

PAOLO SAIELLO *

Un legame tra storia della fisica e storia della chimica: il Teorema del calore di Nernst**

A tie between the history of physics and that of chemistry: Nernst's *Theorem of Heat*

Summary – With respect to history, the Nernst heat theorem represents an interesting historical meeting point between the history of chemistry and the history of physics. In fact, on one hand it represents a fundamental progress in thermodynamics – of which it constitutes the third law – and on the other hand an important accomplishment in the physical chemistry program proposed by Ostwald in the late 19th century. On the basis of a historical inquiry, the author studies its significance and its role with respect to the theory of thermodynamics.

1. Introduzione: cosa tenta di dirci il terzo principio della termodinamica?

Questa domanda è apparsa sulla rivista americana degli insegnanti di fisica.¹ In effetti il problema del significato del terzo principio della termodinamica riguarda due genere di questioni: la prima è l'equivalenza delle due versioni con cui viene enunciato, la seconda è il ruolo da attribuire al principio all'interno della teoria termodinamica. Entrambe le questioni necessitano di uno studio che è sia di tipo storico che epistemologico.

Per quanto riguarda l'aspetto storico del problema, nel par. 2 si cercherà di ricostruire il programma di ricerca che conduce Nernst alla formulazione del suo

* Università «Federico II», Napoli, Dipartimento di Scienze Fisiche.

** Relazione presentata al X Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Pavia, 22-25 ottobre 2003).

¹ STEVE BLAU, BRAD HALFPAP, *What is the third law of thermodynamics trying to tell us?*, «American Journal of Physics», 64, 1, 1996, pp. 13-14.

Teorema del Calore e il suo successivo inserimento nella teoria termodinamica, come terzo principio. In seguito, nel par. 3, si passeranno in rassegna i diversi enunciati del terzo principio presenti in manuali moderni e trattati storici da cui risulterà la presenza di due versioni alternative. Nel par. 4 verranno prese in esame le dimostrazioni di equivalenza delle due versioni, ricostruendole dal punto di vista logico. Quindi, nel par. 5, le due versioni del principio saranno analizzate utilizzando uno schema interpretativo della storia della fisica recentemente proposto. Infine, nel par. 6, si presenterà una tabella riassuntiva dei risultati ottenuti e un'ipotesi conclusiva sul ruolo ed il significato del terzo principio.

2. Dal *Teorema del calore* di Nernst al terzo principio della termodinamica

Il *Teorema del calore* ha avuto origine, alla fine dell'800, nell'ambito della nascente teoria chimica fisica, dal tentativo di utilizzare i principi della termodinamica nello studio dei fenomeni chimici. L'obiettivo era quello di trovare una relazione matematica con la quale fosse possibile calcolare la quantità massima di energia che, durante una reazione chimica, può essere trasformata in lavoro meccanico utile (detta anche affinità A), a partire dalla quantità totale di energia termica scambiata (ovvero il calore di reazione Q), determinabile attraverso misure termiche. A questo problema, di carattere teorico, se ne aggiungeva un altro più generale: perché alcune reazioni chimiche avvengono ed altre no? In quali condizioni una reazione raggiunge uno stato di equilibrio? La soluzione di questi problemi, che avrebbe permesso di determinare l'affinità, l'equilibrio e la spontaneità delle reazioni chimiche, veniva ricercata a partire dai principi della termodinamica, in particolare dal secondo, espresso attraverso l'equazione di Gibbs-Helmholtz.²

In questo progetto di ricerca si inserisce l'opera di Nernst,³ il quale, pur avendo

² L'equazione di Gibbs-Helmholtz può essere presentata in due maniere diverse a seconda del tipo di trasformazione termodinamica a cui si fa riferimento:

1) per processi a P costante: $\Delta G = \Delta H + T (\partial \Delta G / \partial T)_P$, dove G rappresenta il potenziale di Gibbs ($G = U - TS + PT$); e allora $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$;

2) per processi a V costante $\Delta F = \Delta U + T (\partial \Delta F / \partial T)_V$, dove F rappresenta l'energia libera ($F = U - TS$); e allora $(\partial \Delta F / \partial T)_V = -\Delta S$.

Grazie all'introduzione dei potenziali termodinamici ed all'equazione di Gibbs-Helmholtz che stabilisce il loro legame, si può rispondere ai problemi presentati in precedenza. Infatti, in generale, le reazioni chimiche sono trasformazioni isoterme-isobare o isoterme-isocore e il secondo principio stabilisce che, per queste trasformazioni, la condizione di equilibrio venga raggiunta quando rispettivamente F e G assumono il loro valore minimo. È così possibile, per questi due tipi di trasformazioni, identificare l'affinità A rispettivamente con $-\Delta F$ e $-\Delta G$, secondo le relazioni $A_{VT} = -\Delta F$ e $A_{PT} = -\Delta G$; mentre a $-\Delta U$ e $-\Delta H$ si può far corrispondere il calore di reazione Q , secondo le relazioni $Q_{VT} = -\Delta U$ e $Q_{PT} = -\Delta H$. È inoltre possibile trasformare le derivate parziali in totali ($\partial / \partial T \rightarrow d/dT$), considerando le grandezze A e Q come dipendenti dalla sola temperatura.

³ ERWIN N. HIEBERT, voce *Walther Nernst*, in CHARLES C. GILLISPIE (ed.), *Dictionary of Scientific Biography*, New York, Scribner, 1978, pp. 436-443; WILLIAM H. CROPPER, *Walter Nernst and the Last Law*, «Journal of Chemical Education», 64, 1, 1987, pp. 3-8.

ricevuto un'educazione da fisico, si occupa, in quegli anni, soprattutto di ricerche di chimica fisica, diventandone un protagonista; il risultato fondamentale del suo lavoro è il *Teorema del calore* del 1906.⁴ Nel lavoro di Nernst l'equazione di Gibbs-Helmholtz ha la forma:

$$(A - U) = T \frac{dA}{dT} \quad [\text{con } U = U(T) \text{ e } A = A(T)] \quad (1)$$

La (1) è un'equazione differenziale ordinaria lineare non omogenea, la cui soluzione generale è data dalla somma di una sua soluzione particolare con la soluzione generale dell'omogenea associata:

$$T \frac{dA}{dT} - A = 0 \quad (2)$$

La soluzione generale della (2) è $A = A(T_0) T/T_0$, dove $A(T_0)$ è determinata dalle condizioni iniziali. Una soluzione particolare della (1) può essere ottenuta facilmente quando la si scriva nella forma:

$$\frac{1}{T} \frac{dA}{dT} = \frac{A - U}{T^2} \text{ e quindi } \frac{d}{dT} \left(\frac{A}{T} \right) = - \frac{U}{T^2} \quad (3)$$

Allora si ottiene che:

$$A = -T \int_{T_0}^T \frac{U}{T^2} dT \quad (4)$$

In definitiva la soluzione generale dell'equazione (1) è:

$$A = -T \int_{T_0}^T \frac{U}{T^2} dT + J_0 T \quad \text{con } J_0 = \frac{A(T_0)}{T_0} \quad (5)$$

J_0 rappresenta la costante di integrazione determinabile a partire dalla condizione iniziale $A(T_0)$. La soluzione (5) può essere sviluppata mediante un'integrazione per parti e, ricordando la relazione $dU = C_V dT$ valida per trasformazioni isocore, diventa:

⁴ Un resoconto del *Teorema* è contenuto in WALTHER NERNST, *The new heat theorem*, New York, Dover, 1969.

$$A = -T \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + \Delta U + J_0 T \quad (6)$$

Dove la grandezza C_V (capacità termica a volume costante), come risulta dalle osservazioni sperimentali, a basse temperature non è più costante (dipende, infatti, da T). Le quantità ΔU e C_V possono essere entrambe valutate mediante misure calorimetriche; ma ciò non è possibile per la costante J_0 .

I problemi generale e teorico della chimica fisica, esposti in precedenza, si riducono quindi ad un problema essenzialmente matematico: determinare J_0 , condizione indispensabile per l'applicazione delle leggi della termodinamica allo studio delle reazioni chimiche. Nernst attribuisce a questo problema un significato teorico fondamentale, non ristretto alla semplice questione matematica del calcolo della costante di integrazione, e per risolverlo ricerca le proprietà comuni di A e U a basse temperature. A questo scopo Nernst sviluppa C_V in serie di potenze intere della temperatura utilizzando la legge di Kirchhoff (la legge era basata su dati sperimentali relativi ai gas, ma egli ne estende il campo di applicazione anche ai solidi):

$$C_V = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots \quad (7)$$

Ciò conduce ad una soluzione dell'equazione di Gibbs-Helmholtz (1) della forma:

$$A = \Delta U - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \dots + J_0 T \quad (8)$$

Per determinare la costante J_0 è necessario allora introdurre un'ipotesi sul valore di A , per una sostanza qualsiasi, ad una data temperatura; infatti J_0 dipende dalle «condizioni iniziali» di A ma è indipendente dagli altri parametri del sistema. Nernst sceglie come temperatura di riferimento lo zero assoluto e ipotizza che, al tendere della temperatura verso questo valore, il comportamento di A e U sia dato dalla relazione:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0 \quad (9)$$

La (9), secondo la quale le curve di A e U diventano asintoticamente tangenti l'una all'altra all'approssimarsi della temperatura allo zero assoluto, esprime il contenuto del *Teorema del calore* e permette di determinare la costante di integrazione J_0 . Infatti derivando la (8) si ottiene:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} - \alpha \ln T - \alpha - 2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 + \dots + J_0 \quad (10)$$

E applicando la (9) alla relazione (10) e tenendo conto della (7), risulta $J_0 = 0$.⁵

Successivamente, il lavoro di Nernst si svolge seguendo due direzioni: da una parte accumulare un'ampia base sperimentale a sostegno del suo *Teorema*; dall'altra ampliarne la portata e il campo d'applicazione: da semplice legge particolare, ristretta ai fenomeni termochimici, a nuovo principio fondamentale, da affiancare agli altri due, a completamento della teoria termodinamica. Negli anni tra il 1906 ed il 1912 si sviluppa un dibattito che, malgrado le resistenze di alcuni fisici che considerano il risultato di Nernst come un semplice strumento per la soluzione di un problema chimico senza attribuirgli il ruolo di principio fondante della termodinamica, porta il *Teorema del calore* a diventare il terzo principio della termodinamica.

Si possono, a questo punto, riassumere gli elementi fondamentali del ragionamento di Nernst:

- 1) La determinazione della costante di integrazione J_0 dell'equazione di Gibbs-Helmholtz può essere effettuata sperimentalmente solo in un numero limitato di casi;
- 2) La relazione generale tra A e U non può essere determinata usando solo il primo e secondo principio della termodinamica, ma ha bisogno dell'introduzione di una nuova, fondamentale ipotesi: il *Teorema del calore*;
- 3) Questa ipotesi, necessaria alla determinazione teorica della costante J_0 , costituisce il terzo principio della termodinamica.

L'importanza del nuovo principio viene rilevata da Planck;⁶ il quale, nella terza edizione del suo testo di termodinamica, ne propone una versione alternativa rispetto a quella di Nernst che, essendo basata sul concetto di entropia, appare come molto più generale e potente. L'Enunciato di Planck – «Quando la temperatura diminuisce indefinitamente, il valore dell'entropia di un corpo chimicamente omogeneo di densità finita si approssima indefinitamente a zero» – permette di determinare la costante arbitraria presente nella definizione di entropia. Nel 1912 Nernst riformula il *Teorema del calore* in una nuova versione, più adeguata al suo carattere di principio fisico fondante della termodinamica, che ha la forma di un principio di impossibilità: «È impossibile realizzare qualsiasi processo che si svolga in dimensioni finite e per mezzo del quale un corpo un corpo possa essere raffreddato sino allo zero assoluto».⁷ Nernst fornisce anche una dimostrazione di consistenza del nuovo principio con il secondo principio della termodinamica. Egli dimostra, a partire dall'ipotesi (contenuta nel *Teorema del calore*) che «allo zero assoluto ogni trasformazione reversibile è necessariamente adiabatica», che la possibilità di costruire un ciclo di Carnot in cui la sorgente a bassa temperatura sia allo zero assoluto, implicherebbe la possibilità di realizzare un moto perpetuo di seconda specie e quindi violerebbe il secondo principio.

⁵ Infatti, per trasformazioni isocore $dQ = dU = C_V dT$ e, data la (7), $dU/dT = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots$; quindi dal *Teorema* di Nernst (9) si ottiene che $\alpha = 0$.

⁶ MAX PLANCK, *Treatise on Thermodynamics*, New York, Dover, 1945, pp. 272-274.

⁷ NERNST, *The new heat theorem* cit., pp. 78-89.

La versione proposta da Planck viene, comunque, accettata dalla maggioranza dei fisici, perché il concetto di entropia è considerato più familiare ed elegante e permette un immediato raccordo con le recenti conquiste della termodinamica statistica, nell'interpretazione di Boltzmann. All'insuccesso della versione di Nernst contribuisce inoltre il fatto che la sua opera appare ancora troppo legata alla teoria chimica ed a problemi di ordine pratico ed empirico.

In conclusione il terzo principio della termodinamica nasce, ad opera di Nernst, nell'ambito del programma di ricerca della chimica fisica; le sue radici sono nella teoria chimica, cioè nella ricerca di una soluzione, mediante le equazioni della termodinamica, del problema fondamentale della spontaneità delle reazioni chimiche. Entra, in seguito, a far parte della teoria fisica, ed in particolare della termodinamica, provocando un'ampia discussione circa la sua interpretazione, il suo significato e il suo enunciato.

3. I due enunciati del terzo principio

Dall'analisi di circa 20 tra manuali e articoli dedicati al terzo principio della termodinamica risulta che gli enunciati con cui viene espresso possono essere raggruppati in due versioni distinte (in realtà una delle due presenta una possibile variante) che corrispondono, grosso modo, a quelle originarie di Planck e di Nernst. Le due versioni sono le seguenti:⁸

Enunciato I: $\lim \Delta S(x, T) = 0$ per $T \rightarrow 0$ o anche $S(x_1, 0) - S(x_2, 0) = 0$

Ovvero il limite della variazione di entropia di un sistema termodinamico, per qualsiasi trasformazione reversibile tra stati di equilibrio, tende a zero quando la temperatura si approssima allo zero assoluto, indipendentemente dagli altri parametri di stato termodinamici. A volte l'Enunciato I viene espresso facendo riferimento direttamente al valore dell'entropia allo zero assoluto, senza limitarsi a parlare di differenze di entropia, e questo valore viene posto uguale a zero; si ha allora:

Enunciato I^(P): $\lim S(x, T) = 0$ per $T \rightarrow 0$ o anche $S(x_1, 0) = S(x_2, 0) = 0$

La lettera P indica che questo enunciato corrisponde maggiormente a quello originario di Planck.

Enunciato II: È impossibile raggiungere la temperatura dello zero assoluto mediante una qualsiasi sequenza finita di trasformazioni termodinamiche.

⁸ MARTIN J. KLEIN, *The Laws of Thermodynamics*, in RUURDS DE GROOT (ed.), *Termodinamica dei processi irreversibili*, Bologna, Zanichelli, 1960, p. 14.

L'Enunciato II viene generalmente chiamato principio di irraggiungibilità dello zero assoluto.

La maggioranza degli autori presi in esame introducono il terzo principio mediante l'Enunciato I (in alcuni casi nella forma $I^{(P)}$) o propongono entrambi gli enunciati ma dichiarano di preferire l'Enunciato I che esprimerebbe in maniera più adeguata il contenuto del principio e permetterebbe di ottenere l'Enunciato II come sua conseguenza. Fanno parte di questo gruppo Bernardini,⁹ Afanassjeva,¹⁰ Simon,¹¹ Sommerfeld,¹² Tisza,¹³ Hermann,¹⁴ Fuchs,¹⁵ Wilks.¹⁶ Quest'ultimo, ad esempio, afferma che anche se l'Enunciato II esprime il terzo principio, in analogia con il primo e secondo principio (impossibilità di realizzare un moto perpetuo di 1° e 2° specie) nella forma di un principio di impossibilità, esso non è del tutto equivalente all'Enunciato $I^{(P)}$; infatti mentre è possibile derivare l'Enunciato II a partire dall'Enunciato $I^{(P)}$, non è possibile il viceversa (d'altra parte viene fornita una dimostrazione di equivalenza completa tra Enunciato I e II). Quindi, secondo Wilks, né l'Enunciato I, né l'Enunciato II sono sufficienti ad esprimere compiutamente il terzo principio e l'Enunciato $I^{(P)}$ è preferibile agli altri.

Un altro gruppo di autori, meno numeroso del primo, propone entrambi gli enunciati del principio e, o li considera completamente equivalenti (Klein¹⁷, Buchdahl,¹⁸ Guggenheim¹⁹), o esprime la sua scelta a favore dell'Enunciato II (Rothstein, Pippard²⁰).

Un caso ancora diverso è quello di Landsberg²¹ il quale analizza in maniera acuta ed approfondita i due enunciati del principio, valutando il loro contenuto e la

⁹ GILBERTO BERNARDINI, GIOVANNI GENTILE, GIOVANNI POLVANI, *Questioni di fisica*, Firenze, Sansoni, 1947, pp. 443-445.

¹⁰ TATIANA AFANASSJEVA EHRENFEST, *I fondamenti della Termodinamica*, a cura di Antonino Drago, Pavia, La Goliardica Pavese, 1996, pp. 53-56.

¹¹ FRANZ E. SIMON, *Low Temperature Physics: Four Lectures*, London, Pergamon Press, 1961, pp. 4-7.

¹² ARNOLD SOMMERFELD, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, San Diego, Academic Press, 1964, pp. 71-75.

¹³ LASZLO TISZA, *Generalized Thermodynamics*, Cambridge, MIT Press, 1966, pp. 17-20 e 78-80.

¹⁴ ARMIN HERMANN, *The genesis of quantum theory*, Cambridge, MIT Press, 1971, pp. 129-131.

¹⁵ HANS U. FUCHS, *The dynamics of heat*, New York, Springer-Verlag, 1966, pp. 162-163.

¹⁶ JOHN WILKS, *The Third Law of Thermodynamics*, London, Oxford University Press, 1961, pp. 114-115.

¹⁷ KLEIN, *The Laws of Thermodynamics* cit., pp. 12-16.

¹⁸ HANS A. BUCHDAHL, *Concepts of classical thermodynamics*, Cambridge, University Press, 1966, pp. 106-112.

¹⁹ EDWARD A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, Amsterdam, North-Holland, 1967, pp. 157-159.

²⁰ ALFRED B. PIPPARD, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge, University Press, 1966, p. 51.

²¹ PETER T. LANDSBERG, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, New York, Dover, 1990; *idem*, *Answer to question # 34. What is the third law of thermodynamics trying to tell us?*, «American Journal of Physics», 65, 4, 1997, pp. 269-270.

possibilità di dedurre l'uno dall'altro per concludere che: «Il terzo principio è la collezione di due enunciati **non equivalenti**: il teorema di Nernst (che corrisponde all'Enunciato I) e il principio di irraggiungibilità dello zero assoluto (Enunciato II)».

4. Analisi delle dimostrazioni di equivalenza

Nei lavori dove sono presenti entrambi gli enunciati del terzo principio compaiono spesso delle dimostrazioni di equivalenza parziali ($I \Rightarrow II$ o viceversa) o totali ($I \Leftrightarrow II$). L'analisi condotta ha cercato, dove possibile, di formalizzarle, individuandone le principali caratteristiche e la presenza di eventuali difficoltà e incongruenze dal punto di vista logico. Nella tabella del paragrafo 6, che riassume i risultati ottenuti, viene usata la seguente notazione per caratterizzare le varie dimostrazioni:

- (*) Dimostrazioni condotte per assurdo utilizzando delle ipotesi ausiliarie.
- (**) Dimostrazioni condotte per assurdo che presentano delle incongruenze logiche.
- (***) Dimostrazioni puramente astratte e sviluppate mediante ragionamenti idealistici.
- (****) Dimostrazioni solo enunciate, senza essere sviluppate in dettaglio.

La sola dimostrazioni di equivalenza totale del tipo (*) si trova in Buchdhal, bisogna comunque notare che quest'autore dedica particolare attenzione alla discussione dei due enunciati, mettendo in evidenza come l'Enunciato I sia una proposizione puramente formale e priva di reale contenuto fisico,²² mentre l'Enunciato II sia una proposizione operativa legata a procedimenti fisici effettivi.²³ Questi giudizi appaiono particolarmente significativi e saranno sviluppati nel paragrafo successivo.

Dimostrazioni del tipo (**) si trovano in Klein,²⁴ Wilks²⁵ e Guggenheim.²⁶ Queste dimostrazioni sono tutte molto simili tra loro; si può scegliere come esempio quella di Guggenheim, formalizzandola risulta la seguente struttura logica:

²² «Questo enunciato deve essere considerato come formale, nel senso che riguarda la proprietà di una certa funzione quando $T \rightarrow 0$. Infatti non è possibile alcun enunciato ragionevole riguardo le trasformazioni allo zero assoluto, dato che nessun sistema può raggiungere questa temperatura». BUCHDAHL, *Concepts* cit., p. 109.

²³ «Non è un approccio asintotico verso lo zero assoluto che viene preso in considerazione poiché, non importa quale possa essere il valore 'finale' di T, fino a quando non è esattamente zero non esiste alcun criterio per stabilire se sia 'abbastanza piccolo'. Così si può solo affermare che $T = 0$ sia o no raggiungibile. L'aggiunta della specificazione che ciò avvenga 'in un numero finito di operazioni' appare quanto meno inutile, poiché in nessun caso è possibile portare a termine un numero infinito di operazioni». BUCHDAHL, *Concepts* cit., p. 107.

²⁴ KLEIN, *The Laws of Thermodynamics* cit., pp. 14-15.

²⁵ WILKS, *The Third Law of Thermodynamics* cit., pp. 119-120.

²⁶ GUGGENHEIM, *Thermodynamics* cit., pp. 157-159.

Dim. II \Rightarrow I: ($\neg I \Rightarrow \neg II$ ovvero $S(\beta, 0) > S(\alpha, 0) \Rightarrow T_f = 0 \Rightarrow (II \Rightarrow I)$)

1. $\alpha(T_1) \rightarrow \beta(T_2)$ (adiabatica reversibile, trasformazione più favorevole per raggiungere $T_2=0$)
2. $S(\beta, T_2) = S(\alpha, T_1)$ (da 1., per il 2° Princ.)
3. $S(\alpha, T_1) = S(\alpha, 0) + \int_0^{T_1} C_\alpha T^{-1} dT$ e $S(\beta, T_2) = S(\beta, 0) + \int_0^{T_2} C_\beta T^{-1} dT$ (per il 2° Princ.)
4. $S(\alpha, 0) + \int_0^{T_1} C_\alpha T^{-1} dT = S(\beta, 0) + \int_0^{T_2} C_\beta T^{-1} dT$ (da 2., 3.)
5. $T_2=0$ e $T_1 \neq 0$ ($\neg II$)
6. $S(\beta, 0) - S(\alpha, 0) = \int_0^{T_1} C_\alpha T^{-1} dT > 0$ ($\neg I$, da 4., 5. dato che $C_\alpha > 0$)
7. $S(\beta, 0) > S(\alpha, 0) \Rightarrow \exists \alpha(T_1 \neq 0): \beta(T_2=0)$ (6. \Rightarrow 5. ovvero $\neg I \Rightarrow \neg II$)^(*)
8. $II \Rightarrow S(\beta, 0) \leq S(\alpha, 0)$ (da 7., $\neg 5. \Rightarrow \neg 6.$)
9. Con lo stesso ragionamento per la trasformazione inversa ($\beta \rightarrow \alpha$): $S(\beta, 0) \geq S(\alpha, 0)$ (da 8.)
10. $S(\beta, 0) = S(\alpha, 0)$ (I, da 8., 9.).

^(*) 6. condizione necessaria affinché 5., cioè ($\neg 6. \Rightarrow \neg 5.$) \Rightarrow ($\neg \neg I \Rightarrow \neg \neg II$) \Rightarrow ($I \Rightarrow II$)

Dim. I \Rightarrow II: ($I \wedge 2^\circ \text{Princ.} \wedge \neg II$) \Rightarrow assurdo.

1. $\alpha(T_1) \rightarrow \beta(T_2)$ (adiabatica reversibile, trasformazione più favorevole per raggiungere $T_2=0$)
2. $S(\beta, T_2) = S(\alpha, T_1)$ (da 1., 2° Princ.)
3. $S(\alpha, T_1) = S(\alpha, 0) + \int_0^{T_1} C_\alpha T^{-1} dT$ e $S(\beta, T_2) = S(\beta, 0) + \int_0^{T_2} C_\beta T^{-1} dT$ (per il 2° Princ.)
4. $S(\beta, 0) = S(\alpha, 0)$ (I)
5. $\int_0^{T_1} C_\alpha T^{-1} dT = \int_0^{T_2} C_\beta T^{-1} dT$ (da 2., 3., 4.)

6. $T_2=0$ e $T_1 \neq 0$ ($\neg II$)

7. $\int_0^{T_1} C_a T^{-1} dT = 0$ (da 5., 6., assurdo dato che $C_a > 0$ e quindi $\int_0^{T_1} C_a T^{-1} dT > 0$).

Come si vede, entrambe le parti della dimostrazione di equivalenza sono sviluppate per assurdo (come la maggioranza di quelle prese in esame), ma nella prima parte, al passaggio 7. si rileva un'inconsequenza logica che viene spiegata al punto (**). Considerazioni analoghe valgono per le dimostrazioni di Klein e Wilks. La presenza di queste incongruenze può essere interpretata come una conseguenza delle profonde differenze concettuali e filosofiche tra le due versioni riguardanti sia il processo con cui sono ottenute, sia il loro significato; differenze che vengono invece nascoste da dimostrazioni del tipo (***) .

5. Versioni idealistiche e versioni costruttive del principio

La proposta interpretativa esposta in seguito si basa sulla recente scoperta di Drago²⁷ dell'esistenza di una opzione sulla scelta del tipo di matematica nella formulazione di una teoria scientifica e del ruolo della matematica costruttiva come valida alternativa rispetto alla matematica classica.

L'analisi infinitesimale, pur se fondata originariamente su concetti oscuri e metafisici, per lungo tempo si è imposta come unica matematica possibile per la teoria fisica, ciò a causa del suo legame con la meccanica newtoniana, teoria che ha funzionato da modello paradigmatico per tutta la scienza, dall'inizio del 700 alla fine dell'800. Malgrado che dopo la prima metà dell'800 l'analisi infinitesimale sia stata rifondata in maniera «rigorosa» da Dedekind e Weierstrass, escludendo gli infinitesimi e basando tutto sul concetto di limite (definito mediante la tecnica dell' ϵ - δ), essa ha continuato a fare uso dell'infinito in atto nella definizione dei suoi concetti e nelle sue tecniche (ad esempio, con l'assioma di Zermelo). Così, secondo questa matematica, il punto indicato dal processo di limite deve sempre esistere (dato che è ammessa la precisione assoluta); in particolare nel caso in cui il processo di limite è di tipo asintotico, il punto finale è determinato proprio dal valore del limite nel punto (infatti, secondo la matematica classica, ogni serie matematica convergente può sempre raggiungere il punto limite).

²⁷ ANTONINO DRAGO, *Thermodynamics vs. Mechanics. A new look and a new didactic*, in PAOLO GIAQUINTA ET AL. (eds.), *Proceedings of Taormina Conference on Thermodynamics*, Messina, Accademia Peloritana dei Pericolanti, 1992, pp. 311-329; ID., *The alternative content of thermodynamics: Constructive mathematics and the problematic organisation of the theory*, in KATALIN MARTINAS ET AL. (eds.), *Thermodynamics. History and Philosophy*, Singapore, World Scientific, 1991, pp. 329-345; ID., *The choice of the kind of mathematics in historiography: The case-study of Sadi Carnot*, in LASZLO KOVÁCS (ed.), *History of Science in Teaching Physics*, Szombathely, Studia Physica Savariensa, 1996, pp. 102-122.

La matematica costruttiva,²⁸ al contrario, limitando l'uso dell'infinito solo a quello potenziale, sceglie di accettare un ente matematico solo quando esiste un procedimento effettivo per la sua costruzione e resta, in generale, sempre noto solo in maniera approssimata. Così, ad esempio, il punto finale nel calcolo del limite può solo essere avvicinato mediante intervalli successivi di ampiezza decrescente, cioè mediante un algoritmo finito, senza mai essere raggiunto esattamente. La matematica costruttiva appare quindi come la più adeguata a esprimere le leggi fisiche legate ai fenomeni ed ai dati sperimentali. Inoltre essa sa indicare quali problemi sono indecidibili, individuando i casi in cui non sia possibile trovare delle tecniche matematiche costruttive che permettano la loro soluzione. Questa sua capacità di esprimere problemi di indecidibilità la rende particolarmente adatta alla formulazione di teorie fisiche contenenti principi che affermano l'impossibilità di ottenere risultati e realizzare processi che sono esclusi dalla realtà sperimentale. In particolare, tra i problemi che la matematica costruttiva considera in generale indecidibili, vi è quello di stabilire se una variabile è uguale a zero con precisione assoluta. Ciò dipende dal fatto che ogni punto viene definito per mezzo di una serie di intervalli che lo approssimano sempre di più; così, in generale, non è possibile decidere se il punto limite esiste e se vale esattamente zero.

Si possono ora analizzare i due enunciati del terzo principio individuando l'opzione che essi compiono sul tipo di matematica, scegliendo quella che li esprime in maniera più adeguata.

Enunciato I (o I^(P)) - In questo enunciato il valore dell'entropia $S(x, T)$ viene calcolato nel punto $T=0$ con precisione assoluta o attraverso un limite eseguito secondo la matematica classica. Il processo di limite, indicato nell'enunciato, presuppone quindi la possibilità di raggiungere il punto finale. Ciò determina le profonde difficoltà che la matematica classica incontra nell'esprimere il principio attraverso l'Enunciato I; infatti non è possibile alcun enunciato significativo riguardo le trasformazioni allo zero assoluto, dato che nessun sistema può effettivamente raggiungere questa temperatura. Per rappresentare adeguatamente il contenuto fisico del principio, il processo di limite dovrebbe essere inteso in maniera operativa attraverso una serie di successive approssimazioni del punto finale, procedimento in accordo con la matematica costruttiva. In definitiva l'Enunciato I, quando il limite viene inteso secondo la matematica classica, si riduce a un mero simbolismo, una regola mnemonica senza alcuna utilità, una pura relazione formale priva di reale contenuto fisico; questa matematica è, quindi, inadatta ad esprimere il terzo principio mediante l'Enunciato I.

²⁸ PASQUALE DE MARTINO, ANTONINO DRAGO, *Introduzione alla matematica costruttiva*, «Rendiconto Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche - Napoli», Serie IV, Vol. LXIX, Anno CXLI, 2002, pp. 37-49.

Enunciato II: L'enunciato va interpretato come una proposizione operativa che stabilisce l'impossibilità di raggiungere lo zero assoluto mediante qualsiasi procedimento effettivo; cioè, in accordo con i procedimenti della matematica costruttiva, mediante la costruzione di intervalli sempre più stretti intorno al valore limite della temperatura. La forma di principio di impossibilità ha inoltre, come immediato corrispettivo in questa matematica, il problema della indecidibilità della relazione $x = 0$. In conclusione, L'Enunciato II rappresenta, mediante una legge teorica, l'effettivo contenuto fisico e sperimentale del terzo principio ed è sostanzialmente in accordo con la maniera di operare della matematica costruttiva.

6. Conclusione: il terzo principio della termodinamica come principio metodologico

Per i due tipi di problemi posti dal terzo principio (equivalenza delle due versioni con cui viene enunciato, suo ruolo all'interno della teoria termodinamica) si può, a questo punto, proporre un'ipotesi di soluzione valida sia dal punto di vista storico che da quello dei fondamenti della teoria. Storicamente la chimica e la termodinamica si sono caratterizzate, nella loro formulazione originaria, dal ricorso ad una matematica semplice e da un contatto diretto tra nozioni e dati sperimentali, introducendo i loro concetti in maniera operativa e rifiutando i procedimenti idealistici e astratti tipici della matematica classica (ciò in contrasto col modello newtoniano). Il terzo principio nasce, nell'ambito del programma della chimica fisica, proprio come tentativo di eliminare questa «anomalia», applicando i principi della termodinamica, riformulati mediante le equazioni differenziali (equazione di Gibbs-Helmholtz), alla teoria chimica. Le difficoltà incontrate nella espressione del terzo principio possono allora essere interpretate come l'effetto di questo sforzo di introdurre in una teoria operativa come la chimica, le tecniche e i procedimenti astratti della matematica classica, allo scopo di adeguarla al modello scientifico dominante.

Dal punto di vista dei fondamenti della teoria, invece, la presenza di due versioni del terzo principio che appaiono fundamentalmente in contrasto e irriducibili l'una all'altra, trova una spiegazione nel diverso tipo di matematica a cui fanno ricorso. Le incongruenze presenti nelle dimostrazioni di equivalenza (che fanno spesso ricorso a procedimenti idealizzati e non operativi o addirittura non corretti logicamente) non sono allora sorprendenti ma sono il riflesso dell'incommensurabilità dei due enunciati del principio, dovuta alle scelte diverse che compiono riguardo il rapporto teoria-matematica. Inoltre, l'analisi condotta nel paragrafo precedente mette in rilievo le profonde difficoltà che la matematica classica incontra nell'espressione dell'effettivo contenuto fisico del principio. Si può allora affermare che, nel caso della termodinamica, la scelta che sempre si pone, nella formulazione delle teorie fisiche e chimiche, sul tipo di matematica più adatta ad esprimere il contenuto delle sue leggi, si risolve a favore della matematica costruttiva più aderente all'operatività fisica dei suoi concetti e immune dal pericolo di idealizzarne le nozioni rispetto ai corrispondenti dati empirici.

La tabella che segue riassume le diverse versioni del principio e le eventuali dimostrazioni di equivalenza fornite dagli autori presi in considerazione (la versione sottolineata indica quella che l'autore considera più adeguata ad esprimere il principio).

AUTORE	VERSIONE PROPOSTA Enunciato I - $\Delta S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$ Enunciato II Irraggiungibilità dello zero assoluto		Dimostrazioni di equivalenza
Nernst I (1906)	TDC		-
Nernst II (1912)		II \equiv IMP	-
Planck (1911)	<u>I</u> ^(P)		-
Bernardini (1947)	<u>I</u> ^(P) - I		<u>I</u> ^(P) \Rightarrow I (***)
Rothstein (1955)		II	-
Afanassjeva (1956)	<u>I</u> ^(P) - II		<u>I</u> ^(P) \Rightarrow II (*)
Klein (1959)	I - II		I \Leftrightarrow II (**)
Simon (1961)	<u>I</u> ^(P) - II		<u>I</u> ^(P) \Rightarrow II (**)
Wilks (1961)	<u>I</u> ^(P) - I - II		<u>I</u> ^(P) \Rightarrow II; I \Leftrightarrow II (**)
Sommerfeld (1964)	TDC - <u>I</u> - II		TDC \Leftrightarrow I; I \Rightarrow II (**)
Buchdahl (1966)	I - II		I \Leftrightarrow II (*)
Tisza (1966)	<u>I</u> ^(P) - I - II		-
Pippard (1966)		I - <u>II</u>	I \Leftarrow II
Guggenheim (1967)	I - II		I \Leftrightarrow II (**)
Hermann (1971)	I		-
Enc. Fisica (1976)	<u>I</u> ^(P) - I		<u>I</u> ^(P) \Rightarrow I (****)
Landsberg I (1989)	<u>I</u> - II		I + Ip. \Rightarrow II (****)
Landsberg II (1990)		I - <u>II</u>	I \Leftarrow II (*)
Fuchs (1996)	<u>I</u> ^(P) - II		<u>I</u> ^(P) \Leftrightarrow II (****)
Landsberg III (1997)	I - II		I \neq II

^(TDC) Teorema del calore

^(IMP) Principio di impossibilità del moto perpetuo

In conclusione il terzo principio della termodinamica assume un ruolo che appare diverso da quello degli altri due; esso infatti, piuttosto che un principio generale o un principio sul rapporto con la realtà, rappresenta un principio metodologico che stabilisce il tipo di matematica più adatto ad esprimere i concetti ed i contenuti della teoria. I contrasti sollevati intorno al suo significato ed alla sua formulazione trovano allora una spiegazione che getta una nuova luce anche sul problema più generale della costruzione matematica dei concetti della teoria termodinamica.

Riassunto – Dal punto di vista storico il *Teorema del calore* di Nernst costituisce un interessante punto di contatto tra storia della chimica e storia della fisica: infatti esso rappresenta, da una parte il completamento dei principi teorici della termodinamica (di cui costituisce il terzo principio) e dall'altra un'importante realizzazione del programma della chimica fisica proposto da Ostwald alla fine dell'800. A partire dall'indagine storica vengono affrontati i problemi del suo significato e del suo ruolo all'interno della teoria termodinamica.