

# Gibbs i la paranoia de la $N!$

Enric Pérez i Pere Seglar

Facultat de Física, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

enperez@ub.edu

*Presentem el càlcul de l'entropia d'un gas ideal clàssic en la col·lectivitat microcanònica, sense necessitat d'introduir cap factor correctiu, fent palès que les partícules han de ser distingibles, en contra del que normalment es diu. El mètode emprat ens permet aclarir alguns dels aspectes que més enterboleixen les discussions entorn de l'anomenada paradoxa de Gibbs.*

## 1 Introducció

S'ha publicat molt sobre la paradoxa de Gibbs, sobre la indistingibilitat i/o identitat de les partícules i sobre l'extensivitat de l'entropia. I no només en els darrers anys.<sup>1</sup> En molts llibres de mecànica estadística la paradoxa de Gibbs es presenta com una conseqüència indesitjable de la mecànica estadística que evidencia la fallada de la mecànica de Newton a nivell microscòpic. Acte seguit, amb arguments poc rigorosos però efectistes, es mostra com l'omnipotent mecànica quàntica resol la situació, salvant la mecànica estadística d'una mort segura i el segon principi de la termodinàmica de violacions indiscriminades.

Per exemple, K. Huang afirma, referint-se a l'afegiment *ad hoc* del famós factor  $N!$  —al qual dedicarem bona part d'aquest article—, que no és possible entendre'l «clàssicament», perquè la seva aparició respon a motius «inherentment mecanicoquàntics» ([1], p. 141). Discutint el mateix tema en un llibre d'identíc títol, R. Pathria assegura que «la raó física per fer això [afegir la  $N!$ ] és que les partícules que constitueixen el sistema estudiat no només són idèntiques, sinó que també són indistingibles» ([2], p. 27). F. Reif recomana que «si es desitja utilitzar l'aproximació clàssica, aleshores, quan es calcula la funció de partició, cal tenir en compte explícitament que les molècules són indistingibles» ([3], p. 249).

En aquest treball argumentarem que aquestes afirmacions són errònies i que l'anomenat *factor corrector de Boltzmann* apareix de manera no forçada si es procedeix amb cura. Farem palès que aquest factor no només no té res a veure amb la indistingibilitat de les partícules, sinó que justament és una conseqüència de la seva distingibilitat. També raonarem que, com a corol·lari, en les col·lectivitats microcanònica i canònica no és possible fer un tractament exacte dels gasos ideals de fermions ni de

bosons.

En altres paraules, i a risc de fer-nos pesats abans de començar, explicarem per què afirmacions que podem trobar fàcilment en els llibres de text —i les citades en són una mostra representativa—, no només malencerten en tractar d'eliminar la paradoxa, sinó que apunten en un sentit totalment contrari a l'ídoni. Si tenim en compte la indistingibilitat de les partícules, mai obtindrem l'expressió correcta exacta per a les funcions de partició microcanònica i canònica d'un gas ideal.

## 2 La pseudoparadoxa de Gibbs

En els llibres citats la paradoxa de Gibbs es formula, més o menys, com segueix. Considerem un recipient aïllat, isocor i tancat que conté un gas ideal. És a dir, un sistema termodinàmic amb energia  $E$ , volum  $V$  i nombre de partícules  $N$  constants (fig. 1).<sup>2</sup>

A partir de consideracions generals es pot justificar que l'entropia d'un sistema es calcula, estadísticament, emprant el que anomenarem *principi de Boltzmann*:

$$S(E, V, N) = k \ln \mathcal{N}(E, V, N), \quad (1)$$

on  $k$  és la constant de Boltzmann i  $\mathcal{N}$  el nombre de microestats (estats microscòpics) compatibles amb el macroestat (estat termodinàmic) considerat. Una certa tríada  $(E, V, N)$  porta associada una  $\mathcal{N}$  determinada. En el cas del gas ideal clàssic, les partícules només tenen energia cinètica, o sigui:

$$E_{TOTAL} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}, \quad (2)$$

<sup>2</sup>Normalment la paradoxa es presenta en el context d'un sistema isoterm en lloc d'aïllat, o sigui, en un sistema amb temperatura constant en lloc de ser amb energia constant. Com es veurà, el punt que volem discutir en aquest treball és perfectament aplicable a ambdós casos. Preferim romandre en sistemes aïllats per pura comoditat expositiva.

<sup>1</sup>Com a mostra es pot consultar l'extensa recopilació que a la pàgina *Gibbs Paradox and its Resolutions* ha fet Shu-Kun Lin: [www.mdpi.org/lin/entropy/gibbs-paradox.htm](http://www.mdpi.org/lin/entropy/gibbs-paradox.htm).

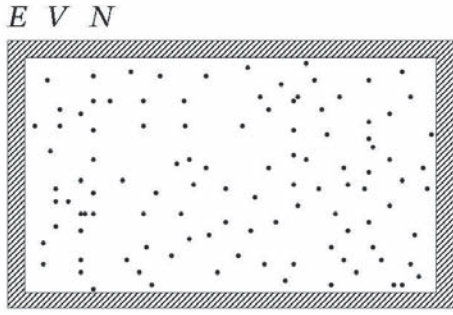


Figura 1: Sistema aïllat, isocor i tancat

on  $\vec{p}_i$  és el moment lineal d'una molècula i  $m$  la seva massa. El nombre de microestats es calcula acudint, d'acord amb la mecànica clàssica, a l'espai fàsic, sabent que el volum d'un microestat del sistema és  $h^{3N}$ , on  $h$  és la constant de Planck. Malgrat que  $h$  és el signe distintiu dels tractaments quàntics, també es pot entendre senzillament com una constant que adimensionalitza l'extensió de volum fàsic d'un sistema unidimensional. Així doncs, tot i haver introduït  $h$ , seguim en territori clàssic.

Calcular  $\mathcal{N}_{\text{equiv}}$ , doncs, a calcular l'extensió de l'espai fàsic delimitada per la hipersuperfície d'energia constant  $E$ .<sup>3</sup> L'hipervolum  $3N$ -dimensional que busquem és:

$$V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2})!} (2mE)^{\frac{3N}{2}}. \quad (3)$$

Si fem aquest càlcul del nombre de microestats emprant l'energia que la mecànica quàntica prescriu per a la partícula lliure en una caixa,

$$\epsilon_n = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (4)$$

obtenim el mateix resultat.

L'entropia d'un gas ideal en el macroestat  $(E, V, N)$  és, segons això:<sup>4</sup>

$$*S(E, V, N) = Nk \left\{ \ln \left[ V \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\}. \quad (5)$$

Suposem ara que introduïm una paret que divideix el sistema en dues parts de volum  $V/2$  (fig. 2). D'acord amb

<sup>3</sup>El càlcul del volum tancat per les hipersuperfícies definides per  $E = \text{const.}$  i  $E + \Delta = \text{const.}$ , o directament de l'àrea d'aquesta hipersuperfície condueix, en el límit termodinàmic ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, (N/V) \rightarrow \text{const.}$ ), a idèntics resultats.

<sup>4</sup>Hem fet l'aproximació de Stirling per a la  $N!$ , plenament justificada en el límit termodinàmic. Amb  $*S$  indiquem que aquesta expressió per a  $S$  és errònia.

(5), l'entropia del sistema total format pels dos subsistemes és:

$$\begin{aligned} *S(E, V, N) &= 2S \left( \frac{E}{2}, \frac{V}{2}, \frac{N}{2} \right) \\ &= Nk \left\{ \ln \left[ \frac{V}{2} \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Si ara traiem la paret tindrem novament el sistema del qual partíem (fig. 1). Comparant les entropies (5) i (6) observem que, en treure la paret, hi ha hagut un augment:

$$*\Delta S = N \ln 2. \quad (7)$$

Si imaginem que en comptes d'una paret en posem i en traiem tres o quatre o les que sigui, la variació d'entropia (7) serà diferent. Dit d'una altra manera, podem augmentar o disminuir l'entropia a plaer. Això, de vegades, es formula dient que «l'entropia d'un gas depèn de la història del gas» ([1], p. 141), cosa que no es pot admetre, perquè l'entropia és una funció d'estat. O dit encara més dramàticament: «[...] l'entropia no existeix, ja que sempre podrem imaginar que l'estat existent del gas s'ha assolit enretirant un nombre de particions que inicialment dividien el gas en un nombre qualsevol de compartiments. Aleshores,  $S$  és major que qualsevol nombre» (*ibid.*).

En resum, la paradoxa es planteja a partir de la contradicció a què ens porta l'expressió (5), obtinguda mitjançant els mètodes habituals de la mecànica estadística.

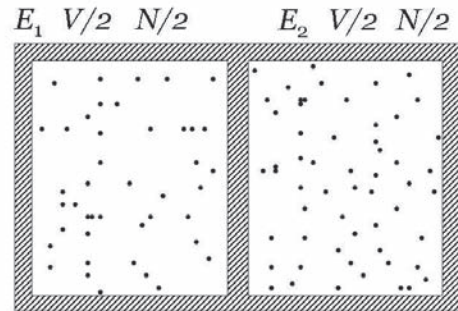


Figura 2: Paret adiabàtica, immòbil i impermeable

Quina és la solució proposada? Afegir a l'entropia un terme  $N!$  dividint, que, en el límit d'enes grans, converteix l'expressió (5) en:

$$S(E, V, N) = Nk \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right\}. \quad (8)$$

Aquesta expressió ja no porta a l'absurd esmentat. Com el lector bregat en aquests temes probablement ja haurà murmurat, ara l'entropia és extensiva, és a dir, és proporcional a la mida del sistema, cosa que no li passa a

l'expressió (5). Amb la nova expressió, encara que posem o traiem parets en el sistema de la figura 1, l'entropia total queda igual.

És en aquest punt on acostumen a proliferar justificacions quàntiques del «factor corrector de Boltzmann». Es diu que la  $N$  factorial afegida a mà descompta les permutacions de més que inclou l'expressió (5), per no haver considerat en el càlcul la indistingibilitat de les partícules. S'argumenta que s'ha d'afegir a mà perquè la mecànica estadística clàssica (la mecànica estadística de partícules distingibles) mai no podrà retre compte de conjunts de partícules indistingibles.

### 3 La paradoxa de Gibbs

Abans de continuar, vegem un petit apunt històric que il·lustra el grau de confusió que ha acompanyat aquest tema al llarg dels anys. El terme *paradoxa de Gibbs* el va encunyar el físic alemany Otto Wiedeburg en un article de 1894 titulat amb aquesta expressió [4]. Allí no es referia exactament al problema que hem descrit en l'apartat anterior i que és el que trobem explicat molts cops sota aquest epígraf, sinó a la discontinuïtat que apareix en el valor de  $\Delta S$  quan es consideren barreges de gasos ideals.

Considerem novament el sistema de la figura 2, però ara amb gasos diferents ( $N_A$  i  $N_B$ ) a banda i banda. Suposem que els dos subsistemes tenen la mateixa temperatura i la mateixa pressió. Quan traiem la paret, d'acord amb l'expressió (8) —que és la bona— la variació d'entropia és:

$$\Delta S = (N_A + N_B) \ln 2. \quad (9)$$

Aquesta variació d'entropia no depèn de quins són els gasos considerats. Ara bé, com hem dit més amunt, si als dos subsistemes hi hagués el mateix gas, en enretirar la barrera no hi hauria augment d'entropia i l'expressió (9) s'hauria de substituir per:

$$\Delta S = 0. \quad (10)$$

La paradoxa batejada per Wiedeburg és la següent: si, partint de dos gasos diferents, anem minorant gradualment les diferències entre ells, hi haurà un moment en el qual el valor de la variació d'entropia (9) farà un salt. Així, d'una banda,  $\Delta S$  no depèn de les propietats específiques dels gasos (9), però, de l'altra, el sistema sí que té en compte si el gas és o no el mateix.<sup>5</sup>

Gibbs, en un cèlebre treball sobre termodinàmica titulat *On the equilibrium of Heterogeneous Substances* [5],

<sup>5</sup>Originalment també es plantejava en els termes següents: una variació *continua* (de propietats microscòpiques) té com a conseqüència una variació *discreta* (de propietats macroscòpiques). Si aquestes propietats macroscòpiques són o no detectables és un dels molts aspectes que emboliquen aquest assumpte i que nosaltres tampoc tractarem.

advertia sobre l'aparició d'aquesta discontinuïtat, però en cap cas la presentava com a paradoxal (*ibid.*, p. 167):

«[...] podríem imaginar el cas de dos gasos que fossin absolutament idèntics en totes les propietats (sensibles i moleculars) que juguen un paper quan existeixen com a gasos, ja sigui de forma pura o barrejats entre ells, però que diferissin respecte a l'atracció entre els seus àtoms i els àtoms d'altres substàncies i, per tant, en la seva tendència a combinar-se amb aquelles substàncies. En la barreja per difusió d'aquests gasos tindrà lloc un augment d'entropia, tot i que el procés de barreja, dinàmicament considerat, pogués ser absolutament idèntic en els seus detalls més petits a processos que podrien tenir lloc sense cap augment d'entropia (inclús respecte a la trajectòria precisa de cada àtom). En aquest cas, l'entropia presenta un fort contrast amb l'energia.»

Aquesta fou, en origen, la paradoxa de Gibbs, i encara ho és per a alguns autors. Fixem-nos que, en contrast amb la que moltes vegades es planteja com a tal, i que nosaltres hem anomenat *pseudoparadoxa*, té estructura de paradoxa: dues conclusions de les quals «hom no pot prescindir» (DEC) contradictòries entre si. En el problema de la ena factorial això no passa, perquè l'expressió (5), lluny de ser una conclusió de la qual no es pot prescindir, és clarament errònia de bon principi: no és extensiva i, per tant, no pot donar res de bo. Partint d'una premissa equivocada es poden obtenir *paradoxes* a dojo. Seran, però, *pseudoparadoxes*.

En resum, el que sovint s'anomena *paradoxa de Gibbs* ni és paradoxa ni és de Gibbs.

### 4 Un problema inexistent

El que proposem a continuació és una manera raonable d'evitar el nyap que dona lloc a la pseudoparadoxa de Gibbs. Primer definirem una mica més la qüestió des d'una perspectiva macroscòpica.

#### 4.1 Des del punt de vista de la termodinàmica

Per començar, considerem el cas en què una paret que subdivideix el sistema és completament restrictiva, de manera que ni deixa passar calor, ni es pot moure, ni deixa passar partícules. En aquesta situació tenim dos subsistemes (amb la mateixa substància) que entre si no estan en equilibri termodinàmic ni en equilibri de cap tipus (cadascun d'ells considerat al marge de l'altre sí que està en equilibri termodinàmic). Senzillament tenim dos sistemes termodinàmics independents, amb:

$$(E_1, V_1, N_1) \quad i \quad (E_2, V_2, N_2). \quad (11)$$

És obvi que l'entropia total no serà extensiva, doncs:

$$\frac{E''_1}{N_1} = \frac{E''_2}{N_2} = \frac{E}{N} \equiv \epsilon. \quad (16)$$

$$S(\alpha E_1, \beta E_2, \alpha V_1, \beta V_2, \alpha N_1, \beta N_2) \\ = \alpha S(E_1, V_1, N_1) + \beta S(E_2, V_2, N_2) \quad (12)$$

en general, no serà proporcional a:

$$S(E, V, N), \quad (13)$$

on ( $E = E_1 + E_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$ ).

Si ara canviem la paret completament restrictiva per una de diatèrmica, apareixerà un flux net de calor que no s'interromprà fins que s'assoleixi l'equilibri tèrmic (fig. 3).

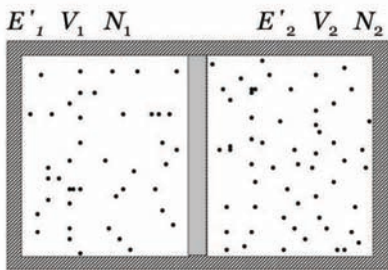


Figura 3: Paret diatèrmica, immòbil i impermeable

Els dos subsistemes intercanviaran energia fins que la temperatura sigui la mateixa a banda i banda. Fixem-nos que, tot i això, tant la densitat energètica per volum ( $E/V$ ) com la densitat de partícules ( $N/V$ ), en general seran diferents a banda i banda. Per tant, fent un raonament anàleg al del cas anterior, veiem que els subsistemes seguiran sense estar en equilibri termodinàmic entre ells, perquè l'entropia total seguirà sense ser extensiva.

Permetem ara que la paret, a més de deixar passar calor, pugui moure's lliurement. Ho farà fins que les pressions (i temperatures) siguin iguals. Tindrem:

$$(E''_1, V'_1, N_1) \quad \text{i} \quad (E''_2, V'_2, N_2). \quad (14)$$

D'acord amb l'equació de Gibbs-Duhem, que relaciona entre si els tres paràmetres intensius d'un sistema ( $T, p, \mu$ ;  $T$  és la temperatura,  $p$  la pressió i  $\mu$  el potencial químic), podem afirmar que ara sí que tenim un estat d'equilibri termodinàmic complet. És clau parar atenció en el fet que no cal fer la paret permeable i que, tot i estar fixat inicialment el nombre de partícules que hi ha a banda i banda, els potencials químics, en fer la paret mòbil i diatèrmica, queden automàticament igualats. Ara, doncs, l'entropia total és extensiva, ja que a diferència d'abans:

$$\frac{V'_1}{N_1} = \frac{V'_2}{N_2} = \frac{V}{N} \equiv v \quad (15)$$

Per comprovar-ho, escrivim:

$$S(\alpha E''_1, \beta E''_2, \alpha V'_1, \beta V'_2, \alpha N_1, \beta N_2) \\ = \alpha S(E''_1, V'_1, N_1) + \beta S(E''_2, V'_2, N_2), \quad (17)$$

i, si continuem, veiem que:

$$\alpha S\left(\frac{V'_1}{V}E, V'_1, \frac{V'_1}{V}N\right) + \beta S\left(\frac{V'_2}{V}E, V'_2, \frac{V'_2}{V}N\right) \\ = \alpha \frac{V'_1}{V} S(E, V, N) + \beta \frac{V'_2}{V} S(E, V, N) \quad (18)$$

és proporcional a:

$$S(E, V, N). \quad (19)$$

En resum, la paret (únicament) impermeable és vana. Des del punt de vista de la termodinàmica, tant és si la posem com si no perquè no provoca cap flux macroscòpic de partícules.

I què passa amb la discontinuïtat (9)? Molt senzill: com que es tracta de gasos ideals, és a dir, gasos que no interaccionen entre si ni amb altres substàncies també ideals, l'augment d'entropia no és degut pròpiament a la barreja, sinó a l'expansió lliure de cadascun d'ells. Si calculem quant augmenta l'entropia de cadascun dels gasos per separat en passar d'ocupar un volum  $V_i$  a  $V$  obtindrem la mateixa variació que si considerem la barreja. No és, doncs, un problema de barreja sinó d'expansió, ja que als gasos ideals els importa molt poc si un nou volum disponible està ocupat per un altre gas ideal o no. Per contra, si es tracta del mateix gas en les mateixes condicions, senzillament no hi ha expansió.

## 4.2 Des del punt de vista de la mecànica estadística

Ara veurem com estudiar els processos considerats des de la perspectiva dels estats microscòpics. Presentarem dos mètodes. El primer consisteix a imposar l'extensivitat de l'entropia d'una manera formal, però lliure d'obscuritats. El segon, a treure profit d'aquest concepte aparentment tan senzill, però a l'hora de la veritat tan esquiu i amb tantes implicacions.

### Imposant extensivitat

Partim del cas en què la paret és diatèrmica, mòbil i impermeable i hi ha el mateix gas als dos recipients. L'entropia és:

$$S(E, V, N) = S_1(E''_1, V'_1, N_1) + S_2(E''_2, V'_2, N_2). \quad (20)$$

En el subsistema 1, el nombre de microestats és  $\mathcal{N}(E''_1, V'_1, N_1)$ . En el subsistema 2, el nombre de microestats és:  $\mathcal{N}(E''_2, V'_2, N_2)$ . Per tant, en el sistema total el nombre de microestats és

$$\mathcal{N}(E, V, N) = \mathcal{N}(E''_1, V'_1, N_1) \mathcal{N}(E''_2, V'_2, N_2). \quad (21)$$

Traiem ara la barrera impermeable. Hem vist que l'entropia no varia, perquè el sistema ja es troba en un estat d'equilibri termodinàmic. No obstant això, des del punt de vista microscòpic, tot sembla apuntar que el nombre total de microestats sí que varia, perquè les partícules ara poden ocupar tot el volum:

$$\mathcal{N}(E_1'', V, N_1) > \mathcal{N}(E_1'', V_1', N_1) \quad (22)$$

i

$$\mathcal{N}(E_2'', V, N_2) > \mathcal{N}(E_2'', V_2', N_2). \quad (23)$$

Per tant, (21) en principi serà major, ja que:<sup>6</sup>

$$*\mathcal{N}(E, V, N) = \mathcal{N}(E_1'', V, N_1)\mathcal{N}(E_2'', V, N_2). \quad (24)$$

Recordem que la mecànica estadística postula que la relació entre  $\mathcal{N}$  i  $S$  l'estableix el principi de Boltzmann (1). Per obtenir una entropia com cal no ens queda més remei que corregir l'efecte d'aquest *fals augment de microestats*. Si no ho féssim, obtindríem el mateix resultat erroni que condueix a la pseudoparadoxa de Gibbs, ja que el que passa és que l'entropia calculada així no és extensiva. O sigui, no és entropia.

Per tant, en aquesta situació en què les partícules poden ocupar tot el volum, hem de restar-li una funció d'energia a la banda dreta del principi de Boltzmann i calcular aquesta funció imposant que l'entropia sigui extensiva:

$$S(E, V, N) = k [\ln^* \mathcal{N}(E, V, N) - C(N)]. \quad (25)$$

Per determinar  $C(N)$  utilitzarem el hamiltonià d'un gas ideal. El que obtenim, d'acord amb (5) i (25), és:

$$S(E, V, N) = Nk \left\{ \ln \left[ V \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\} - kC(N). \quad (26)$$

Si substituïm  $N$  per  $\lambda N$ ,  $V$  per  $\lambda V$  i  $E$  per  $\lambda E$ , i utilitzem la propietat d'extensivitat de  $S$ , podem escriure, d'una banda:

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda Nk \left\{ \ln \left[ \lambda V \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\} - kC(\lambda N), \quad (27)$$

i de l'altra:

$$\lambda S(E, V, N) = \lambda Nk \left\{ \ln \left[ V \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\} - \lambda kC(N). \quad (28)$$

Restant queda:

$$\lambda N \ln \lambda - C(\lambda N) + \lambda C(N) = 0. \quad (29)$$

<sup>6</sup>Continuant amb la notació que hem fet servir a les equacions (5) i (6), amb l'asterisc indiquem que aquesta expressió no és correcta, com de seguida raonarem.

Ja tenim una equació per a  $C(N)$ :

$$C(\lambda N) - \lambda C(N) = \lambda N \ln \lambda. \quad (30)$$

Per resoldre-la, derivem respecte a  $\lambda$  i fem  $\lambda = 1$ . Obtenim:

$$NC'(N) - C(N) - N = 0, \quad (31)$$

equació diferencial lineal no homogènia que té com a solucions:

$$C(N) = N \ln N + aN, \quad (32)$$

on  $a = C(1)$  és una constant arbitrària no determinable, ja que l'equació (30), per la forma del seu primer membre, determina  $C(N)$  excepte en una funció homogènia de primer grau que té com a expressió més general  $aN$ . Si posem  $a = -1$  recuperem l'expressió (8).

Si bé és cert que aquest mètode prescindeix en bona part d'imprimir sentit físic als càlculs, més avall veurem que és possible interpretar la forma de (32). En qualsevol cas, aquest procediment subratlla la importància de l'extensivitat i deixa de banda qualsevol consideració relativa a la indistingibilitat de les partícules. Mostra que el que és necessari és introduir una constant del tipus (32), que resulta que per a enes grans (com és el cas de la termodinàmica) és compatible amb:

$$\ln N!. \quad (33)$$

Ara veurem un mètode alternatiu que ens conduirà a l'expressió desitjada d'una manera senzilla, i la interpretació del qual és, a més, diàfana.

### Partint de l'extensivitat

Posem esment un cop més en la propietat d'extensivitat de l'entropia:

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N). \quad (34)$$

Això ens permet escriure:

$$S(E, V, N) = NS \left( \frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1 \right) = NS(\epsilon, \nu, 1). \quad (35)$$

Podem entendre aquesta igualtat imaginant que en el sistema total hi posem  $N - 1$  parets diatèrmiques, mòbils i impermeables, de manera que ens quedin  $N$  subsistemes en equilibri mutu. Cadascun conté una partícula d'energia  $\epsilon$  i té un volum  $\nu$ . Com hem vist, des del punt de vista macroscòpic, aquest tipus de parets és superflu.

El nombre total de microestats serà el producte del nombre de microestats de cadascun dels sistemes amb  $N = 1$ :

$$\mathcal{N}(E, V, N) = [\mathcal{N}(\epsilon, \nu, 1)]^N. \quad (36)$$

Utilitzant una vegada més el principi de Boltzmann arribem a:

$$S(E, V, N) = Nk \ln[\mathcal{N}(\epsilon, \nu, 1)], \quad (37)$$

on

$$\mathcal{N}(\epsilon, v, 1) = \frac{1}{h^3} \int_{p^2 \leq 2m\epsilon} d^3p d^3q = \frac{4\pi v (2m\epsilon)^{3/2}}{3h^3}. \quad (38)$$

L'entropia calculada així coincideix amb l'expressió habitual, (8), excepte en constants:

$$S(E, V, N) = Nk \ln \left[ \frac{4\pi V}{3N} \left( \frac{2mE}{Nh^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (39)$$

Com que aquesta manera de calcular l'entropia és coherent amb el nostre primer mètode, la utilitzarem per determinar la constant  $a$  de l'expressió (32), que abans havia quedat sense fixar. D'acord amb (39), tenim:

$$a = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \ln \frac{6}{\pi}. \quad (40)$$

Més avall proposarem una interpretació d'aquest valor.

Val a dir que el valor de la constant  $a$  és del tot irrelevant. I és que l'expressió per a l'entropia d'un gas ideal clàssic no satisfà el principi de Nernst, de manera que no hi ha cap criteri experimental per fer prevaler el valor obtingut, (40), o el que s'acostuma a emprar,  $a = -1$ . Simplement, aquesta constant no és mesurable. El que és físicament rellevant són les diferències d'entropia.

## 5 La distingibilitat no és el problema

Recapitem. Podem definir un macroestat de dues maneres. O bé fem variables extensives, i diem que tenim un sistema de  $N$  partícules que ocupa un volum  $V$  i que té una energia  $E$ , que significa que els elements possibles de l'espai mostral són tots els microestats d'energia  $E$ , volum  $V$  i nombre de partícules  $N$ ; o bé ho fem en termes de variables intensives, referint-nos a  $N$  sistemes de volum  $v$  amb una partícula que té energia  $\epsilon$ , que implica que els elements possibles de l'espai mostral els obtindrem a partir dels microestats d'una partícula. En aquest darrer cas no estem estudiant un sistema d'una partícula, sinó que *estudiem un sistema termodinàmic de  $N$  partícules i, atenent a l'extensivitat de l'entropia, el considerem com la unió de  $N$  sistemes d'una partícula en equilibri.*

D'acord amb aquest plantejament, hem obtingut l'expressió correcta per a l'entropia d'un gas ideal suposant que les partícules són *distingibles*, atès que és això el que suposa l'ús de la igualtat (36). El mètode presentat proporciona una forma unívoca de numerar les partícules. Aquesta manera de tractar el gas ideal, inspirada i justificada per l'extensivitat de la seva entropia, l'assimila a una mena de reticle. Tenim  $N$  caixetes (*nusos*) que estan definides pels paràmetres propis del sistema. Igual que passa amb una xarxa cristal·lina, no importa si una molècula intercanvia la seva posició amb una altra. Només importa el fet que n'hi ha una a cada caixeta (*nus*). Tractant-se de partícules idèntiques, la distingibilitat de les caixetes

(*nusos*) és l'única a què es pot aspirar. És la que permet etiquetar les partícules de manera unívoca.

A més, i com que en estats d'equilibri no hi ha canvis en el temps, el moviment prescrit pel hamiltonià no pot representar canvis macroscòpics. Per tant, hem de concloure que, *com que el sistema és homogeni, el moviment d'una partícula està confinat a  $v$ .*

Des del punt de vista de la mecànica quàntica, fixem-nos que si les funcions d'ona de cada partícula estiguessin definides a tot el volum ( $V$ ), el valor mitjà de les posicions de cada partícula seria el mateix per a totes, en clara contradicció amb l'homogeneïtat del sistema. Novament, veiem que necessàriament hem de considerar que cada partícula es mou en una caixeta de volum  $v$ . D'aquí es dedueix que, en general, *en la col·lectivitat microcanònica només podem tractar partícules distingibles, completament independents entre si.* I el mateix raonament pot aplicar-se a l'ús de la col·lectivitat canònica.

Això últim equival a dir que el hamiltonià ha de ser separable, o sigui, que hem de poder negligir l'energia d'interacció entre les parts del sistema. Si no, en general, no sabrem ni podrem calcular els microestats d'una partícula. És per aquest motiu que, *en tractar gasos ideals de partícules indistingibles, cal anar a una col·lectivitat on  $N$  no estigui fixada.* Per exemple, la col·lectivitat macrocanònica. En gasos ideals quàntics, el mètode de les caixetes que hem presentat no és aplicable.

Encara més. És el mateix procediment que ens diu en quines condicions és aplicable. Si en el volum  $v$  hi ha només una partícula a la qual li corresponen  $\mathcal{N}(\epsilon, v, 1)$  microestats, tots aquests microestats estaran buits excepte un, i, per tant, el valor mitjà de partícules en cada estat,  $\langle n \rangle$ , serà:

$$\langle n \rangle \cong \frac{1}{\mathcal{N}(\epsilon, v, 1)} \ll 1. \quad (41)$$

El principi de Boltzmann, (1), el podem escriure de la forma:

$$e^{\frac{S}{kN}} = \mathcal{N}(\epsilon, v, 1). \quad (42)$$

Si recordem que l'entropia és (excepte constants):

$$S(E, V, N) = \frac{E}{T} + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N, \quad (43)$$

obtenim:

$$\langle n \rangle = e^{-\frac{E}{kNT} - \frac{pV}{kNT} + \frac{\mu N}{kNT}}. \quad (44)$$

Per a un gas ideal:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= e^{-3/2 - 1 + \frac{\mu}{kT}} \\ &= \frac{3Nh^3}{4\pi V(2mE/N)^{3/2}} e^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1. \end{aligned} \quad (45)$$

O sigui que el mètode emprat ens diu que estem considerant gasos ideals de densitats baixes i/o energies altes,

la condició que altrament es dedueix a partir de la longitud d'ona tèrmica de De Broglie amb consideracions quàntiques. Aquí hem arribat al mateix resultat però raonant només a partir de l'extensivitat de l'entropia.

### Homogeneïtat vs. indistingibilitat

Tornem encara un instant a les justificacions habituals del factor  $N!$  en el denominador del nombre de microestats  $\mathcal{N}$  en l'expressió (6). S'acostuma a dir que es tracta d'una forma aproximada de restar permutacions que s'han comptat de més. Ara bé, si totes les partícules estiguessin en estats diferents, la correcció seria, efectivament, exacta, perquè  $N!$  són les permutacions que podem fer amb  $N$  partícules. Però, si considerem els microestats on hi ha dues partícules d'entre les  $N$  en el mateix estat, no hem de dividir per  $N!$  sinó per:

$$\frac{N!}{2}. \quad (46)$$

I en els que n'hi ha tres, per:

$$\frac{N!}{6}. \quad (47)$$

En els microestats on totes les partícules estan en el mateix estat (microestat que també hem de considerar) no cal corregir res perquè només hi ha una possibilitat.

Aprofitant el resultat (45), s'argumenta que podem considerar que la correcció  $N!$  és prou bona donades les característiques del sistema, ja que és molt poc probable que hi hagi dues partícules (o més) en el mateix estat.

Però d'aquesta manera s'amaga un error amb un altre. No es té en compte que el sistema ha de ser macroscòpicament homogeni, i després es corregeix l'expressió obtinguda justificant-la de manera barroera. Del primer error en surt un  $\mathcal{N}(E, V, N)$   $N!$  cops més gran que el comptatge correcte. Per què?

Resulta temptador interpretar la  $N$  factorial de més com l'excés de microestats que corresponen a casos macroscòpicament no homogenis, casos en què hi ha dues o més partícules a la mateixa caixa (o, també, quan no n'hi ha cap). En altres paraules, podem preguntar-nos: quants estats *no homogenis* hem de restar a l'expressió (6)?

Si hi ha  $N$  caixetes i  $N$  partícules, el nombre total de possibilitats de col·locar-les és:

$$N^N. \quad (48)$$

En canvi, si només posem una partícula a cada caixa, les possibilitats són:

$$N! \quad (49)$$

Segons això, estarem comptant:

$$N^N - N! \quad (50)$$

microestats de més (dels  $N^N$  totals n'hi ha  $N!$  d'homogenis i  $N^N - N!$  de no homogenis). Per a enes grans podem recórrer a l'aproximació de Stirling, que porta a:

$$\begin{aligned} N^N - N! &\approx N^N - \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N} \\ &= N^N (1 - \sqrt{2\pi N} e^{-N}). \end{aligned} \quad (51)$$

Així que per a enes grans  $N!$  es fa negligible respecte a  $N^N$ , i la diferència (50) tendeix a (48). Podem interpretar aquest resultat com que, a la pràctica, hem d'eliminar, en el comptatge de microestats, la part corresponent a les coordenades de posició, o sigui,  $N^N$ . Segons això, en la solució obtinguda per a  $C(N)$ , (32), ens hauríem de quedar amb  $a = 0$  en lloc de  $a = -1$ .

Però aleshores, quin significat té la constant (40)? Doncs no és més que un factor relacionat amb la geometria del problema. En l'expressió (6) havíem calculat el volum d'una hiperesfera de dimensió  $3N$ , i amb el mètode de les caixetes hem calculat el volum d'una esfera de dimensió 3 i l'hem elevat a  $N$ . L'excés de microestats (el quocient entre aquests hipervolums) és precisament:

$$e^{aN}, \quad (52)$$

on la constant  $a$  pren el valor (40). No costa gaire veure que, en efecte, en considerar la hiperesfera  $3N$ -dimensional estem considerant microestats del sistema que no considerem si procedim de l'altra manera.

En definitiva, ara podem trobar una interpretació dels termes de què consta la  $C(N)$  de (25):

$$\mathcal{N}(E, V, N) = \frac{*\mathcal{N}(E, V, N)}{e^{C(N)}} = \frac{*\mathcal{N}(E, V, N)}{N^N \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{N}{2}} e^{\frac{3N}{2}}}. \quad (53)$$

El factor  $N^N$  descompta els microestats no homogenis (coordenades de posició). La resta dels factors del denominador descompten les porcions de l'espai fàsic que havíem comptat de més en fer el càlcul amb la hiperesfera (coordenades de moment). Aquests darrers són — insistim — físicament irrelevants.

En resum, el que sovint s'anomena *paradoxa de Gibbs* ni és paradoxa, ni és de Gibbs, ni requereix una  $N!$

## 6 Comentaris finals

Hem mostrat que una aplicació del principi de Boltzmann consistent en l'extensivitat de l'entropia proporciona un resultat correcte per a l'entropia d'un gas ideal. Hem raonat, a més, per què cal suposar que les partícules són distingibles. Amb tot això, hem fet palès que el que s'acostuma a atribuir a efectes quàntics en realitat no és més que la conseqüència de desatendre els principis de la termodinàmica i les propietats de l'entropia.

Val a dir que, si bé creiem que és la primera vegada que — sorprenentment — es presenta aquest resultat, en rastrear l'extensíssima literatura existent hem trobat alguns antecedents. O. Sackur, el 1912, en un dels articles

on deduí l'expressió (8), va calcular la funció de partició de  $N$  partícules a partir de la d'una partícula confinada en un volum  $V/N$  [6]. No obstant això, Sackur no pretenia preservar l'homogeneïtat del sistema, sinó confinar les partícules a un espai on no xoquessin i poder suposar-los-hi, així, una velocitat constant. En qualsevol cas, Sackur va obtenir el resultat correcte sense afegir el factorial de  $N$  a mà.

Més recentment, E. T. Jaynes —que defuig tota relació de la  $N!$  amb la indistingibilitat quàntica— va proposar un procediment per calcular l'entropia d'un gas ideal molt semblant al nostre primer mètode, inspirant-se en una observació de W. Pauli referent a l'extensivitat de l'entropia [7].

Consti que Jaynes no considera que l'extensivitat sigui una propietat intrínseca de l'entropia. No ens detindrem a discutir aquest punt, ho farem en altres treballs. Valgui com a avançament el següent. És sabuda (o, millor dit, hauria de ser-ho) la dificultat —per no dir impossibilitat— de definir de manera purament mecànica tant la temperatura com la seva variable conjugada, l'entropia. Si privem la segona d'extensivitat, privem la primera d'intensivitat. Si ho féssim, el problema ja no seria com definir mecànicament la temperatura, sinó com fer-ho termodinàmicament. O —ras i curt, i si és que té algun sentit— ja no sabríem ni què és el que caldria definir.

## Bibliografia

- [1] HUANG, K., *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons (New York, 1963).
- [2] PATHRIA, R.K., *Statistical Mechanics*, Butterworth-Heinemann Ltd. (Oxford, 1995).
- [3] REIF, F., *Fundamentos de física estadística y térmica*, Ediciones del Castillo (Madrid, 1968).
- [4] WIEDEBURG, O., Das Gibbs'sche Paradoxon, *Annalen der Physik*, **289/12**, 684-697 (1894).
- [5] GIBBS, J.W., *On the equilibrium of heterogeneous substances. A: The Scientific papers of J. Willard Gibbs, vol. 1*, Ox Bow Press (Woodbridge, 1993), pp. 55-349.
- [6] SACKUR, O., Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums, *Annalen der Physik*, **40**, 67-86 (1912).
- [7] JAYNES, E.T., *The Gibbs Paradox. A: Maximum Entropy and Bayesian Methods*. Smith, C. R.; Erickson, G. J.; Neudorfer, P. O., (Eds.), Kluwer Academic (Dordrecht, 1992), pàgs. 1-22.