ANTONINO DRAGO (*)

La riqualificazione della termodinamica a partire dalla teoria chimica (**)

The qualification of thermodynamics by chemical theory.

Summary - Chemistry is commonly considered a "non-mature" theory because it makes use of a naive mathematics and moreover because quantum mechanics would reduce it to be a particular case of its theory. In previous works I supported the opposite thesis because chemistry started a new relationship between science and mathematics in order to confine the latter one to be strictly constructive; and moreover because chemistry offered a new way for organizing a theory — no more by means of principles-axioms — but by stating a crucial problem. One may list several historical cases in which chemical theory addressed scientific research both in physics and mathematics. In particular it is examined a very relevant case, the third law of thermodynamics.

Although today such a law is included in physics, it has been discovered by a chemical-minded physicist, Nernst, by means of chemical experiences. Then, physicists were not able to agree on its meaning; there exist a lot of versions of it, till to the negation of its validity. Really, its content — the limit-point (S = O) does not belong to the series approaching it — can be captured neither by classical rigorous mathematics nor by non-standard analysis. Instead it is captured by constructive mathematics only, which rejects actual infinity, as classical theoretical chemistry does.

As a consequence, the very meaning of the third law is the choice of the kind of mathematics. As a methodological principle it ought be placed as the first one. When one re-orders thermodynamics in such a way, many interesting changes result. In particular the definition of reversible process is derived without any ambiguity, and moreover the theory approaches to the original formulation of S. Carnot.

1. *La storia della chimica riassunta con le due opzioni fondamentali.*

Usualmente si considera la chimica una teoria «non matura», perché la sua matematica è semplice e perché la meccanica quantistica l'avrebbe inglobata come caso particolare. In precedenti comunicazioni [1] ho sostenuto la tesi opposta, in quanto la chimica ha proposto un nuovo rapporto con la matematica, tale da

(*) Gruppo di Storia della Fisica, Dipartimento di Scienze Fisiche, Università di Napoli.

(**) Relazione presentata al IV Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Venezia, 7-9 novembre 1991).

[1] A. Drago, *Aspetti del rapporto chimica-matematica*, in P. Antoniotti e L. Cerruti (eds.): *Atti*

mantenersi strettamente operativa; inoltre ha proposto una nuova maniera di organizzare una teoria, non per principi ma mediante un problema cruciale.

Questa caratterizzazione della chimica è molto significativa anche per illustrare la sua evoluzione storica. Infatti possiamo registrare la data dell'introduzione nella teoria chimica delle varie scelte fondamentali, avvenuta ogni volta per mezzo di una particolare nuova teoria. Otteniamo così la tabella seguente:

Evoluzione delle scelte fondamentali nella chimica (storia effettiva della chimica)

	Newton 1687	Lavoisier 1789	chimica fisica 1878	chimica quantistica 1925
Scelte fondamentali	IA OA	 IP OP	IA ? OA IP ? OP	IA OA
Teoria surrogatoria	Meccanica	—	Termodinamica	Meccanica Quantistica
Concetti surrogatori	Forza Atomo	Principi Elementi	Entropia Energia	Ampiezza di probabilità

Legenda: IA = infinito in atto; IP = infinito potenziale; OA = organizzazione aristotelica; OP = organizzazione problematica; ? = incertezza.

La tabella manifesta visivamente che la chimica è iniziata, con Newton, non solo secondo idee errate (forza gravitazionale come causa della affinità chimica), ma anche secondo scelte fondamentali completamente opposte a quelle della effettiva nascita, avvenuta con Lavoisier, Dalton e Proust; scelte che sono state mantenute, lungo un secolo, fino al completamento di tutto il suo quadro teorico, mediante la tabella di Mendelejeff. Si noti che il contrasto deve essere pensato in tutta la sua durezza, per essere le due scelte newtoniane un modello di teoria scientifica (MTS) dominante (cioè un paradigma), al punto da aver monopolizzato tutta la teoria scientifica del tempo (in quanto includeva ogni altra teoria come suo caso particolare).

Il periodo 1789-1878 ha rappresentato anche il periodo di massimo distacco tra fisica e chimica. Alla sua fine la chimica si è trovata ricollegata alla fisica (oltre che per concetti, tecniche e problemi comuni) attraverso quella teoria fisica, la termodinamica, le cui scelte fondamentali originarie (IP e OP) erano consone a quelle della chimica; mentre quelle della sua versione finale (IP e OA) sono

I Conv. Naz. Storia Chimica, Torino, 1985, 209-210; A. Drago, *La chimica classica come esempio di teoria organizzata su un problema centrale*, in F. Calascibetta e E. Torracca (eds.): *Atti II Congr. Naz. Storia e Fond. della Chimica*, Acc. Naz. Sci., XL, V, 12, Roma, 1987, 315-326.

comunque diverse da quelle newtoniane. Tutto il periodo dunque rappresenta un grande contrasto culturale con la teoria fisica dominante.

In un mio precedente lavoro[2] ho notato la intrinseca ambiguità della successiva chimica-fisica, non solo nella sua definizione e campo di ricerca, ma anche nelle sue scelte fondamentali (ad es. le sue equazioni differenziali, interpretabili come appartenenti sia alla matematica costruttiva (IP) che alla matematica «rigorosa» (IA)). Dopo alcune decadi, la meccanica quantistica ha preteso di aver incluso tutta la chimica nel suo schema teorico; con ciò è sembrato finito del tutto il periodo di indipendenza (o alternativa) della chimica dalla fisica dominante.

Se questa è stata la storia effettiva, la coscienza soggettiva dei chimici è evoluta secondo i contenuti delle due righe in basso. Ambedue registrano ciò che i chimici hanno riconosciuto come fondamenti della chimica; ignorando le scelte fondamentali, essi le hanno surrogate o pensando una teoria come basilare, o pensando un concetto come fondamentale per tutta la teoria chimica.

Si nota che per un ampio periodo (1789-1878) i chimici hanno fatto a meno di porre una teoria a fondamento della loro scienza. Forse questo è un segno di primordialità regressiva, rispetto al precedente periodo di sudditanza dalla meccanica newtoniana; ma sicuramente è anche un segno di autonomia e di indipendenza culturale; si ricordi ad es. che per Lavoisier era fondamentale non tanto una teoria scientifica ma una «lingua ben fatta», secondo l'insegnamento di Condillac.[3]

L'ultima riga indica come i chimici hanno pensato i fondamenti della loro scienza riducendoli ad un solo concetto basilare. Si noti la grande differenza tra i concetti che si sono succeduti: dalla forza-causa newtoniana di natura metafisica, agli indivisibili della materia bruta, alla difficile conquista del concetto di molecola che doveva essere distinto da quello di atomo, al concetto di energia (Ostwald) totalmente immateriale e staccato da una concezione atomica (mentre in realtà il concetto base era più propriamente quello dell'entropia; un concetto poco considerato dai fisici). Per finire poi, senza nessuna continuità, nel concetto di ampiezza di probabilità, totalmente estraneo alla esperienza chimica. Qui si nota la grande sofferenza intellettuale dei chimici che hanno attraversato questi cambiamenti drastici, come pure la trasfigurazione che ha subito la intuizione chimica.

2. *La rivendicazione del ruolo culturale della chimica rispetto alla fisica.*

Purtroppo la disciplina della storia della chimica si è sviluppata soprattutto alla fine del secolo scorso (Ostwald) e nel nostro secolo, cioè quando già l'autonomia della chimica era stata largamente perduta. Nulla di strano allora che il senno di poi abbia oscurato le novità fondamentali della chimica classica, novità che erano diverse da quelle della teoria fisica in generale.

[2] A. Drago, *Le scelte fondamentali della chimica-fisica*, in F. Abbri, F. Crispini (eds.): *Atti III Conv. Naz. Storia Fondamenti Chimica*, Brenner, Cosenza, 1991, 291-298.

[3] Le opere di Lavoisier lo dichiarano più volte. Sul legame Condillac-Lavoisier si veda W.R. Albury, *The Order of Ideas*, in J.A. Schuster and R.R. Yeo (eds.), *The Politics and Rethoric of Scientific Method*, Reidel, 1986, 203-225.

Credo, assieme a vari altri, che sia giunto il tempo di rivendicare una specificità della chimica nella storia della scienza: fino al punto di ribaltare il rapporto di subordinazione culturale che gli storici le assegnano rispetto alla fisica. Un programma di questo genere non è affatto nuovo in chimica. Anzi fu proprio il programma con cui nacque la chimica di Lavoisier.

A pochi è noto che la «rivoluzione scientifica» (sic) realizzata da Lavoisier era stata preannunciata da decenni e attraverso un'opera che ha avuto così tanta influenza culturale da essere una concausa principale della rivoluzione politica francese. Venel ha scritto delle pagine che, pur antiche di due secoli e mezzo, meritano di essere ripetute, perché sono attuali ancor oggi.

> «[...] I chimici, tra altre false apparenze, sono ritenuti semplici manovali, o tutt'al più sperimentatori; e [...] non si suppone neppure che esista o possa esistere una chimica veramente filosofica, una chimica ragionata, profonda, trascendente; [...] essi non sono curiosi dell'infinito né dei romanzi fisici [mentre invece la chimica] penetra fino nell'intimo di certi corpi, dei quali la fisica conosce appena la superficie e la forma estrinseca [...] Nella maggior parte delle questioni designate dalle parola «risale fino alle origini prime», la fisica non ha fatto altro, finora, che confondere nozioni astratte con verità di fatto, e di conseguenza ha frainteso la natura [...]. I chimici ribelli oseranno anche pretendere che la chimica ha in se stessa di che rispondere, in modo assai più soddisfacente, a tutti i quesiti di questo genere, benché si debba riconoscere che non l'ha fatto in maniera abbastanza chiara, e che ha rinunziato ad esibire tutti i suoi vantaggi [...]. È chiaro che la rivoluzione capace di porre la chimica al posto che le compete, che la ponesse almeno a fianco della fisica matematica; che tale rivoluzione, dico, non può essere opera che di un chimico capace, entusiasta, ardito, [...] nuovo Paracelso [che] si faccia coraggiosamente innanzi a dire che "tutti gli errori che hanno sfigurato la fisica sono scaturiti da un'unica fonte, cioè dal fatto che gl'ignari di chimica si sono vantati di filosofare e di render ragione delle cose naturali, che soltanto la chimica, unico fondamento di tutta la fisica, avrebbe potuto spiegare, ecc."».[4]

3. *La riqualificazione che la chimica ha originato nella scienza*

Si possono indicare molti casi in cui la teoria chimica, nonostante il perdurante dominio culturale della meccanica newtoniana, ha indirizzato la ricerca scientifica, giusto quell'obiettivo del «programma giacobino» di rifondare tutta la scienza sulla chimica, invece che l'analisi.

Non starò a ricordare la biologia, che dalla chimica ha ricevuto la prima fondazione scientifica mediante la chimica organica. E nemmeno la medicina, che con la chimica è diventata una scienza basata su dei processi sperimentali. Troppo grande e troppo chiara è stata l'importanza culturale della chimica in questi casi per riassumerla qui. Anche perché (secondo un diffuso pregiudizio) anche quelle scienze, biologia e medicina, potrebbero essere considerate come poco indicative, perché immature, cioè non ancora matematizzate.

[4] G.F. Venel, *Chemie*, in D. Diderot e J. Le Ronde d'Alembert (eds.): «Encyclopedie Française», *17*, 51-80 (trad. it., Laterza 1968, 290-298).

Allora consideriamo quanto la chimica ha influito su fisica e su matematica, le scienze «mature». Citerò i casi di mia conoscenza, ma credo che ce ne siano altri:

1) Nel 1797 l'italiano Mascheroni concepì una rivoluzione stupefacente nella millenaria geometria euclidea, cioè nella scienza che era l'espressione stessa della Verità. I suoi strumenti base, quelli che sono capaci di ricavare ogni concetto geometrico (mediante il disegno) e ogni teorema (mediante le costruzioni con riga e compasso), in realtà potevano essere scomposti ed isolati (solo compasso, da cui il titolo dell'opera), giusto così come aveva fatto Lavoisier con l'elemento che da millenni si riteneva primordiale, l'acqua. È nella prefazione che Mascheroni dichiarò di aver ricevuto la ispirazione dalla chimica.[5] La novità fu così grande che Mascheroni fu chiamato a Parigi per illustrarla. Da qui iniziò la crisi della geometria euclidea, cioè dalla perdita di aderenza con quella realtà operativa che da millenni era stata considerata il fondamento, anche metafisico, assolutamente certo.[6]

2) Nel 1797 Lazare Carnot pubblicò un libro famosissimo, tradotto in quasi tutte le principali lingue, compreso il russo e l'inglese, la lingua che allora era dei nemici per eccellenza delle rivoluzioni scientifiche.[7] Il problema cruciale di quel tempo era di comprendere gli infinitesimi (numeri diversi da zero ma nello stesso tempo diversi da ogni numero conosciuto) perché erano pensati in maniera metafisica. Carnot ricondusse l'analisi a un calcolo operativo perché concepì gli infinitesimi allo stesso modo con cui i chimici concepivano gli indivisibili della materia: variabili ausiliarie della teoria su cui operare efficacemente.[8] Che il legame sia sostanzioso viene provato dalla volontà di Carnot di fondare l'analisi su una lingua ben fatta, proprio come Lavoisier; il motto all'inizio del suo primo manoscritto lo dichiara apertamente.[9]

3) Lo stesso Lazare Carnot rifondò tutta la geometria con un metodo originale. Esso era basato sulla compilazione di una tavola delle correlazioni tra gli elementi di una figura e quelli di tutte le figure ottenute dalla originale mediante spostamenti infinitesimi.[10] Qui la tavola di Lavoisier appare un chiaro precedente; anche perché in generale il metodo delle tavole è legato alla tradizione chimica.[11]

[5] L. Mascheroni, *Geometria del compasso*, Pavia, 1797.

[6] Seidenberg, *The Ritual Origin of Geometry*, «Arch. Hist. Ex. Sci.», 1 (1962) 488-527.

[7] L. Carnot, *Réflexions sur la métaphysique du calcul infinitésimal*, Duprat, 1797. Per le varie traduzioni ed edizioni v. C.C. Gillispie, *Lazare Carnot Savant*, Princeton U.P., 1971, p. 348.

[8] A. Drago, *Verso la conoscenza dei fondamenti della matematica: l'analisi infinitesimale di Lazare Carnot*, in L. Magnani (ed.): *Conoscenza e matematica*, Marcos y Marcos, Milano, 1991, 427-442, 441, nota 36.

[9] *Ibidem*, nota 35: «Solo colui che sa evitare l'abuso delle parole può giudicare saramente le cose». Si noti in più che nella prima edizione, in nota a pag. 18, Carnot cita proprio il problema della divisibilità della materia in atomi, sia pure per distinguere il suo lavoro da questo tipo di questioni.

[10] L. Carnot, *Géométrie de position*, Duprat 1803. Si vedano anche S. Cicenia e A. Drago, *Conoscenza ponendo un problema: evidenza di una filiazione scientifica di Lobacevskij da L.Carnot*, in L.Magnani: *op. cit.* e L. Boanno e A. Drago, *La rivalutazione del metodo sintetico in L.Carnot* (inviato a Epistemologia).

[11] F. Dagognet, *Il linguaggio della chimica*, Theoria, Napoli 1988. Si ricordi che le formule della tabella di Mendelejeff sono legate in gran parte all'idea prouttiana di un'unica forma elemen-

4) Troppo lungo sarebbe discutere della interazione mutua tra chimica e fisica a proposito delle leggi dei gas. Basteranno alcune note. Oggi non si ricorda che fino al 1820 circa era dominante la schematizzazione di Newton della materia come composta da atomi perfettamente duri; cioè, non solo rigidi staticamente ma anche indeformabili ad un urto comunque violento. È chiaro che con questo tipo di corpo ideale i gas erano quanto di meno rigoroso ed interessante potesse studiare un fisico. Per questo i fenomeni dei gas erano stati lasciati ai chimici come argomento di second'ordine. Si aggiunga inoltre che i fisici che comunque se ne occuparono (v. ad es. Laplace, Poisson) concepivano, sempre per seguire Newton, le molecole collegate tra loro da forze (magari variabili in funzioni del raggio); il che costituiva un presupposto di tipo metafisico sulla realtà. Infine le molecole erano concepite come ferme; solo verso la metà del secolo prevalse l'idea di molecole elastiche, urtanti tra loro e con le pareti del contenitore.[12] In definitiva si può ben dire che la teoria dei gas, iniziata tanto tempo prima con il chimico Boyle e il biologo Mariotte, è stata ritardata e deviata dai pregiudizi dei fisici, giusto l'accusa di Venel ai fisici di non capire la realtà. (Chi ha dato per primo la equazione di stato è stato un fisico, S. Carnot,[13] molto vicino alla chimica sia per le amicizie scientifiche (Clément e Désormes), sia per aver cambiato all'ultimo momento nel titolo del suo libro la parola «chaleur» con «feu», tipica dei chimici).[14]

5) La teoria dei fenomeni termici era comune a fisici e chimici. Lavoisier e Laplace, lavorarono assieme.[15] Un fisico che ebbe grandi successi matematici in questo campo, Fourier, nella prefazione del suo libro concludeva quindici anni di studi dichiarando che i fenomeni termici erano irriducibili alla meccanica, cioè alla teoria che in quel tempo monopolizzava tutta la fisica.[16] S. Carnot, che poi ne produsse gran parte, non aveva ben chiari i confini tra chimica e fisica; quando infatti cerca di calcolare nella pratica il rendimento di una macchina termica, egli include il processo di combustione nel ciclo.[17] Di fatto la distinzione avvenne solo quando si chiarì la termodinamica come teoria (ca. 1851) e la sperimentazione sui gas fu capace di distinguere i gas reali dai gas ideali (ca. 1858). La termodinamica in effetti nacque come teoria quando si rinunciò definitivamente all'atteggiamento dei fisici dominanti (descrizione delle traiettorie, punto di vista analitico, equazioni differenziali) e si seguì l'atteggiamento dei chimici (descrizione dei processi, punto di vista globalistico sul fenomeno, matematica elementare). Il che costituì un contributo concettuale enorme della chimica alla fisica teorica.

tare di materia, della quale la serie degli elementi era il risultato della successiva accumulazione di materia (v. ad es. F. Calascibetta, questo volume).

[12] Si veda ad es. W.L. Scott, *The Conflict between Atomism and Conservation Laws, 1644-1860*, Elsevier, 1970.

[13] A. Drigo, O. Vittello, *S. Carnot e le leggi dei gas*, in F. Bevilacqua (ed.): *Atti VIII Congr. Naz. St. Fisica*, Padova, 1986, 167-173.

[14] S. Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, Bachelier, 1824 (ed. critica a cura di R. Fox, Vrin, 1978, v. nota al testo originale del titolo). Sui rapporti tra S. Carnot e la chimica si veda P. Lervig, *Sadi Carnot and the Steam Engine*, «Brit. J. Phil. Sci.», *18* (1985) 147-196.

[15] A.L. Lavoisier, P.S. Laplace, *Mémoire sur la chaleur*, Paris, 1780.

[16] C. Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*, Paris, 1822, Discorso preliminare.

[17] S. Carnot, *op. cit.*, 114 ss.

6) La chimica, attraverso la cristallografia, ha anticipato l'uso del metodo della simmetria sia rispetto alla matematica (Galois, 1834) che alla fisica (Jacobi, 1873).[18] La stessa chimica organica nacque (1865) sull'idea di simmetria.[19] Questo concetto è oggi alla base delle teorie fisiche più avanzate (supersimmetrie) e viene proposto come base per un metodo che è visto come alternativo a quello dinamico newtoniano.[20]

7) Come dice il più autorevole studioso di Faraday, Pearcy Williams, «Faraday fu un chimico e [...] non applicò la sua teoria del campo all'elettrochimica»; ma, all'inverso, fu la sua scoperta dell'inefficacia dell'azione a distanza in elettrochimica a farlo decidere per le sue linee di forza elettrostatiche.[21]

8) È ben noto che la descrizione degli elementi data dalla chimica, e in particolare dalla tabella di Mendelejeff (1868), è stata confermata in ogni punto dall'avvento successivo delle tecniche fisiche di indagine sulle molecole e sugli atomi; questo è un chiaro segno che la chimica aveva una vera padronanza teorica di quel campo di fenomeni. Inoltre bisognerebbe ricordare anche la radiochimica, nata in chimica e poi inglobata dalla fisica.

9) La nascita della chimica-fisica (1878) ha offerto alla giovane teoria termodinamica la possibilità di affermarsi come potente alternativa teorica alla teoria meccanica tradizionale. È su quella base che molti fisici hanno potuto contrastare la falsa egemonia del meccanicismo e così anticipare la sua crisi del 1900.

10) Per un secolo la teoria chimica è stata il migliore esempio di teoria basata non su affermazioni di principio ma su un problema (quali sono gli indivisibili della materia?). Questo modo di organizzare una teoria era alternativo alla tradizione millenaria, iniziata da Euclide e da Aristotele, di organizzare una teoria deduttivamente da principi astratti.[22] Assieme a e dopo la chimica, anche le geometrie di Monge e di L. Carnot, le analisi di Lagrange e di L. Carnot, le meccaniche di L. Carnot e di Lagrange, la termodinamica di S. Carnot sono state formulate in questo modo alternativo.[23]

11) La chimica è stata la teoria esemplare per aver utilizzato poco più della matematica delle quattro operazioni. Anche la termodinamica, poi dopo, è nata senza equazioni differenziali con S. Carnot (1824), e così è stata formulata definitivamente (1851) da Clausius e da Kelvin (i quali purtuttavia cambiarono la iniziale organizzazione, basata su un problema, in una organizzazione deduttiva da principi astratti). Solo nel 1909 Carathéodory è riuscito a riformulare la termodinamica in

[18] F.M. Jaeger, *Lectures on the Principle of Simmetry*, Elsevier 1917.

[19] A. Kekulé, *Sur la constitution des substances aromatiques*, «Bull. Soc. chim.», Paris, 1865.

[20] A.O. Barut, *Geometry and Physics*, Bibliopolis, Naples, 1989, app. B, 49-72.

[21] P. Williams, *Should Philosophers be allowed to write History?* «Brit. J. Phil. Sci.», *26* 1 (1975) 241-253, p. 251.

[22] A. Drago, *La chimica* ...; op. cit.

[23] Le ripercussioni della critica spietata di Lavoisier contro la maniera «razionale» di organizzare una teoria scientifica si manifestano anche tra i fisici con L. Carnot; il quale alla fine della sua prima opera di meccanica (*Essai sur les machines en général*, Defay, Dijon, 1782) e all'inizio della seconda (*Principes généraux de l'équilibre et du mouvement*, Crapelet, 1803) distingue nettamente due maniere di organizzare una teoria, delle quali la seconda è detta «sperimentale».

modo simile alla meccanica: sia introducendo le equazioni differenziali, sia organizzandola deduttivamente da alcuni principi astratti; anzi la sua formulazione è stata la prima assiomatica della teoria fisica.[24] I fisici hanno a lungo considerato questa formulazione come il definitivo superamento della «immatura» (o «ingegneristica» o «fenomenologica») termodinamica ottocentesca.[25] In realtà oggi questo atteggiamento non è più sostenibile.[26] Piuttosto deve essere considerata una efficace risposta a questo tentativo, la nuova formulazione del chimico Broensted, che è ripartito da un concetto cruciale originario di S. Carnot (poi sottolineato da Ostwald, ma senza essere ascoltato dai fisici) — e con ciò Broensted ha messo in luce una struttura concettuale di S. Carnot che i fisici successivi avevano oscurato. La matematica dei suoi fondamenti è di nuovo quella elementare. Concludiamo da tutto questo che aveva ragione Venel a dire che i chimici fanno bene a «non essere dei curiosi dell'infinito».

12) La teoria fisica è nata e si è sviluppata basandosi sul concetto di spazio (e di tempo) anche per potersi ricollegare (attraverso la geometria analitica) alla millenaria esperienza scientifica della geometria. In realtà la geometria dà una «transintuizione» della realtà, facendoci includere l'infinito in atto nei nostri concetti.[27] Tra le varie teorie che hanno rifiutato la geometria (ad es.: chimica, meccanica di Lagrange, termodinamica, teoria della computabilità, teoria dell'informazione, matrice S, ecc.) la chimica è stata la prima a farlo, attraverso la rivoluzione di Lavoisier. (La stessa cosa si può dire per il concetto di tempo). In questo aveva ragione Venel ad aggiungere che i chimici «non sono curiosi [...] dei romanzi fisici».

13) Nel 1980 un logico matematico ha dimostrato che ogni teoria scientifica può essere riformulata senza matematica.[28] Sotto questa luce la «rivoluzione» di Lavoisier, compiuta senza matematica, assume una grande rilevanza e nel passato appare la migliore approssimazione di questa possibilità. Oggi Venel avrebbe altri motivi per indicare in Lavoisier il novello Paracelso.

4. *Un caso particolarmente importante: il terzo principio della termodinamica.*

Abbiamo visto che anche la scienza altamente matematizzata ha dovuto imparare dalla chimica; la quale ha fornito apporti non laterali, ma fondazionali tra i più importanti.

[24] Per una esposizione chiara si veda I.N. Sneddon, *Elements of Partial Differential Equations*, McGraw-Hill, 1957, 1-42. Per la storia si può vedere A. Drago e O. Vitiello, *Storia dell'introduzione della matematica costruttiva nella termodinamica classica*, in M. Galuzzi (ed.): *Giornate di storia della matematica*, Edizioni Cosenza 1991, 77-103.

[25] P.T. Landsberg, *Born's Centenary*, «Am. J. Phys.», 51 (1983), 842-845.

[26] A. Drago e O. Vitiello, *The cycle method vs. the analytical method in thermodynamics*, in A. Diaz, J. Echeverria, A. Ibarra (eds.): *Structures in Mathematical Theories*, S. Sebastian, 1990, 349-356.

[27] L. Brunschvicg, *Les étapes de la philosophie mathématique*, Gauthier-Villars, 1913, 326; A. Drago, *How the mathematical concept of infinity matters to theoretical physics?*, in A. Diaz, J. Echeverria, A. Ibarra (eds.): *op. cit.*, 141-146.

[28] H.H. Field, *Science Without Numbers*, Princeton U. P., 1980.

A riprova di ciò esaminerò un ultimo caso, ma particolarmente significativo, sia perché è una parte importante di una teoria fisica, sia perché racchiude in sé tutta la problematica dei fondamenti di una teoria scientifica: il terzo principio della termodinamica.

Iniziamo notando che quel principio fu suggerito dallo studio di fenomeni chimici e da uno scienziato che lavorò sia in chimica che in termodinamica, Nernst. In seguito invece il principio è diventato una affermazione della sola teoria fisica, mentre il suo uso in chimica è visto come un'applicazione. In questo senso esso è un caso esemplare di interazione-separazione tra storia della chimica e storia della fisica. A causa di ciò, nonostante sia nato diverse decadi fa, la sua storia è ancora tutta da fare, a parere di uno dei massimi storici.[29]

Inoltre notiamo che tuttora questo principio ha diverse versioni, fino alla negazione del suo status di principio. Truesdell infatti non lo include mai nei suoi testi sulla termodinamica.[30] Da parte loro, Fowler e Stern hanno scritto: «Perciò raggiungiamo la cruda conclusione che il teorema del calore di Nernst applicato rigorosamente può essere vero o no, ma è sempre irrilevante ed inutile».[31]

Tra le varie versioni ricordiamo le seguenti:

«L'entropia di un materiale condensato, chimicamente omogeneo, è nulla allo zero della temperatura assoluta».[32]

«$\Delta S_r = O$ per reazioni di fase solida e a $T = O$».[33]

«It is impossible to reach $T = O$ by a finite number of processes».[34]

«By no finite processes is the absolute zero attainable».[35]

«As the temperature tends to zero, the magnitude of the entropy change in any reversible process tends to zero».[36]

Quella che si ripete di più è l'ultima «$\lim_{T \to O} S = O$»,[37] piuttosto che la prima delle precedenti affermazioni, $S(T = O) = O$, perché quest'ultima è chiaramente un nonsenso dal punto di vista operativo: $S = O$ può essere solo approssimato, ma mai raggiunto.

Però quest'idea non è traducibile nella matematica che si insegna all'università. Infatti questa matematica «rigorosa» è stata rifondata da Cauchy, Dedekind e Weierstrass (1820-1870) sulla ben nota tecnica dell'ε-δ, la quale viene definita in modo tale che ogni serie convergente deve raggiungere il suo limite (con assoluta precisione); non c'è modo di definire una serie che non raggiunga il limite. Perciò la matematica «rigorosa» non può esprimere la irraggiungibilità termodinamica

[29] E.N. Hiebert, *Reflections on the origin and verification of the Third Law of Thermodynamics*, in K. Martinas et alii (eds.): *Thermodynamics: History and Philosophy. Facts, Trends, Debates*, World Scientific, Singapore, 1991, 90-138.

[30] C. Truesdell, *Rational Thermodynamics*, McGraw Hill, 1976; C. Truesdell and S. Bharatha, *Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*, Springer, 1977.

[31] R.H. Fowler and T.E. Stern, *Statistical Mechanics*, «Rev. Mod. Phys.», 4 (1932), 635-722.

[32] M. Planck, *Leçons de Thermodynamique*, Hermann, 1913, 289-308.

[33] W.H. Crown, *Walter Nernst and the Last Law*, «J. Chem. Ed.», 64 (1987) 3-8, p.6.

[34] J. Wilks, *The Third Law of Thermodynamics*, Oxford, 1981, p. 119.

[35] Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge, 1966, p. 51.

[36] J. Wilks, *op. cit.*, p. 32.

dello zero assoluto di S. La formula precedente in realtà non è che una regola mnemonica per il terzo principio, e non una vera formula della fisica teorica.

Dal 1967 è stata ottenuta una matematica ben sviluppata (fino ai concetti più avanzati) che però usa solo l'infinito potenziale, cioè solo il principio di induzione completa (e non l'assioma di Zermelo o simili).[17] In essa un punto è ottenuto in generale approssimandolo tramite intervalli, in un processo di approssimazione che può essere sempre migliorato ma che non arriverà mai ad un punto limite (se non in casi particolari). Allora questa matematica è ben adeguata a rappresentare il terzo principio. Inoltre, in matematica costruttiva è indecidibile con un algoritmo finito se una variabile è esattamente uguale a zero; per cui S = O rientra nei problemi indecidibili con mezzi matematici, proprio così come è irraggiungibile con mezzi operativi; giusto quello che dicono la terza e la quarta delle precedenti versioni del principio.

D'altra parte la recente analisi nonstandard, con la quale si sono rivalutati pienamente gli antichi infinitesimi,[18] manca del concetto di limite; essa considera i singoli punti con assoluta precisione e accetta anche i numeri che tendono a zero (= gli infinitesimi); anch'essa, come la matematica rigorosa, non ha modo di rappresentare una irraggiungibilità.

Solo questo fatto basterebbe per segnare un divario incolmabile tra la semplice matematica di questa legge con la teoria meccanica che ha sempre dominato la fisica teorica; la quale teoria usa in modo essenziale equazioni differenziali per rappresentare fenomeni che non sono più universali di quelli chimico-fisici.

Una volta che questo fatto sia acquisito, appare chiaro che il terzo principio è essenzialmente una richiesta fondamentale sul rapporto fisica-matematica (tutte le variabili fondamentali sono positive e diverse da zero). Ma allora esso non dovrebbe essere posto come terzo, ma come primo principio, perché precostituisce la matematica di tutta la teoria formale. E infatti si può vedere che, se in termodinamica si sceglie la matematica costruttiva, allora molti concetti si chiariscono; per primo quello di processo reversibile, oggi definito in svariate maniere dai vari testi;[19] e si chiarisce anche il contributo di S. Carnot, che sostanzialmente è stato quello di integrare non δQ, ma $\delta Q/T$.

Inoltre, di solito il terzo principio è formulato con negazioni e impossibilità. Si può dimostrare che questo fatto è connesso con la logica non classica, usata in tutte le teorie che sono basate su un problema fondamentale.[20] Se definiamo l'entropia come non ordine, allora possiamo ben dire che una versione intuitiva, ma essenziale, del terzo principio è «il *dis*ordine non può essere mai *annullato*», una frase doppiamente negata che non può essere dimostrata equivalente alla corri-

[17] E. Bishop, *Foundations of Constructive Mathematics*, McGraw-Hill 1967. Per una introduzione si veda A. Drago e G. Gerla, *Le implicazioni didattiche del contrasto tra matematica classica e matematica costruttiva*, «Per. Mat.», 57 (1981) 76-95.

[18] A. Robinson, *Non-Standard Analysis*, North-Holland, 1960.

[19] A. Drago e O. Vitiello, *Storia ...*, op. cit.; A. Drago, *Thermodynamics as an Alternative Theory*, in K. Martinas et alii (eds.) *op. cit.*, 329-345.

[20] A. Drago, *A History of Relationships Chemistry-Mathematics*, «Fres. J. Anal. Chem.», 337 (1990), 220-224; erratum 340 (1991) 787.

spondente positiva: «l'ordine è perfetto»; quindi una frase che segue la logica non classica, dove $-A \neq A$ mentre in logica classica $-A = A$.

In conclusione, noi vediamo che la chimica (attraverso Nernst, un fisico con atteggiamento chimico), ha fornito alla fisica un principio molto importante, sfuggito a ben 80 anni di ricerca dei fisici sui fondamenti della termodinamica. Per di più notiamo che questo principio è stato sempre una spina nel fianco della teoria fisica, nella misura in cui ha mantenuto quelle scelte fondamentali, matematica costruttiva e organizzazione problematica, con le quali S. Carnot aveva fatto nascere la termodinamica, ma che erano state oscurate dal dominio culturale del meccanicismo dei fisici. E anche in questo Venel aveva ragione ad accusare la fisica «di confondere nozioni astratte con verità di fatto e, di conseguenza, di aver frainteso la natura». Per questi motivi era giusto allora pensare che la sua frase, apparentemente roboante, «esiste una chimica veramente filosofica, una chimica ragionata, profonda, trascendente», era valida.