CLAUDIO CIGOGNETTI (*)

Il teorema di Nernst e le costanti chimiche

1. Introduzione

Tra il 1906 e il 1912 il teorema di Nernst (1) non è né un unico enunciato, né una serie di enunciati equivalenti. Sotto questa nomenclatura vengono poste tesi diverse, talvolta indipendenti. Dalla prima formulazione del 1906, legata alle funzioni termodinamiche lavoro massimo A e calore di reazione Q, $\lim \frac{dA}{Td} = \lim \frac{dQ}{dT}$ per $T \to 0$ (2), valida per trasformazioni tra liquidi è solidi all'enunciato di Planck — (« L'entropia di un materiale condensato, chimicamente omogeneo, è nulla allo zero della temperatura assoluta » (3) —, fino alla tesi di Nernst del 1912 sull'impossibilità di raggiungere lo zero assoluto (4) si assiste a un continuo evolversi e modificarsi degli enunciati e soprattutto dei corollari che seguono la nuova teoria. È così difficile riuscire a tracciare la storia del teorema in tale periodo e del resto il mio obiettivo si limita ad evidenziare un aspetto molto parziale del problema, quello relativo alle « costanti chimiche ».

(*) C. Cigognetti, Gruppo Nazionale di Storia della Fisica del C.N.R., Unità di Roma, Domus Galileana, Pisa.

(1) W. Nernst spesso preferiva nelle prime esposizioni della sua teoria (W. Nernst « Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen », *Kgl. d. Wiss. Gott.*, Heft I, 1906; « Über die Beziehungen zwischen Warmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen », *Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. Berlin*, 1906; *Experimental and Theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry*, Constable, London 1907) parlare di ipotesi. Ma nella prefazione alle sue conferenze dell'autunno 1906 alla Yale University scriveva: « I have carried out in recent years, with the aid of my student, on chemical equilibria at high temperatures. The study of the results thus far obtained in this field makes it appear probable that there prevails here more conformity to expect. To explain these regularities I have developed a new theorem which seems to reveal new truths concerning the relation between chemical energy and heat » (*Experimental...*, *cit.*, VI).

(2) La funzione A è la variazione di energia libera dovuta alla trasformazione o, equivalentemente, il lavoro reversibile. Nei testi odierni i segni delle due grandezze sono opposti per la convenzione scelta sul segno da attribuire al lavoro, in quelli di Nernst erano uguali.

(3) Il primo intervento pubblico di Planck, a mia conoscenza, sul nuovo teorema è dell'ottobre 1910. La rivista *Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. Berlin* (*40*, 1910, 865) ne riporta un brevissimo resoconto. Sullo stesso argomento si rimanda anche alla conferenza di Planck del 16 dicembre 1911 tenuta davanti alla Società chimica di Berlino (« Deux récents théories thermodynamiques – Théorème di Nernst et hypothèse des quanta », *Leçons de thermodynamique*, Hermann, Paris 1913, 289-308; la versione tedesca compare nel 1912 sulla *Physikalische Zeitschrift*, *13*, 165-175) e alla prefazione del novembre 1912 della seconda edizione della teoria del calore raggiante (*The Theory of Heat Radiation*, Blakiston, Phyladelphia 1914).

(4) Al II Congresso Solvay, svoltosi nell'autunno 1913, Nernst, Lorentz ed Einstein, approfittando del dibattito sulla relazione di Grüneisen, discussero del nuovo teorema del calore. Nernst in particolare presentò la nuova formulazione. Per ulteriori dettagli si vedano le pagine 290-301 de *La structure de la matière*, Gautier Villars, Paris 1921.

Inizialmente per Nernst questo argomento rappresenta il risultato più importante della teoria che vuole proporre e il banco di prova principale per saggiare le capacità del suo teorema, mentre a partire dal 1909 acquistano maggior peso gli studi dei calori specifici alle basse temperature. Il calcolo delle « costanti chimiche » rimane comunque una delle principali linee di ricerca seguite dal gruppo di chimici legati al direttore dell'Istituto chimico-fisico dell'Università di Berlino (5).

Quello che a me interessa discutere in questa sede è come la relazione che Nernst ottiene nel 1906 applicando il nuovo teorema, e che determina la ricerca delle costanti chimiche, sia ottenibile con l'ausilio dei soli due principi della termodinamica. Proponendo al tempo stesso delle ragioni capaci di chiarire perché gli autori contemporanei a Nernst trascurino, nella loro stragrande maggioranza, una simile possibilità.

2. Il nuovo principio

Secondo Nernst i due principi della termodinamica potevano essere riassunti nell'equazione di Gibbs-Helmholtz (6):

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{A}{T}\right) = -\frac{Q}{T^2}$$

dove A rappresentava il lavoro reversibile che il sistema poteva compiere e Q il calore di reazione.

Conoscendo Q come funzione della temperatura assoluta l'integrazione di A è immediata, ma presenta un'arbitraria costante di integrazione. La determinazione di A, attraverso misure calorimetriche, avrebbe accresciuto la capacità di controllo negli esperimenti relativi alle reazioni che impegnava, per le importanti conseguenze industriali, molti dei chimici tedeschi. Alla fine del 1905 (7), Nernst proponeva un modo per risolvere tale problema imponendo un ulteriore legame tra A e Q nel caso di solidi e liquidi e ipotizzando di poter sviluppare

(5) Tale ricerca non portò a risultati soddisfacenti, tanto che oggi difficilmente i libri di termodinamica contengono il termine « costante chimica ». Alcuni autori definirono gli sforzi di Nernst per la quadratura dei calcoli basati su queste costanti « a regrettable episode in the history of chemistry » (G. N. Lewis, M. Randall, *Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances*, Mc. Graw Hill, New York, London, 1923, 454).

(6) L'equazione di Gibbs-Helmholtz veniva scritta da Nernst nella forma $A-Q=T\frac{dA}{dT}$. Secondo le sue parole « this equation contains in a general manner all that the laws of thermodynamics can teach concerning chemical processes. » (*Experimental and Theoretical...*, *cit.*, 3-4). Come si vede dall'espressione equivalente: $\frac{d}{dT}\left(\frac{A}{T}\right) = -\frac{Q}{T^2}$, supponendo di conoscere una soluzione $A=f(T)$, anche $A=f(T)+aT$ (con a costante arbitraria) rappresenta un'altra soluzione possibile.

(7) Nernst si trasferì nel 1905 da Göttingen a Berlino dove era diventato professore e direttore dell'Istituto chimico fisico dell'Università. Le prime indicazioni dei nuovi risultati venivano pubblicati all'inizio del 1906.

pare queste grandezze termodinamiche in serie di potenze della temperatura assoluta nell'intorno $T = 0$. La nuova condizione:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dQ}{dT} \text{ per } T = 0,$$

unita agli sviluppi in serie, implicava che la costante di integrazione del lavoro massimo, per reazioni che si svolgevano tra sostanze condensate, fosse uguale a zero (8).

3. L'applicazione agli equilibri chimici tra gas

La nuova ipotesi, limitata ai solidi e liquidi, non poteva dare direttamente indicazioni sulle reazioni tra gas. Nonostante ciò Nernst tramite un espediente concettuale (9) riusciva a trovare un legame tra l'equazione propria delle reazioni tra gas: $\log K = f(T) + J$ (K dipende dalle concentrazioni e dai coefficienti stechiometrici, $f(T)$ è una funzione della temperatura, J la costante di integrazione dei gas) e quella di equilibrio di una transizione di fase tra vapore e sostanza condensata: $\log P = g(T) + C$. Precisamente che J poteva essere facilmente calcolata a partire dalle costanti C caratteristiche di ogni sostanza che chiamava « costanti chimiche » (10).

Se la proposta di Nernst si fosse limitata alla constatazione della possibilità di suddividere il problema « grande » (calcolo di J) in molti altri problemi « piccoli » (calcolo delle singole costanti chimiche), essa non avrebbe certo rappresentato un passo avanti nello studio degli equilibri chimici tra gas. Infatti, se la difficoltà della misura di J derivava dalla mancanza di dati precisi relativi alla dipendenza del calore di reazione dalla temperatura, così anche le misure delle « costanti chimiche » presentavano difficoltà analoghe. Ciò era sicuramente chiaro a Nernst che pose accanto al suo risultato generale una serie di formule approssimate per il calcolo delle costanti chimiche, sottolineando in modo particolare l'uso di un'equazione di interpolazione per le pressioni di vapore delle sostanze monoatomiche (11).

---

(8) Al riguardo si può vedere W. Nernst, *Experimental and Theoretical...*, *cit.*, 46–49.

(9) Nelle prime esposizioni l'espediente non veniva sottolineato da Nernst, per una descrizione si rimanda a W. Nernst, *The New Heat Theorem*, New York, Dover 1969, 125–126.

(10) K è legato alla funzione A (Zemansky, *Calore e Termodinamica*, Zanichelli, Bologna 1970, 536), J alla costante del lavoro massimo. In altre parole solo nel caso di reazioni coinvolgenti dei gas la costante di integrazione di A è diversa da zero e dipendente da proprietà intrinseche delle sostanze partecipanti alla reazione.

(11) Nernst ricavava nel 1906 dall'esame di numerose curve di pressione di vapore l'equazione per elementi monoatomici: $\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3,5}{R} \ln T - \frac{\alpha}{R} T + i + \ln R$, con λ_0 calore latente allo zero assoluto, il coefficiente 3,5 limite per $T \to 0$ della differenza tra il valore del calore atomico (calore specifico × peso atomico) di un elemento nello stato gassoso e quello dello stesso elemento nello stato condensato, la costante i è legata a C tramite l'espressione: $C = \frac{i + 2,3}{R}$ (ln 10 = 2,3). L'equazione per le pressioni di vapore non era l'unico strumento ideato da Nernst per il calcolo delle costanti chimiche. Al proposito si veda W. Nernst, *Experimental and Theoretical...*, *cit.*, 68–76.

Per lungo tempo Nernst portò a prova del suo teorema il legame tra J e C e paradossalmente questo legame nel caso di reazioni tra gas perfetti può essere dimostrato, se log p viene uguagliato all'espressione ricavabile dall'equazione di stato del gas perfetto, utilizzando i soli due principi della termodinamica (12).

4. Le ragioni di uno strano disinteresse

Nel 1911 Otto Sackur, uno dei ricercatori maggiormente impegnati sul problema dell'entropia assoluta del gas perfetto monoatomico, in « Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf Chemische Probleme », scriveva:

> La scomposizione delle costanti di integrazione in una somma di costanti di elementi è stata particolarmente messa in risalto da Nernst nella presentazione del suo teorema del calore; essa segue, come si riconosce dalla precedente derivazione o dalla dimostrazione assolutamente analoga già usata da Planck e più tardi da Haber [...] già dai due principi della termodinamica. I due autori per ultimo citati non hanno dato alcun valore a questa scomposizione perché era per loro impossibile determinare i fattori della somma singolarmente. Solo Nernst ha mostrato la via attraverso l'esposizione del suo teorema per la quale si può arrivare a un calcolo numerico di queste costanti degli elementi dalle misure delle pressioni di vapore su elementi puri [...] (13).

Le parole di Sackur, uno dei rari esempi di discussione del tema in questione, presentano il problema delle « costanti chimiche » secondo un'ottica che già vede nell'equazione di Planck dell'entropia assoluta, la formulazione più semplice e potente del teorema di Nernst.

Sackur era consapevole che il legame tra costanti chimiche e costante di integrazione J per i gas perfetti fosse una conseguenza dei due principi termodinamici, ma, allo stesso tempo, capiva che senza alcuna condizione sui calori specifici dei solidi alle basse temperature (14) era pressoché impossibile il calcolo delle costanti chimiche.

Il teorema di Nernst, nella forma planckiana, d'altra parte, imponeva il valore zero ai calori specifici allo zero assoluto e risolveva teoricamente uno dei problemi relativo al calcolo delle costanti chimiche (15). In altre parole, se anche il legame tra J e C non aveva necessità, per essere ricavato, di un nuovo

---

(12) Una derivazione moderna è contenuta nel paragrafo « Le equazioni di Nernst », Zemansky, *Calore e Termodinamica*, *cit.*, 539-540.

(13) O. Sackur, *Ann. d. Phys.*, *36*, 1911, ricevuto il 6 ottobre, 958-980: 965-966.

(14) Nernst per arrivare all'equazione delle pressioni di vapore delle sostanze monoatomiche aveva ipotizzato valori comuni per i calori atomici di tutti gli elementi allo zero assoluto. W. Nernst, *Experimental and Theoretical...*, *cit.*, 61-64.

(15) Per un calcolo moderno dell'equazione delle pressioni di vapore si rimanda a Zemansky, *Calore e termodinamica*, *cit.*, 321-326.

principio termodinamico, la definizione del valore di C per un particolare elemento implicava il « teorema » nella sua veste più generale.

Certamente questa fu una delle ragioni che contribuì al silenzio o al disinteresse che la comunità scientifica calò sulla derivazione. Ma si possono trovare anche altre cause per tale atteggiamento. Il teorema di Nernst nel periodo 1906-1908 non suscitò un dibattito estremamente ampio, ad eccezione dei componenti l'Istituto chimico-fisico dell'Università di Berlino, i chimici tedeschi non sembrarono in questa fase iniziale orientare le proprie ricerche secondo le nuove proposte (16).

Inoltre, in questo periodo il teorema fu per alcuni versi posto sullo stesso piano dell'arbitraria formula di interpolazione delle curve di pressione di vapore delle sostanze monoatomiche (17). Questa formula diventò uno degli strumenti più utilizzati dagli allievi e collaboratori di Nernst e anche altri chimici si interessarono lentamente alla parte della nuova teoria che implicava approssimazioni e semplificazioni, ma che rappresentava il nucleo operativo della stessa. Così spesso non vi era la necessità di esaminare criticamente le derivazioni teoriche di Nernst; del resto anche chi tra loro si poneva in una posizione critica al più accusava Nernst che la sua proposta riconduceva i caratteri chimici di una sostanza (tipicamente direzionali) a quantità puramente fisiche quali l'energia e il calore di formazione (18), non riuscendo più a cogliere la specificità delle forze chimiche. I fisici invece accettarono il teorema di Nernst quando ormai esso era collegato ai calori specifici, alla teoria dei quanti e alla teoria statistica, senza curarsi troppo delle applicazioni chimiche.

Naturalmente, al di là di questa rozza schematizzazione tra chimici e fisici, non mancavano « termodinamici », giovani chimico-fisici che si muovevano su un terreno di confine. Alcuni di loro, come Ornstein (19), non notarono la possibilità di arrivare al legame tra J e C con i due principi anche per le indubbie difficoltà formali che si avevano in un panorama teorico estremamente confuso quale era quello della chimico-fisica dei primi del Novecento; altri come Planck, consapevole di questa possibilità, non ritennero rilevante sollevare tale questione, forse perché il teorema di Nernst diventava con le opportune modifiche uno dei tasselli fondamentali della loro visione teorica generale (20).

---

(16) Alcuni autori esterni all'Istituto chimico-fisico di Berlino che intervennero tra il 1907 ed il 1908 sulla nuova teoria furono: O. Sackur, Trautz, F. Juttner.

(17) La formula è quella della nota II in questa stessa pagina.

(18) P. Kohnstamm, L. Ornstein, « Nernst's theorem of heat and chemical fact », *Proc. Amsterdam Ac. Sci.*, *14*, 1911, 802-818.

(19) Leonard Salomon Ornstein si era laureato a Leida con Lorentz nel 1908 con una tesi sulla meccanica statistica di Gibbs. Nel 1909 iniziava a lavorare come lettore di fisica teorica all'Università di Groningen, qui insieme a Kohnstamm scriveva due articoli critici verso il teorema di Nernst in cui, tra l'altro, contestava la validità del legame tra J e le costanti chimiche.

(20) Notevole al riguardo è la conferenza di Planck ai chimici di Berlino. In essa il teorema, nella forma planckiana, veniva collegato all'assioma microscopico delle regioni elementari di probabilità aventi dimensioni determinate.

Proprio lo sforzo di Planck di chiarire le basi concettuali della nuova fisica e la sua proposta di definire l'entropia assoluta tramite la funzione:

$$S(T) = \int_0^T \frac{c}{T} dT,$$

portarono intorno al 1913 il teorema a un punto di non ritorno e a un enunciato che non aveva la necessità di annoverare « la scomposizione delle costanti » tra i suoi risultati principali. A insistere sulla derivazione originale del legame tra J e C rimase essenzialmente Nernst e non so spiegare ciò se non attribuendo questa testardaggine a una sorta di salvaguardia della continuità della storia del suo teorema e all'avanzamento del programma di ricerca legato alle costanti chimiche. La mancata soluzione del compito di riuscire a valutare numericamente le costanti chimiche degli elementi puri, mise definitivamente in ombra il problema della derivazione originale del legame tra J e C. Problema che se direttamente non aveva portato a risultati apprezzabili, indirettamente aveva contribuito non poco allo sviluppo della fisica dei calori specifici e alla teoria dell'entropia assoluta di un gas perfetto monoatomico.

Bibliografia

O. M. Corbino, « La teoria dei quanti e le sue applicazioni all'ottica ed alla termodinamica », *Nuovo Cimento*, *3*, 1912, 368–387.

F. Haber, *Thermodynamik technisch. Gasreaktionen*, München 1905, questo libro viene tradotto nel 1907 in inglese.

P. Kohnstamm, L. Ornstein, « Nernst's theorem and chemical facts », *Nederlandse Akademie van Wetenschappen. Proceedings of the section of Sciences Amsterdam*, *14*, 1911, 802–818.

G. N. Lewis, M. Randall, *Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances*, Mc Graw-Hill, New York, London 1923.

W. Nernst, *Theoretical Chemistry from the Standpoint of Avogadro's Rule and Thermodynamics*, Macmillan, London 1904, traduzione della quarta edizione tedesca (1903) a cura di R. A. Lehfeldt; *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, F. Enke, Stuttgart 1907, *Traité de chimie générale*, 2 voll., Hermann, Paris, 1911 (vol. I) 1912 (vol. II), traduzione della quarta edizione a cura di A. Corvisy; *Experimental and Theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry*, Constable, London 1907, il libro è composto dalle conferenze tenute da Nernst al Yale College di New Haven, sotto il patrocinio della fondazione Silliman; « Sur la détermination de l'affinité chimique a partir des données thermiques », *J. de Chim. Phys.*, *8*, 1910, 228–267; « Sur les chaleurs spécifiques aux basses températures et le développment de la thermodynamique », *Journal de Physique theorique et appliquée*, *9*, 1910, 721–749.

W. Nernst, « Sur quelques nouveaux problèmes de la théorie de la chaleur », *Scientia*, *10*, 1911, 278–306; « On the Inconsistency of My Heat Theorem and Van der Waals Equation at Very Low Temperatures », *Proceedings Amsterdam Ac. Sci.*, *14*, 1911, 201–204; « Application de la théorie des quanta a divers problèmes physico-chimiques », in *La théorie du rayonnement et les quanta*, Gauthier-Villars, Paris 1912, Resoconti del I° Congresso Solvay, 254–290; *The New Heat Theorem*, Dover, New York 1969, traduzione della II edizione (1924) di *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Warmesatzes*, Knapp, Halle.

M. Planck, *Thermodynamik*, Veit 1897; « Über den Inhalt und die Bedeutung des Nernst' schen Warmetheorems fur die reine Thermodynamik », *Sitzungsberichte der Koniglich Preussischen Akademie der Wissenschaften, Berlin*,

40, 1910, 865; « La loi du rayonnement noir et l'hypothese des quantités élementaires d'action », in *La théorie du rayonnement...*, *cit.*, 93–131; « Deux récentes théories thermodynamiques », in M. Planck, *Leçons de thermodynamique*, Hermann, Paris 1913, 289–310; *The Theory of Heat Radiation*, Blakiston, Phyladelphia 1914, traduzione a cura di M. Masius della seconda edizione (1913) tedesca.

L. Rolla, *I quanti di energia ed il principio di Nernst*, Stabilimento topografico Toscano, Pisa 1914.

O. Sackur, « Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf Chemische Probleme », *Ann. d. Phys.*, *36*, 1910, 958–980; *L'affinità chimica e la sua misura*, Vallardi, Milano, 1928, traduzione di G. Poma e A. Feldmann della versione tedesca del 1908; *A Text Book of Thermochemistry and Thermodynamics*, Macmillan, London 1917, traduzione di G. E. Gibson del libro di O. Sackur, *Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik*, 1912.