindo sistemas clássicos como colóides, aerossóis e materiais granulares. Finalmente, apresentamos um resumo de nossas conclusões.

2. O Paradoxo de Gibbs na Formulação Padrão

Na formulação usual de muitos livros-texto [3, 17, 18], a entropia de um gás ideal monocomponente é escrita, em Mecânica Estatística clássica, na forma

$$S = k_B \ln \Omega(U, V, N), \quad (2)$$

onde $\Omega(U, V, N)$ é ou o volume do espaço de fase ou o número de microestados acessíveis ao sistema nas condições macroscópicas especificadas. Convém observar que, na formulação clássica contínua, quando $\Omega(U, V, N)$ é interpretado como volume de espaço de fase, o argumento do logaritmo deve ser tornado adimensional por meio da introdução de uma célula elementar de fase, usualmente escrita em termos de h^{3N} , ou de uma constante de referência equivalente. Esse ponto, porém, é conceitualmente distinto do problema discutido neste trabalho: a introdução de h^{3N} está relacionada à dimensionalidade do volume de espaço de fase, enquanto o fator $1/N!$ está associado à forma da entropia em sistemas de muitas partículas. Se a contagem de microestados for feita tratando as partículas como distinguíveis e sem

dividir por $N!$, obtém-se uma expressão de entropia que não é extensiva: ao duplicar as variáveis extensivas do sistema temos

$$S(2U, 2V, 2N) = 2S(U, V, N) + Nk_B \ln 2, \quad (3)$$

ou seja, a entropia resultante não é simplesmente o dobro da entropia inicial e apresenta um termo adicional de $Nk_B \ln 2$. Destacamos aqui a distinção entre aditividade e extensividade. A primeira refere-se ao fato de que, para subsistemas independentes, a entropia total deve poder ser escrita como a soma das entropias dos subsistemas, $S_{\text{total}} = S_A + S_B$. Já a segunda refere-se ao comportamento de S como função homogênea de primeiro grau nas variáveis extensivas do sistema, isto é, ao fato de que $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$.

Em oposição à conclusão decorrente da Eq. (3), sabemos que, se considerarmos dois recipientes idênticos, A e B , cada um contendo N partículas de um mesmo gás ideal, com igual volume V , temperatura T e pressão P , o sistema como um todo está em equilíbrio. Se removemos a parede que separa A e B , obtemos um único recipiente de volume $2V$ contendo $2N$ partículas, sem que ocorra qualquer mudança macroscópica além da remoção dessa parede fictícia. Ainda assim, a expressão apresentada no parágrafo anterior para a entropia prevê um aumento de entropia associado à expansão de cada gás para o volume total $2V$. Em seguida, ao “recolocar” a parede e restaurar a configuração original, essa mesma expressão sugeriria que a entropia deveria retornar ao valor inicial, o que levaria a uma aparente diminuição espontânea de entropia. É importante notar, contudo, que essa conclusão não corresponde a uma violação física genuína da Segunda Lei da Termodinâmica, mas a um artefato de uma definição inadequada da entropia: a atribuição espúria de uma entropia de mistura a gases idênticos quando a contagem de microestados está mal formulada. Este é o conteúdo do paradoxo de Gibbs na sua forma mais comum [3, 17, 18].

A resolução padrão oferecida em muitos textos consiste em introduzir o fator $1/N!$ na definição de Ω , argumentando que permutações de partículas idênticas não levam a estados físicos distintos. Com isso, a entropia torna-se extensiva e o paradoxo desaparece. No entanto, não é raro encontrar afirmações segundo as quais esse fator só poderia ser justificado no contexto da Mecânica Quântica, o que sugeriria uma limitação intrínseca da abordagem clássica. O objetivo deste artigo é, portanto, mostrar que essa interpretação quântica não é a única: quando consideramos o caso de partículas distinguíveis (que podem ser permutadas), o fator $1/N!$ pode emergir de maneira consistente de princípios gerais de contagem e da exigência de aditividade da entropia.

Na próxima seção, discutimos um sistema de partículas quânticas mutuamente distinguíveis que obedece à estatística de Maxwell–Boltzmann e no qual o problema da distinguibilidade também aparece.

3. Estatística de Maxwell–Boltzmann

No segundo tratado sobre a teoria quântica do gás ideal [19, 20], Einstein contrasta a nova teoria estatística que estava propondo, hoje chamada de estatística de Bose–Einstein, com uma teoria alternativa que ele chama de “hipótese da independência estatística recíproca das moléculas”, mas que hoje chamamos de estatística de Maxwell–Boltzmann [17]. Seu objetivo, ao fazer esse contraste, era mostrar a diferença entre a nova teoria do gás quântico (Bose–Einstein) e o caso que seria obtido se enumerássemos os microestados considerando as partículas quânticas como distinguíveis.

A abordagem de Einstein para suas “moléculas estatisticamente independentes” é especialmente relevante quando se nota que o modelo quântico não elimina automaticamente o problema da definição de entropia para gases de partículas distinguíveis. Uma mesma partícula quântica pode ser distinguível ou indistinguível, dependendo do que tomamos como referência de comparação. Um exemplo didático interessante foi discutido recentemente [21], considerando um gás composto por isotópicos de fulereno. Nesse experimento mental, cada molécula de C_{60} contém 30 átomos de ^{12}C e 30 átomos de ^{13}C , mas a disposição desses isótopos varia de molécula para molécula. Como todas as moléculas têm a mesma massa, elas compartilham o mesmo espectro translacional; ainda assim, por causa de seus graus de liberdade internos, cada par de moléculas é mutuamente distinguível.

Conhecendo o grupo de simetrias da molécula de fulereno, pode-se usar o lema de Burnside para determinar o número máximo $\mathcal{N}_{\text{Ful}}$ de isotópicos distintos:

$$\mathcal{N}_{\text{Ful}} = \frac{1}{60} \left[\binom{60}{30} + 2330480096 \right]. \quad (4)$$

Daí se obtém

$$\mathcal{N}_{\text{Ful}} \approx 3,27 \text{ nmol}, \quad (5)$$

quantidade suficiente para constituir um gás de partículas quânticas mutuamente distinguíveis.

Que estatística um gás desse tipo deve obedecer? A resposta é justamente a estatística de Maxwell–Boltzmann. Para verificar isso, considere que n_i é o número de partículas no nível de energia ε_i . Então,

$$U(\{n_i\}) = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad N = \sum_i n_i. \quad (6)$$

A função de partição do sistema é

$$Z_N(\beta) = \sum_R e^{-\beta U(\{n_i\})}, \quad (7)$$

onde a soma é feita sobre o conjunto R de todos os microestados acessíveis ao gás de N partículas.

No caso que nos interessa, é útil reescrever a função de partição em termos dos números de ocupação. Para

isso, introduzimos $\mathcal{M}(\{n_i\})$, a multiplicidade de microestados distintos associados a um mesmo conjunto de ocupações $\{n_i\}$. Assim,

$$Z_N(\beta) = \sum_{\{n_i\}} \mathcal{M}(\{n_i\}) e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i n_i}, \quad (8)$$

onde a soma é feita sobre todos os conjuntos $\{n_i\}$ tais que $\sum_i n_i = N$. O valor de $\mathcal{M}(\{n_i\})$ depende da regra de enumeração adotada. Se consideramos partículas não rotuladas, permutações não levam a microestados diferentes. Esse é o caso da estatística de Bose–Einstein, para a qual uma ocupação fixa $\{n_i\}$ é contada uma única vez:

$$\mathcal{M}_{\text{BE}}(\{n_i\}) = 1. \quad (9)$$

Por outro lado, se adotamos uma enumeração de partículas rotuladas, permutações levam a microestados diferentes. Esse é o caso da estatística de Maxwell–Boltzmann, para a qual a multiplicidade associada à ocupação $\{n_i\}$ é dada pelo coeficiente multinomial:

$$\mathcal{M}_{\text{MB}}(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i!}. \quad (10)$$

Assim, em sistemas com ocupações múltiplas, a diferença entre contar ou não contar permutações não é apenas um fator global $N!$: ela altera a própria estatística.

Ao discutir sua hipótese de independência, Einstein menciona que, para obter o número de complexos, “devese multiplicar esta contribuição pelo número (...) de possíveis arranjos de todas as moléculas (...)” [20]. Ou, no jargão moderno: para obter corretamente o número de microestados, é preciso multiplicar pela quantidade de permutações possíveis das moléculas entre os níveis de ocupação, isto é, pelo fator multinomial $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$. A inclusão desse termo é o que nos permite concluir que as moléculas estatisticamente independentes de Einstein são o que chamamos hoje de partículas distinguíveis.

Usando o teorema multinomial [22], a função de partição para o caso de Maxwell–Boltzmann pode ser reescrita como

$$Z_N(\beta) = \left(\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^N. \quad (11)$$

Se definirmos

$$\xi(\beta) = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}, \quad (12)$$

segue que

$$\ln Z_N(\beta) = N \ln \xi(\beta). \quad (13)$$

Resta então perguntar se a energia livre pode ser escrita simplesmente na forma $F = -k_B T \ln Z_N$. Para responder, consideremos dois sistemas, A e B , obedecendo à estatística de Maxwell–Boltzmann, com funções de

partição de uma partícula dadas por $\xi_A = \sum_i e^{-\beta a_i}$ e $\xi_B = \sum_i e^{-\beta b_i}$, onde a_i e b_i são os níveis de energia de A e B , respectivamente. Suponhamos ainda que os dois sistemas estejam à mesma temperatura e possam trocar partículas. Se adotarmos a expressão ingênua $F = -k_B T \ln Z_N$, a energia livre total será

$$F_0 = F_A + F_B = -k_B T (N_A \ln \xi_A + N_B \ln \xi_B). \quad (14)$$

Se, por exemplo, $\xi_A < \xi_B$, essa expressão diminui sempre que uma partícula passa de A para B . Ou seja, não existe um estado de equilíbrio em que cada sistema fique com uma fração das partículas; o estado de menor energia livre seria, então, o extremo em que todas as partículas estariam em B . Isso mostra que essa forma de energia livre não conduz, em geral, a uma termodinâmica consistente para sistemas que trocam partículas.

Um resultado fisicamente mais razoável é obtido supondo que, para esse tipo de sistema,

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{Z_N}{N!} \right). \quad (15)$$

Nesse caso, a energia livre total se escreve como

$$F_0(N_A) = -k_B T [N_A \ln \xi_A - \ln(N_A!) + N_B \ln \xi_B - \ln(N_B!)], \quad (16)$$

com $N_B = N - N_A$. Usando a aproximação de Stirling, $\ln N! \simeq N \ln N - N$, obtemos, a menos de uma constante aditiva,

$$F_0(N_A) \simeq -k_B T [N_A \ln \xi_A - N_A \ln N_A + N_B \ln \xi_B - N_B \ln N_B]. \quad (17)$$

Derivando em relação a N_A , segue que

$$\frac{\partial F_0}{\partial N_A} = -k_B T \ln \left(\frac{\xi_A N_B}{\xi_B N_A} \right). \quad (18)$$

Logo, a condição de equilíbrio $\partial F_0 / \partial N_A = 0$ implica

$$\frac{\xi_A}{N_A} = \frac{\xi_B}{N_B}. \quad (19)$$

Além disso,

$$\frac{\partial^2 F_0}{\partial N_A^2} = k_B T \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right) > 0, \quad (20)$$

de modo que essa condição corresponde, de fato, a um mínimo da energia livre total. Esse resultado mostra que, para a estatística de Maxwell–Boltzmann, o fator $1/N!$ é indispensável à consistência termodinâmica. Sem ele, não se obtêm nem a energia livre correta nem a condição correta de equilíbrio entre sistemas que trocam partículas. É importante notar, porém, que essa divisão global por $N!$ não transforma a estatística de Maxwell–Boltzmann em estatística de Bose–Einstein. A função de partição Z_N acima já foi construída com

a enumeração rotulada, isto é, com a multiplicidade $\mathcal{M}_{\text{MB}}(\{n_i\}) = N! / \prod_i n_i!$. Dividir Z_N por $N!$ altera a forma da energia livre, mas não substitui a contagem de Maxwell–Boltzmann pela contagem de Bose–Einstein.

Em sua abordagem, Einstein observa, de um lado, que é preciso dividir a expressão estatística por $N!$ para obter uma entropia “proporcional ao número de moléculas” [20]. De outro lado, ele também afirma que, para gases, “complexos gerados pela simples troca de moléculas idênticas não são distintos” [20]. Em nossa opinião, aí há uma tensão lógica real. Ao deduzir a formulação de Maxwell–Boltzmann, Einstein primeiro constrói a função de partição por meio de uma soma na qual permutações das moléculas entre os níveis de ocupação levam a microestados distintos; em seguida, para obter a forma extensiva da energia livre, substitui Z_N por $Z_N/N!$ e apela à ideia oposta, segundo a qual trocas de moléculas idênticas não geram novos estados. Evidentemente, a forma da energia livre obtida com o fator $1/N!$ é a correta. O problema, portanto, não está na fórmula final, mas na justificativa dada para ela nesse contexto. No caso da estatística de Maxwell–Boltzmann, não podemos simplesmente afirmar que as permutações não devem ser contadas, pois elas foram contadas desde o início como parte da enumeração de microestados. Torna-se, portanto, necessária uma explicação alternativa para a presença desse fator: ele deve ser entendido não como correção posterior da enumeração, mas como exigência de uma energia livre termodinamicamente consistente.

Essa distinção conceitual fica mais clara quando examinamos modelos nos quais a ambiguidade entre as duas interpretações não afeta a distribuição estatística final. Em sistemas nos quais dois objetos não podem ocupar simultaneamente a mesma posição admissível na descrição combinatória, como no modelo de deposição de polímeros monodispersos em rede [23], pode-se equivalentemente considerar as cadeias iguais como indistinguíveis para fins combinatórios, ou considerar que a divisão por $N_p!$, em que N_p é o número de cadeias, é necessária para obter uma entropia aditiva e extensiva. Nesses casos, as duas formas de pensar conduzem à mesma descrição estatística.

Situação análoga ocorre em sistemas polidispersos, nos quais existem várias classes de elementos semelhantes [24, 25]. Nesse caso, a estrutura combinatória natural envolve fatores do tipo $\prod_{\alpha} N_{\alpha}!$, em que N_{α} é o número de moléculas da classe α . Essa estrutura pode ser justificada de duas maneiras: ou como remoção de sobrecontagem, já que permutações dentro de uma mesma classe não levam a estados distintos, ou como exigência de aditividade e extensividade da entropia. Mais uma vez, ambos os argumentos conduzem à mesma correção matemática e, portanto, ao mesmo resultado estatístico.

É interessante notar que, se estendermos o experimento mental dos isotópicos de fulereno para incluir várias partições isotópicas, o sistema passa a se

comportar como uma mistura, descrita corretamente por uma combinação de gases de Maxwell–Boltzmann, com fatores combinatórios apropriados para cada classe. Se, por outro lado, tratássemos desde o início permutações entre moléculas semelhantes como irrelevantes no sentido de Bose, chegaríamos indevidamente a uma mistura de gases de Bose–Einstein, o que não corresponde ao sistema físico considerado.

O contraste conceitual entre Maxwell–Boltzmann e Bose–Einstein só se revela plenamente quando admitimos que mais de uma partícula possa ocupar o mesmo nível de energia do espectro. Nesse contexto, evitamos falar simplesmente em “mesmo estado quântico”, pois, no caso de partículas distinguíveis obedecendo à estatística de Maxwell–Boltzmann, devem existir graus de liberdade internos que as diferenciem, mesmo quando ocupam o mesmo nível de energia. É precisamente nesse regime de ocupação múltipla que as duas estatísticas passam a divergir. Se assumimos desde o início que permutações não levam a estados distintos, obtemos a estatística de Bose–Einstein. Se, ao contrário, consideramos que as permutações levam a estados distintos, mas introduzimos depois o fator $1/N!$ para garantir a aditividade e a extensividade da entropia, obtemos a estatística de Maxwell–Boltzmann. O próprio Einstein assinala esse contraste ao observar que tratar os quanta como estatisticamente independentes leva à equação de radiação de Wien [20]. A lei de Planck, e não a lei de Wien, descreve corretamente o espectro de corpo negro em sua totalidade, mostrando que fótons não podem ser tratados como partículas distinguíveis, ou, na linguagem de Einstein, como entidades estatisticamente independentes. Ao estender ao problema dos gases o método de contagem introduzido por Bose para a radiação, Einstein chegou então à previsão do fenômeno que mais tarde seria chamado de condensação de Bose–Einstein, cuja comprovação experimental em gases atômicos ocorreu muitas décadas depois [26, 27].

No caso de Maxwell–Boltzmann, portanto, não podemos interpretar o fator $1/N!$ como uma simples correção de sobrecontagem de Ω , pois a própria construção parte da hipótese de que permutações geram microestados distintos. Nesse contexto, o fator $1/N!$ deve ser entendido como a modificação necessária para obter uma energia livre termodinamicamente consistente. Na próxima seção mostramos, por meio do modelo das urnas, como a exigência de aditividade demanda a divisão pelo fator $N!$.

4. O Modelo das Urnas

Para entender a necessidade de incluir o fator $1/N!$, vamos inicialmente exemplificar com um sistema diferente. Considere duas salas vizinhas conectadas por uma porta. Inicialmente um número N_0 de pessoas distintas está na sala A , enquanto a sala B está vazia. A cada minuto, uma das pessoas é sorteada aleatoriamente e a

pessoa sorteada troca de sala. À medida que os sorteios são feitos os participantes vão passando de uma sala para outra de acordo com o processo descrito. Depois de um número muito grande de sorteios, qual o número mais provável n_A^* de pessoas que vão estar na sala A ? Esse modelo foi proposto por Ehrenfest como uma descrição simplificada para um sistema composto em que suas partes podem trocar partículas [28]. Quando propôs esse modelo, Ehrenfest tratou suas partículas como distinguíveis, diferente do esperado no modelo quântico. No início do século XX esse tratamento era razoável, já que era o modelo clássico que estava em voga e, nesse modelo, não existem partículas indistinguíveis, pois mesmo partículas idênticas podem ser distinguidas por suas trajetórias.

Para resolver o problema descrito, podemos supor que um microestado do sistema define quais pessoas vão estar em qual sala. Por outro lado, o número de pessoas em cada sala representa o macroestado do sistema. Podemos supor que todos os possíveis microestados são igualmente prováveis. Nesse caso é razoável considerar que a verossimilhança W de ter n_A pessoas na sala A é proporcional ao número $\mathcal{N}$ de possíveis estados para essa partição. Esse é um problema clássico da análise combinatória e esse número é dado pelo binômio

$$\mathcal{N} = \binom{N_0}{n_A} = \frac{N_0!}{n_A!(N_0 - n_A)!}. \quad (21)$$

Queremos definir uma função entropia $S_0(n_A, N_0)$ que seja máxima no macroestado de maior verossimilhança ($W \sim \mathcal{N}$). Desejamos definir S_0 de forma a obedecer à aditividade, isto é,

$$S_0(n_A, N_0) = S_A(n_A) + S_B(n_B), \quad (22)$$

onde n_B é o número de pessoas na sala B . A aditividade exige que a função S em cada sala dependa apenas do macroestado naquela sala, isto é, S_A depende apenas do número n_A de pessoas na sala A , sendo independente do número n_B na outra sala. Evidentemente, o contrário acontece com S_B , que depende de n_B e é independente de n_A .

Como a verossimilhança do macroestado é proporcional ao número de microestados acessíveis ao sistema composto, tomamos

$$S_0 = k_B \ln \mathcal{N} + c(N_0), \quad (23)$$

onde $c(N_0)$ depende apenas do número total de pessoas. Usando a Eq. (21), obtemos

$$S_0 = k_B \ln \left(\frac{N_0!}{n_A! n_B!} \right) + c(N_0) = k_B \ln N_0! - k_B \ln n_A! - k_B \ln n_B! + c(N_0). \quad (24)$$

A fatoração do coeficiente binomial sob o logaritmo revela a decomposição aditiva:

$$S_0(n_A, N_0) = [-k_B \ln n_A!] + [-k_B \ln n_B!] + [k_B \ln N_0! + c(N_0)]. \quad (25)$$

Como o último termo depende apenas de N_0 , ele pode ser absorvido em uma constante global do sistema composto. Assim, a dependência de S_0 em relação às variáveis de cada subsistema fica na forma

$$S_A = k_B \ln \left(\frac{1}{n_A!} \right), \quad S_B = k_B \ln \left(\frac{1}{n_B!} \right), \quad (26)$$

a menos de constantes aditivas independentes de n_A e n_B .

Note que $S_A = k_B \ln(1/n_A!)$ e $S_B = k_B \ln(1/n_B!)$ não representam, isoladamente, a entropia física completa de cada sala, mas apenas a contribuição combinatória associada à repartição das pessoas entre os dois subsistemas. Nesse sentido, a dependência combinatória da entropia de um subsistema contendo N partículas distinguíveis pode ser escrita na forma geral $S = k_B \ln \left(\frac{1}{N!} \right)$. Chegamos a essa conclusão partindo de princípios gerais da Mecânica Estatística: (i) todos os microestados acessíveis ao sistema composto são igualmente prováveis; (ii) a entropia do macroestado do sistema composto é relacionada à sua verossimilhança, que é proporcional ao número $\mathcal{N}$ de microestados compatíveis com esse macroestado; e (iii) a entropia do sistema composto é a soma das entropias de seus subsistemas, sendo a entropia de cada subsistema independente das variáveis termodinâmicas do outro.

Temos, portanto, uma justificativa estatístico-combinatória para a presença do fator $1/N!$ na entropia de sistemas de partículas distinguíveis quando a enumeração de microestados é feita em termos de partículas rotuladas. A correta enumeração dos microestados acessíveis ao sistema composto, incluindo o termo combinatório $\frac{N_0!}{n_A!(N_0 - n_A)!}$, juntamente com a exigência de aditividade da entropia, conduz, sob essas hipóteses, ao fator global $1/N!$.

5. Discussão

Os princípios enumerados no parágrafo anterior permitem formular a questão em termos da regra de enumeração dos microestados. Em uma enumeração não rotulada, na qual permutações de partículas semelhantes não geram novos microestados, o número de estados acessíveis ao sistema composto obedece $\Omega_0 = \Omega_A \Omega_B$. Nesse caso, a entropia pode ser escrita na forma $S = k_B \ln \Omega(U, V, N)$. Já em uma enumeração rotulada, na qual permutações levam a microestados distintos, o sistema composto carrega fatores combinatórios adicionais. No modelo das urnas, por exemplo, aparece $\Omega_0 = \Omega_A \Omega_B \binom{N}{n_A}$. A introdução desse termo binomial, juntamente com os princípios estatísticos adotados neste trabalho, conduz à definição $S = k_B \ln[\Omega(U, V, N)/N!]$ para o gás de partículas distinguíveis.

Essa distinção ajuda a separar duas questões que às vezes aparecem misturadas na discussão do paradoxo de Gibbs. A primeira é a escolha da enumeração: podemos ou não identificar microestados que diferem apenas por

uma permutação de partículas semelhantes. A segunda é a construção de uma função termodinâmica aditiva a partir da enumeração escolhida. Em muitos modelos, como cadeias monodispersas em rede ou misturas com classes discretas, essas duas formas de pensar conduzem ao mesmo resultado estatístico. Em modelos com ocupações múltiplas de um mesmo estado de uma partícula, porém, elas deixam de ser equivalentes, como mostra o contraste entre Maxwell–Boltzmann e Bose–Einstein discutido na Seção 3.

A relevância dessa distinção não é apenas conceitual. Ela aparece também em aplicações nas quais a descrição estatística mais adequada é clássica. Sistemas como coloides, aerossóis e sistemas polidispersos [24, 29, 30] são melhor modelados como sistemas clássicos, e a presença do fator combinatório não pode ser atribuída às simetrias da Mecânica Quântica. O mesmo ocorre em materiais granulares: para o estado de grãos empacotados, a entropia de Edwards [31] só é extensiva quando se inclui o fator $1/N!$ [32]. Esses exemplos reforçam que o fator de Gibbs pode ser entendido como uma exigência de consistência da formulação estatística clássica, independentemente de uma justificativa exclusivamente quântica.

Assim, o caráter clássico ou quântico do sistema não é, por si só, o ponto decisivo. Mesmo que a Mecânica Quântica forneça a descrição microscópica fundamental da matéria, uma formulação consistente para a Mecânica Estatística clássica não precisa depender exclusivamente de uma explicação baseada na indistinguibilidade quântica. Argumentos inteiramente clássicos, baseados em princípios gerais de contagem e na exigência de aditividade da entropia, podem fornecer uma justificativa consistente para a presença do fator $1/N!$.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro das agências brasileiras CNPq, CAPES e FUNCAP.

Disponibilidade de Dados

Este trabalho é puramente teórico e não se baseia em nenhum conjunto de dados. Nenhum dado foi gerado ou analisado neste estudo.

Referências

- [1] J.W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Charles Scribner's Sons, New York, 1902).
- [2] R.H. Swendsen, *Entropy* **10**, 15 (2008).
- [3] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, New York, 1987), 2 ed.
- [4] N.G. van Kampen, em: *Essays in Theoretical Physics*, edited by W.E. Parry (Pergamon, Oxford, 1984).
- [5] W. Pauli, *Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases* (MIT Press, Cambridge, 1973), v. 3.
- [6] E.T. Jaynes, em: *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, editado por C.R. Smith, G.J. Erickson e P.O. Neudorfer (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992).
- [7] P. Ehrenfest e V. Trkal, em: *Paul Ehrenfest, Collected Scientific Papers*, editado por M. Klein (North-Holland, Amsterdam, 1959).
- [8] R.H. Swendsen, *Entropy* **20**, 450 (2018).
- [9] R.H. Swendsen, *American Journal of Physics* **83**, 545 (2015).
- [10] R.H. Swendsen e J.S. Wang, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **453**, 24 (2016).
- [11] R.H. Swendsen, *J. Stat. Phys.* **107**, 1143 (2002).
- [12] O. Darrigol, *Entropy* **20**, 443 (2018).
- [13] J. van Lith, *Entropy* **20**, 328 (2018).
- [14] D. Dieks, *Entropy* **20**, 466 (2018).
- [15] J.F. Nagle, *Entropy* **12**, 1936 (2010).
- [16] M.A.M. Versteegh e D. Dieks, *Am. J. Phys.* **79**, 741 (2011).
- [17] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Waveland Press, Long Grove, 2009).
- [18] J.P. Sethna, *Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity* (Oxford University Press, Oxford, 2006).
- [19] A. Einstein, em: *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften* (Berlin, 1925).
- [20] A. Einstein, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **27**, 113 (2005).
- [21] H. Peters, *Eur. J. Phys.* **35**, 015023 (2014).
- [22] M. Aigner e G.M. Ziegler, *Proofs from THE BOOK* (Springer, Berlin, 1999).
- [23] J.F. Stilck e W.G. Dantas, *Rev. Bras. Ens. Fís.* **26**, 407 (2004).
- [24] P.B. Warren, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1369 (1998).
- [25] J.F. Stilck, M.A. Neto e W.G. Dantas, *Physica A* **368**, 442 (2006).
- [26] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman e E.A. Cornell, *Science* **269**, 198 (1995).
- [27] K.B. Davis, M.O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn e W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969 (1995).
- [28] P. Ehrenfest e T. Ehrenfest, *Physikalische Zeitschrift* **8**, 311 (1907).
- [29] D. Frenkel, *Mol. Phys.* **112**, 2325 (2014).
- [30] M.E. Cates e V.N. Manoharan, *Soft Matter* **11**, 6538 (2015).
- [31] S.F. Edwards e R.B.S. Oakeshott, *Physica A* **157**, 1080 (1989).
- [32] D. Asenjo, F. Paillusson e D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 098002 (2014).