

# DAL “TEOREMA DEL CALORE” DI NERNST AL III PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

PAOLO SAIELLO

Gruppo di Storia della Fisica - Dipartimento di Scienze Fisiche  
Università Federico II, Napoli

## Introduzione

Dal punto di vista storico il III principio assume un ruolo molto importante: non solamente completa i principi della termodinamica e rappresenta la punta avanzata del programma riduzionista della chimica-fisica; ma è anche il punto di contatto tra teoria quantistica e termodinamica. I motivi per il suo studio sono notevoli e riguardano, tra gli altri: 1) il confronto tra, da una parte, le diverse versioni che ne sono state proposte e, dall'altra, i fondamenti della termodinamica; 2) il legame tra storia della chimica e storia della fisica (così intrecciate nella figura di Nernst); 3) il rapporto tra questo principio e la teoria quantistica.

La prima parte del lavoro sarà dedicata innanzitutto ad una ricostruzione storica del lavoro di Nernst: si vedrà come egli sia stato condotto (nel 1906) all'elaborazione del suo “teorema del calore” a partire dallo studio di un problema fondamentale della chimica-fisica e come egli, successivamente, acquisti una consapevolezza sempre più chiara e precisa dell'importanza del suo risultato, che lo porterà sino a considerare il nuovo “teorema” come il “III principio della termodinamica”. Si analizzerà, inoltre, il contrasto che nasce intorno all'enunciato del nuovo principio; contrasto nel quale la critica di Planck assume un ruolo fondamentale e che spingerà Nernst a fornirne (nel 1912) una nuova versione, alternativa a quella di Planck.

Poiché, a tutt'oggi, non c'è chiarezza su come enunciarlo, nella seconda parte si passeranno in rassegna le varie versioni del principio presenti nei manuali e trattati moderni, a partire da quella presentata in un manuale di fisica per studenti universitari. In esso<sup>1</sup> al III principio è dedicato un breve capitolo in appendice, dove viene espresso con la frase: “Allo zero assoluto l'entropia di una sostanza pura allo stato solido è nulla”. L'autore afferma che è questa la forma data al principio da Planck; in effetti, a parte il fatto importante che non si fa ricorso al concetto matematico di limite, questa

---

<sup>1</sup> Rosati S., “Fisica Generale I”, Ambrosiana, Milano, 1983, p. 683.

affermazione appare storicamente corretta. Comunque altri testi ne danno versioni diverse.

Si analizzeranno, in seguito, le dimostrazioni di equivalenza tra le versioni del principio abitualmente proposte e si cercherà di chiarire le diverse posizioni espresse riguardo il suo significato e la sua posizione all'interno della teoria termodinamica. Si vedrà, allora, come il III principio pone due tipi di problemi: il primo riguarda l'equivalenza delle sue diverse versioni, l'altro il suo status epistemologico (ipotesi-principio, teorema o legge sperimentale o semplice regola formale).

## **1. Analisi storica del lavoro di Nernst**

### **1.1 Origine del problema**

Il percorso seguito da Nernst nell'elaborazione del III principio è analizzato, in alcuni importanti articoli, da Hiebert<sup>2</sup>. Egli ricorda che il principio ha avuto origine dal tentativo di utilizzare i principi della termodinamica nello studio della chimica e, in particolare, dalla ricerca di una relazione matematica con la quale fosse possibile calcolare, in una trasformazione da uno stato di equilibrio ad un altro, la quantità massima di lavoro utile, detta anche affinità (A), data la quantità di energia termica scambiata (Q) determinabile attraverso misure termiche. L'obiettivo era quello di dare risposta a due fondamentali problemi; uno di carattere generale: perché alcune reazioni chimiche avvengono ed altre no? In quali condizioni una reazione raggiunge uno stato di equilibrio? Che avrebbe permesso di stabilire l'affinità chimica di una reazione e di risolvere i problemi dell'equilibrio e della spontaneità delle reazioni chimiche. E l'altro di carattere teorico: data la quantità totale di energia che accompagna una reazione chimica da uno stato di equilibrio ad un altro, è possibile calcolare la quantità massima di lavoro utile ottenibile? Come vedremo, quest'ultimo problema si può ridurre alla ricerca delle soluzioni dell'equazione di Gibbs-Helmholtz: a questo programma si dedica, in particolare, Nernst.

---

<sup>2</sup> Hiebert E. N., "Chemical Thermodynamics and the Third Law", in *Human implications of scientific advance*, Proceedings of the XVth International Congress of History of Science, Edimburgo 1978 (A), pp. 305-313; "Hermann Walther Nernst" in *Dictionary of Scientific Biography*, C.C. Gillispie (ed.), Scribner, New York, 1978 (B), pp. 436-443; idem, "Reflections on the origin and verification of the third law of thermodynamics", in K. Martinas et al. (eds.), *Thermodynamics. History and Philosophy*, World Scientific, Singapore, 1991, pp. 1-49.

A questo scopo egli rivolge la sua attenzione verso un nuovo campo di studi: il comportamento della materia condensata alle basse temperature; esso era regolato, fino ad allora, dalla regola di Thomsen-Berthelot del 1853 che rispondeva al secondo problema stabilendo l'uguaglianza tra il lavoro utile  $A$  ed il calore  $Q$ . Questa regola era essenzialmente una legge empirica che, pur non essendo valida in senso stretto, approssimava, in maniera abbastanza corretta, i dati sperimentali; in particolare a basse temperature. Essa comunque, era giudicata da Nernst ed altri insoddisfacente, sia per il fatto che appariva staccata ed avulsa dalla teoria termodinamica (dalla quale i fisici come Nernst, cercavano di dedurre la legge che determinasse l'affinità chimica di una reazione), sia per le discrepanze con i dati sperimentali che mano a mano si andavano accumulando e che costringevano ad introdurre varie ipotesi ad hoc per salvarne la validità.

Per superare queste difficoltà, dopo la pubblicazione dei lavori di Gibbs, si ricerca una soluzione del problema che parta dai principi della termodinamica ed in particolare dal secondo, espresso mediante l'equazione di Gibbs-Helmholtz. Questa equazione appare, nel lavoro di Nernst del 1906, nella forma:

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

È utile, a questo punto, esporre alcune considerazioni sull'equazione scritta in precedenza; si apre infatti un problema di "linguaggio", dato che i diversi autori presi in esame<sup>3</sup> esprimono l'equazione (1) usando simboli diversi per indicare le grandezze in gioco.

L'equazione di Gibbs-Helmholtz può essere presentata in due maniere diverse a seconda del tipo di trasformazione termodinamica a cui si fa riferimento<sup>4</sup>:

- 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  $(\partial \Delta F / \partial T)_V = -\Delta S$ .

<sup>3</sup> Cicognetti C., "Il teorema di Nernst e l'equazione di Gibbs-Helmholtz", in F. Bevilacqua (ed.), *Atti VII Congresso di Storia della Fisica*, Padova, 1986, pp. 53-59; Cropper W.H., "Walter Nernst and the Last Law", *Journal of Chemical Education*, Vol. 64, N.1, Gennaio 1987, pp. 3-8.; Hiebert, 1978 (B), pp. 436-443.

<sup>4</sup> Per un generico sistema termodinamico, il numero minimo di variabili necessarie a determinare il suo stato è dato dalla Regola di Gibbs:  $N = C + 2 - F$ ; dove  $C$  è il numero di specie chimiche e  $F$  il numero di fasi che compongono il sistema.

Grazie all'introduzione dei potenziali termodinamici ed all'equazione di Gibbs-Helmholtz che stabilisce il loro legame, allora si può rispondere al problema di carattere generale a cui si è accennato in precedenza. Infatti, il II principio stabilisce che per trasformazioni isoterme-isocore ed isoterme-isobare 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 il lavoro massimo o affinità A (ovverosia la parte dell'energia di reazione che può essere trasformata in lavoro meccanico utile), rispettivamente con  $-\Delta F$  e  $-\Delta G$ , secondo le relazioni  $A_{V,T} = -\Delta F$  e  $A_{P,T} = -\Delta G$ ; mentre con  $-\Delta U$  e  $-\Delta H$  si può identificare il calore di reazione Q (ovverosia l'energia totale scambiata durante reazione chimica), secondo le relazioni  $Q_{V,T} = -\Delta U$  e  $Q_{P,T} = -\Delta H$ . 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. Poiché, in generale, le reazioni chimiche sono trasformazioni isoterme-isobare oppure isoterme-isocore, il loro studio può essere ridotto, in definitiva, alla ricerca della soluzioni dell'equazione di Gibbs-Helmholtz (1). Questa equazione, di cui si è chiarito il significato, è il punto di partenza del lavoro di Nernst.

Il primo passo che compie il fisico tedesco è quello di determinare la soluzione generale della (1); essendo questa un'equazione differenziale ordinaria lineare non omogenea, la soluzione generale è data dalla somma di una soluzione particolare e della soluzione generale dell'omogenea associata:

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

La soluzione 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:

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

Allora si ottiene che:

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

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

$$A = -T \int_{T_0}^T \frac{Q}{T^2} dT + J(T_0)T \text{ dove } J(T_0) = \frac{A(T_0)}{T_0} \quad (5)$$

Dove  $J(T_0)$  rappresenta la costante di integrazione determinabile per mezzo della condizione iniziale  $A(T_0)$ . La relazione (5) può essere sviluppata mediante un'integrazione per parti; essa, allora, ricordando la relazione  $dQ = C_p dT$  valida per trasformazioni isobare<sup>5</sup>, assume la forma:

$$A = -T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT + \Delta Q + J(T_0)T \quad (6)$$

Dove la grandezza  $C_p$  (capacità termica a pressione costante), come risulta dalle osservazioni sperimentali, a basse temperature non è più costante (dipende, infatti, da  $T$ ). Le quantità  $\Delta Q$  e  $C_p$  possono essere entrambe valutate mediante misure calorimetriche; ma ciò non è possibile per la costante  $J(T_0)$  (la cui determinazione richiede, come vedremo, l'introduzione di un'ipotesi sul valore di  $dA/dT$  ad una data temperatura). A questo punto Nernst utilizza la legge di Kirchhoff (la legge era basata su dati sperimentali relativi ai gas, ma la Nernst applica anche ai solidi), per sviluppare, in serie di potenze intere della temperatura, i calori specifici di una sostanza:

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

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

$$A = \Delta Q - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \dots + J'(T_0)T \quad (8)$$

Ora, la determinazione della costante  $J'$  (che contiene tutti i termini in  $T_0$  provenienti dallo sviluppo in serie) richiede la conoscenza di  $A$  ad una data temperatura per una sostanza qualsiasi; infatti  $J'$  è determinata dalle "condizioni iniziali" di  $A$  ed è indipendente dai parametri del sistema.

I problemi generale e teorico della termodinamica chimica, esposti in precedenza, si riducono, quindi, ad un problema essenzialmente matematico: trovare il valore di  $J'$ . Questo problema impegna, tra il 1880 ed il 1905, numerosi chimici-fisici: il contributo fondamentale alla sua soluzione viene fornito da Nernst col suo "Nuovo teorema del calore", presentato nel 1906.

## 1.2 Il "teorema del calore" di Nernst del 1906

Nel suo lavoro Nernst attribuisce alla costante  $J$  che compare nella soluzione dell'equazione di Gibbs-Helmholtz un significato teorico e fisico

---

<sup>5</sup> In questo caso si è ipotizzata una trasformazione a pressione costante ma il discorso può essere ripetuto, seguendo gli stessi passaggi e senza perdere di generalità, per trasformazioni a volume costante, sostituendo  $C_p$  con  $C_v$ .

fondamentale, cioè non ristretto al contesto matematico della sua determinazione. Egli ricerca le proprietà comuni delle curve di A e di Q e ipotizza che queste risiedano nel loro carattere asintotico, quando la temperatura si avvicina allo zero assoluto (attribuisce, quindi, alla temperatura 0°K, un significato speciale). La relazione:

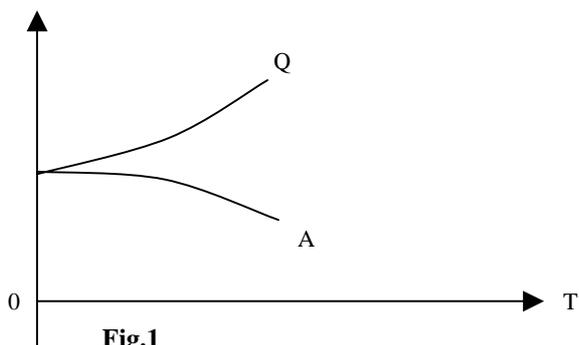
$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0 \quad (9)$$

stabilisce che, al tendere della temperatura verso lo zero assoluto, le curve dell'energia libera e dell'energia totale della reazione siano tangenti l'una all'altra (Fig.1). Essa esprime il contenuto del “nuovo teorema del calore” di Nernst<sup>6</sup>, determina il comportamento delle grandezze A e Q per  $T \rightarrow 0$  e, come caso particolare (per  $T = 0$ ), si riduce alla regola di Thomsen-Berthelot.

La relazione (9) permette inoltre di determinare la costante di integrazione J' dell'equazione (8), premessa necessaria all'applicazione delle leggi della termodinamica (espresse per mezzo dell'equazione di Gibbs-Helmholtz) allo studio delle reazioni chimiche. Infatti dalla (8) abbiamo che:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dQ}{dT} - \alpha \ln T - \alpha - 2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 + \dots + J' \quad (10)$$

Applicando alla relazione (10) il “teorema” di Nernst espresso dalla (9), si ha che  $J' = 0$ <sup>7</sup>.



In definitiva, gli elementi fondamentali del ragionamento di Nernst contenuto nel lavoro del 1906 (così come sono riassunti da Hiebert<sup>8</sup>) sono:

<sup>6</sup> Hiebert, 1991, pp. 25-26; Cicognetti, 1986, pp. 56-57.

<sup>7</sup> Infatti per  $T \rightarrow 0$ ,  $\alpha = \lim C_p = 0$ , come risulta applicando l'ipotesi di Nernst (9) alla (7), tenendo conto della relazione  $C_p = dQ/dT$ .

<sup>8</sup> Hiebert, 1991, pp. 26-27.

- 1) La determinazione della costante di integrazione  $J$  dell'equazione di Gibbs-Helmholtz può essere effettuata sperimentalmente solo in un numero limitato di casi e con notevoli difficoltà;
- 2) La validità della relazione  $A = Q$  è ristretta alle basse temperature;
- 3) La relazione tra  $A$  e  $Q$  non può essere determinata usando solo il I e II principio della termodinamica, ma ha bisogno dell'introduzione di una nuova, fondamentale ipotesi;
- 4) L'ipotesi necessaria alla determinazione teorica della costante  $J$  costituisce una nuova legge della termodinamica chimica.

È da sottolineare che Cicognetti muove diverse critiche, dal punto di vista logico e matematico, al “teorema del calore” di Nernst. Egli afferma che il ragionamento seguito per la determinazione della costante di integrazione  $J$  “risulta estremamente debole nei suoi assunti teorici, e l'indeterminazione della costante è, dal punto di vista delle equazioni differenziali, un problema inesistente”<sup>9</sup>. Le frasi precedenti vengono giustificate da un ragionamento secondo il quale attribuire, come fa Nernst, alla costante  $J$  un ruolo di limitazione rispetto alla descrizione fisica delle reazioni chimiche (cosicché la sua conoscenza costituirebbe un completamento della teoria termodinamica), equivarrebbe “all'affermazione, in meccanica, dell'incompletezza delle equazioni del moto dovuta a delle costanti indeterminate” (dipendenti dalle condizioni iniziali)<sup>10</sup>.

Ora la critica di Cicognetti non tiene conto del fatto che la termodinamica è una teoria fisica che usa variabili continue ma positive e, nel caso in esame, ha la necessità di determinare una soluzione particolare dell'equazione (1) in un intorno di  $T = 0$  (che assume un ruolo speciale nella teoria); ciò malgrado il fatto che  $T = 0$  rappresenti un limite invalicabile. In questo senso la termodinamica presenta una differenza radicale rispetto alle variabili che intervengono nelle equazioni della meccanica.

### 1.3 Nernst ed i contrasti intorno al III principio

Nernst aveva ricevuto un'educazione da fisico ma, durante la sua carriera scientifica si era occupato soprattutto di problemi di chimica-fisica,

---

<sup>9</sup> Cicognetti, 1986, pp. 58.

<sup>10</sup> Cicognetti, 1986, pp. 58. Il paragone comunque appare improprio. Infatti in termodinamica un'equazione differenziale come quella in questione riguarda tutti i sistemi possibili nella realtà, non le soluzioni per un dato sistema; quindi è un'affermazione sulla realtà dei sistemi in generale, non delle soluzioni di uno in particolare.

diventando un protagonista nelle ricerche volte all'applicazione dei principi della termodinamica alla chimica.

A partire dal 1906, però, col fondamentale risultato contenuto nel suo "teorema del calore", il lavoro di ricerca di Nernst subisce un cambiamento di direzione, per tornare alla fisica pura. Infatti, da allora in poi, la sua ricerca segue due direzioni: da una parte tenta di accumulare una ampia base sperimentale a sostegno del suo "teorema"; dall'altra, stabilisce per esso un nuovo status epistemologico, che ne amplia il campo d'applicazione: da semplice legge empirica, ristretta ai fenomeni termochimici, a nuovo principio fondamentale, da affiancare agli altri, a completamento della teoria termodinamica.

Negli anni tra il 1906 ed il 1912, Nernst attribuisce sempre più importanza al suo risultato, a cui, oramai, ci si riferisce comunemente come al III principio della termodinamica. Nel contempo alcuni fisici mostrano una certa resistenza verso il "teorema" di Nernst (che non si sapeva se considerare come un fisico o un chimico): esso viene inteso come strettamente legato alla soluzione di un problema chimico, senza che assuma il ruolo di principio fondante della termodinamica. Il dibattito intorno alla sua validità ed alla sua corretta versione si sviluppa anche al Congresso Solvay di Brussel del 1911, durante il quale il principio di Nernst viene messo a confronto con i risultati della teoria quantistica dei calori specifici dei solidi, proposta da Einstein nel 1907 ( $C_{p,v} \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$ ); l'accordo risulta totale (come viene notato da Einstein in una lettera a Besso<sup>11</sup>).

Al nuovo principio dedica attenzione Planck; il quale, nella terza edizione del suo testo di termodinamica (1911), critica l'enunciato di Nernst e ne propone uno alternativo, che essendo basato sul concetto di entropia sembra essere molto più generale e sintetico:  $\lim \Delta S = 0$  per  $T \rightarrow 0$ . Inoltre Planck lega il III principio a considerazioni statistiche, sulla base della relazione tra entropia e probabilità, già introdotta da Boltzmann.

La nuova versione ed i fondamenti statistici e quantistici del principio non convincono Nernst; che nel 1912 enuncia il suo "teorema" in una maniera che è meno legata al problema particolare da cui è nato e che ne mette maggiormente in evidenza il carattere di principio fisico fondante della termodinamica. In questa nuova versione il principio viene espresso da un'affermazione negativa che, a prima vista, sembra essere in opposizione con quella di Planck: "È impossibile raggiungere lo zero assoluto" o, più precisamente, "È impossibile realizzare una macchina termica che sia capace di raffreddare una (qualsiasi) sostanza sino alla temperatura dello zero

---

<sup>11</sup> Hiebert, 1978 (A), pp. 310.

assoluto”. Successivamente, come riporta Hiebert<sup>12</sup>, egli fornisce una dimostrazione della coerenza del ”teorema” nella sua nuova versione, con il principio di impossibilità del moto perpetuo. Allo scopo ragiona per assurdo, basandosi sul ciclo di Carnot: infatti, la possibilità di raggiungere lo zero assoluto, cioè la temperatura di 0°K, comporta che una macchina termica di Carnot abbia rendimento uguale ad 1 (basta ricordare la formula del rendimento della macchina di Carnot), ovverosia un moto perpetuo di seconda specie, eventualità esclusa dal secondo principio.

Questo punto appare molto importante e merita di essere ulteriormente approfondito; infatti se quella di Nernst fosse effettivamente una dimostrazione, implicherebbe di considerare il nuovo principio (nella versione ”Impossibilità di raggiungere lo zero assoluto”) come una conseguenza del II principio, ovverosia “L’impossibilità di un moto perpetuo di seconda specie”.. In questo caso il III principio sarebbe solo un teorema (in accordo con la sua denominazione originaria), legato al contenuto fisico dei principi della termodinamica. Una risposta a questa questione può venire solo da un’analisi approfondita del testo originale di Nernst (che, per il momento, non è stato possibile effettuare).

Il tentativo di Nernst appare, in definitiva, quello di legare il più possibile il suo “teorema” agli altri principi della termodinamica, sganciandolo dalla sua origine “chimica”, senza però fare ricorso né al concetto di entropia (che egli considera superfluo ed inefficace), né ai concetti di analisi statistica per la termodinamica (attraverso il legame entropia–probabilità), od ai risultati della teoria quantistica.

Nella discussione che si sviluppa tra Nernst e Planck sulla versione corretta del III principio, interviene anche Einstein (che, in quegli anni, si interessava al problema del comportamento dei calori specifici a basse temperature). Egli prende decisamente posizione a favore di Nernst; infatti sostiene, mediante un esperimento concettuale, che dalla versione di Planck non è possibile dedurre quella di Nernst. Malgrado ciò la versione proposta da Planck viene accettata dalla maggioranza dei fisici, poiché il concetto di entropia è considerato più familiare ed elegante; e permette un immediato raccordo alle più recenti conquiste della termodinamica statistica, nell’interpretazione di Boltzmann; inoltre, pesa anche il fatto che l’opera di

---

<sup>12</sup> “Piuttosto che fornirne una dimostrazione, Nernst ha dimostrato la consistenza del principio con l’impossibilità di un *moto perpetuo*.. Allo scopo di evitare di presentare l’idea in termini di grafici entropia-temperatura, Nernst presenta la sua dimostrazione nella forma di un ciclo di Carnot”, Hiebert, 1978 (B), pp. 443.

Nernst appare ancora troppo strettamente legata alla teoria chimica ed a problemi di ordine pratico ed empirico.

Si può quindi concludere che il III principio della termodinamica ha le sue radici nella teoria chimica, cioè nella ricerca, mediante le equazioni della termodinamica, di una soluzione al problema chimico fondamentale della spontaneità delle reazioni; quindi esso nasce grazie all'opera di Nernst, nell'ambito del programma di lavoro della chimica-fisica. Entra, poi, a far parte completamente della teoria fisica ed in particolare della termodinamica, provocando un'accesa discussione sulla sua interpretazione, i suoi fondamenti e la sua formulazione.

## 1. Versioni moderne del III principio

### 2.1 Irraggiungibilità dello zero assoluto vs. $\Delta S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$

Come già esposto nell'introduzione, il problema del ruolo da attribuire al III principio della termodinamica appare ancora irrisolto. Lo spunto da cui è partita l'analisi che segue, è contenuto in una domanda apparsa sulla rivista americana degli insegnanti di fisica in cui vengono esposti i principali problemi sollevati dal III principio<sup>13</sup>. In essa si afferma che i problemi posti da questo principio sono essenzialmente due: il primo riguarda "the equivalence of two often-read formulation of the law" e sarà affrontato ampiamente in seguito. Il secondo, invece, investe il ruolo da attribuire al principio nell'ambito della teoria termodinamica e cioè se "the content of the third law come to be regarded as a *law*, presumably one of the pillars upon which thermodynamics is built". Infatti, nello stesso articolo si legge: "the third law seems to us to be distinctly less fundamental than the zeroth through second laws" ed ancora: "the world would be a dramatically different place if either the zeroth, first, or second laws of thermodynamics were to be repealed, but a repeal of the third law would not seem to us have any noticeable effect".

Le versioni del III principio solitamente proposte sono di due tipi. Una è incentrata sul comportamento dell'entropia di un sistema nelle vicinanze della temperatura dello zero assoluto e afferma che: "Quando la temperatura di un sistema tende allo zero assoluto, la sua entropia tende ad un valore costante  $S_0$  che è indipendente dalla pressione, dallo stato di aggregazione e da tutti gli altri parametri termodinamici" – Prop.1 ( $S \rightarrow S_0$  e  $\Delta S \rightarrow 0$  per

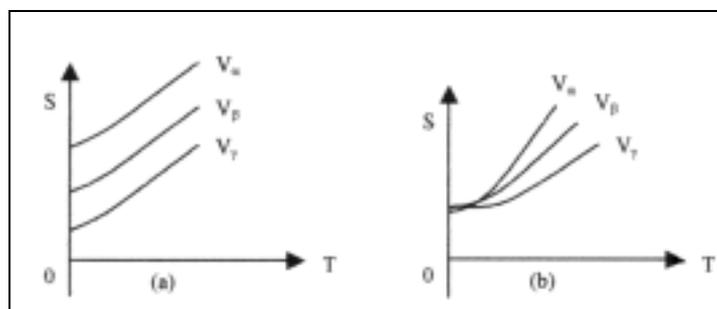
---

<sup>13</sup> Blau S. e Halfpap B., "What is the third law of thermodynamics trying to tell us?", *Am. J. Phys.* 64 (1), Gennaio 1996, pp. 13-14.

$T \rightarrow 0$ ). Il che significa che per un qualsiasi sistema termodinamico, l'entropia si avvicina asintoticamente ad un valore limite indipendente dalle variabili di stato e dalla trasformazione eseguita, al tendere della temperatura allo zero assoluto. L'altra ha la forma di un principio di impossibilità, forma nella quale possono essere espressi anche gli altri due principi della termodinamica, ed afferma che: "La temperatura dello zero assoluto non può essere raggiunta da alcuna successione finita di trasformazioni termodinamiche" – Prop.2.

A volte, nei testi presi in esame, queste due versioni vengono presentate entrambe e ne viene data una dimostrazione di equivalenza. Ad esempio, nel caso del testo di Sommerfeld<sup>14</sup>, da cui abbiamo tratto i precedenti enunciati, la Prop.2 compare solo come una conseguenza della Prop.1 (viene fornita una dimostrazione di deducibilità simile a quella di Klein, illustrata in seguito), che viene chiamata III principio della termodinamica. C'è da notare, comunque, che Sommerfeld affianca alla Prop.1 (che attribuisce a Planck) la versione originale del "Teorema del calore" di Nernst, espressa dalla relazione (9), e successivamente dimostra l'equivalenza dei due enunciati del III principio (a proposito del quale afferma: "È il più ingegnoso sviluppo della termodinamica classica del nostro secolo").

Klein<sup>15</sup> introduce le due versioni a partire dalla discussione sul comportamento dell'entropia quando la temperatura tende allo zero assoluto: dato il comportamento (sperimentalmente comprovato) dei calori specifici a basse temperature ( $C_{v,p} \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$ ) il grafico (T,S), di trasformazioni isocore, potrebbe avere come possibile andamento uno dei due indicati nella Fig.2:



**Fig.2**

<sup>14</sup> Sommerfeld, "Thermodynamics and statistical mechanics", 1964, pp. 71-75.

<sup>15</sup> Klein M.J., "The Laws of Thermodynamics" in R. de Groot, *Termodinamica dei processi irreversibili*, SIF Ravenna School, 1959, X, pp. 12-15.

Ora, afferma, Klein il contenuto del III principio risiede proprio nell'affermazione che il grafico che descrive correttamente l'andamento dell'entropia all'avvicinarsi allo zero assoluto, è quello di Fig.2b (quindi la sua preferenza va ad un enunciato del tipo Prop.1).

Dopodiché, l'autore enuncia le suddette due versioni del principio e ne fornisce una dimostrazione di equivalenza che si svolge secondo le seguenti linee:

- Prop.2  $\Rightarrow$  Prop.1

Se la Prop.1 (che afferma che al tendere della temperatura allo zero assoluto le differenze di entropia tra le curve isocore in un diagramma (T, S) tendono a 0) fosse falsa, il diagramma (T, S), che descrive correttamente lo stato di un sistema termodinamico a basse temperature, sarebbe quello riportato in fig.3 e varrebbe la relazione  $S(V_\beta, 0) \neq S(V_\alpha, 0)$ .

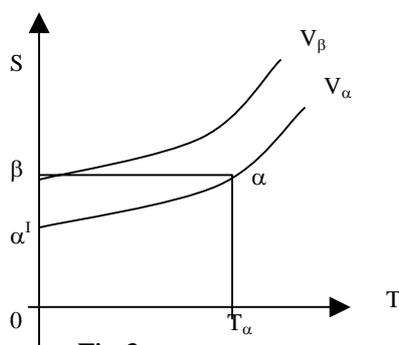


Fig.3

Ma allora ci sarebbe una trasformazione adiabatica reversibile  $\alpha \rightarrow \beta$  che permetterebbe di raggiungere lo zero assoluto (negazione Prop.2), purché la temperatura dello stato iniziale  $T_\alpha$  sia scelta in maniera tale che:

$$S(V_\alpha, T_\alpha) - S(V_\alpha, 0) = S(V_\beta, 0) - S(V_\alpha, 0) \Rightarrow S(V_\alpha, T_\alpha) = S(V_\beta, 0) \quad (11)$$

In tal caso per la trasformazione isocora  $\alpha \rightarrow \alpha'$ , si ha che:

$$(\Delta S)_{\alpha \rightarrow \alpha'} = \int_0^{T_\alpha} \frac{\delta Q}{T} = \int_0^{T_\alpha} \frac{C_V}{T} dT = S(V_\beta, 0) - S(V_\alpha, 0) \quad (12)$$

Questa relazione è verificata, per ogni  $V_\alpha$  e  $V_\beta$  distinti, a condizione che il membro di destra non sia zero (poiché  $C_V > 0$  e  $T > 0$ , quindi tutto l'integrale  $> 0$ ). Quindi:  $\neg$ Prop.1  $\Rightarrow$   $\neg$ Prop.2 e da ciò, in accordo con la logica classica, Prop.2  $\Rightarrow$  Prop.1.

- Prop.1  $\Rightarrow$  Prop.2

Viceversa se la Prop.2 fosse falsa (ovverosia la temperatura dello zero assoluto fosse raggiungibile), allora, al tendere della temperatura allo zero

assoluto, l'entropia dello stato  $V_\alpha$  sarebbe diversa da quella dello stato  $V_\beta$  (negazione Prop.1). Infatti, ipotizzando di realizzare una trasformazione adiabatica reversibile  $\alpha \rightarrow \beta$  che conduca a  $T = 0$ , si ottiene che  $S(V_\alpha, T_\alpha) = S(V_\beta, 0)$ <sup>16</sup>. Ora, poiché l'entropia è una funzione crescente della temperatura per una qualsiasi trasformazione isocora (infatti  $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T > 0$ ) e  $T_\alpha > 0$ , si ha che  $S(V_\alpha, T_\alpha) > S(V_\alpha, 0)$  e  $S(V_\beta, 0) > S(V_\alpha, 0)$ ; quindi le differenze di entropia, in prossimità dello zero assoluto, non si annullano. In definitiva:  $\neg \text{Prop.2} \Rightarrow \neg \text{Prop.1}$ ; ciò completa la dimostrazione di equivalenza (che, come si vede, è sviluppata mediante un ragionamento per assurdo).

Un punto di vista simile si trova esposto in Guggenheim<sup>17</sup>; egli esprime il contenuto del III principio mediante la relazione:  $S_0^\alpha = S_0^\beta$ , per  $T \rightarrow 0$  (e quindi la loro differenza  $\Delta S \rightarrow 0$ ), dove  $S_0^\alpha$  e  $S_0^\beta$  rappresentano i valori limite dell'entropia di un sistema che si trova rispettivamente negli stati  $\alpha$  e  $\beta$ . La relazione va intesa come un'indicazione sul comportamento delle curve che rappresentano una qualsiasi trasformazione nel piano (T,S), al tendere della temperatura allo zero assoluto (Prop.1). L'autore, quindi, enuncia la seguente proposizione: "È impossibile con qualsiasi procedimento, non importa quanto idealizzato, ridurre la temperatura di qualsiasi sistema alla temperatura dello zero assoluto mediante un numero finito di operazioni" (Prop.2, a cui attribuisce il nome, ma non lo status, di teorema). Successivamente presenta una dimostrazione dell'equivalenza tra le due proposizioni che si svolge nella maniera seguente:

- Prop.2  $\Rightarrow$  Prop.1

Mediante le relazioni (13) e (14), è realizzabile il calcolo dell'entropia di un sistema negli stati  $\alpha$  e  $\beta$  che si trovano su delle isocore (di volume rispettivamente  $V_\alpha$  e  $V_\beta$ ), per una generica temperatura T, nel caso di trasformazioni reversibili (le uniche per le quali vale il segno di uguaglianza):

$$S_T^\alpha = S_0^\alpha + \int_0^T \frac{C_\alpha}{T} dT \quad (13)$$

---

<sup>16</sup> Questa passaggio della dimostrazione non è completamente soddisfacente, infatti presuppone che l'unica trasformazione ipotizzabile per raggiungere lo zero assoluto sia una trasformazione adiabatica reversibile, ovvero sia una trasformazione isoentropica. Ciò non è giustificato in alcuna maniera ed appare arbitrario.

<sup>17</sup> Guggenheim E. A., *Thermodynamics*, North Holl., 1967, pp. 157-159.

$$S_T^\beta = S_0^\beta + \int_0^T \frac{C_\beta}{T} dT \quad (14)$$

Supponiamo di effettuare una trasformazione adiabatica dallo stato  $\alpha$ , a temperatura  $T_1$ , allo stato  $\beta$ , a temperatura  $T_2$  (ed allo scopo di ottenere allora una temperatura finale la più piccola possibile è sicuramente più conveniente riferirsi a trasformazioni reversibili), abbiamo allora che:

$$(\Delta S)_{\alpha \rightarrow \beta} = S_{T_2}^\beta - S_{T_1}^\alpha = 0 \Rightarrow S_0^\alpha + \int_0^{T_1} \frac{C_\alpha}{T} dT = S_0^\beta + \int_0^{T_2} \frac{C_\beta}{T} dT \quad (15)$$

Nel caso in cui  $T_2$  fosse 0, la (15) diventerebbe:

$$S_0^\beta - S_0^\alpha = \int_0^{T_1} \frac{C_\alpha}{T} dT \quad (16)$$

Ora la relazione (16) può essere valida solo se  $S_0^\beta - S_0^\alpha > 0$  (dato che l'integrale è  $> 0$ ), in tal caso sarebbe possibile scegliere una temperatura  $T_1$  soddisfacente la relazione (16) e tale che la trasformazione  $\alpha \rightarrow \beta$ , condurrebbe ad uno stato finale con  $T_2 = 0$  ( $-\text{Prop.1} \Rightarrow -\text{Prop.2}$ ).

Ma, allora, dall'ipotesi dell'irraggiungibilità dello zero assoluto, si ha che:

$$S_0^\beta \leq S_0^\alpha \quad (17)$$

Un ragionamento analogo può essere effettuato con la trasformazione inversa  $\beta \rightarrow \alpha$ , scambiando gli indici  $\alpha$  e  $\beta$  ed il verso della disuguaglianza:

$$S_0^\alpha \leq S_0^\beta \quad (18)$$

Dalla (17) e (18) si ottiene la relazione:  $S_0^\alpha = S_0^\beta$  che si voleva dimostrare.

- Prop.1  $\Rightarrow$  Prop.2

Per la seconda parte della dimostrazione di equivalenza si parte dalle relazione  $S_0^\alpha = S_0^\beta$  (Prop.1); questa implica che per una trasformazione adiabatica reversibile  $\alpha \rightarrow \beta$ , data la seconda parte della (15), la temperatura iniziale  $T_1$  e quella finale  $T_2$  sono legate dalla relazione:

$$\int_0^{T_1} \frac{C_\alpha}{T} dT = \int_0^{T_2} \frac{C_\beta}{T} dT \quad (19)$$

Per raggiungere  $T_2 = 0$  bisognerebbe allora che fosse:

$$\int_0^{T_1} \frac{C_\alpha}{T} dT = 0 \quad (20)$$

Ma poiché  $C_\alpha > 0$  sempre, è impossibile che la (20) sia soddisfatta per ogni  $T_1 \neq 0$  (infatti anche ponendo  $C_\alpha = \min C_\alpha$ , si avrebbe  $\min C_\alpha (\ln T_1 - \ln 0) = \min C_\alpha \ln T_1 + \infty > 0$ ). Quindi la trasformazione ipotizzata non può essere

utilizzata per raggiungere lo zero assoluto. Un ragionamento simile può essere fatto per la trasformazione inversa  $\beta \rightarrow \alpha$ . Inoltre la dimostrazione presentata in precedenza è ancora valida nel caso che la trasformazione  $\alpha \rightarrow \beta$  sia irreversibile (anzi la sua correttezza è ancora più evidente, in quanto il segno di  $=$  sarebbe sostituito dal segno di  $<$ ). Quindi, Prop.1  $\Rightarrow$  Prop.2, così da completare la dimostrazione di equivalenza.

L'enunciato del III principio fornito da Wilks<sup>18</sup> afferma che "l'entropia di un qualsiasi sistema in equilibrio tende a zero" al tendere della temperatura verso lo zero assoluto (ovvero  $S \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$ ). Dato che, la funzione  $S$  viene definita a meno di una costante arbitraria, questo enunciato è equivalente all'espressione  $\Delta S \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$  (Prop.1). L'autore fornisce successivamente, a partire dal III principio così formulato, due differenti dimostrazioni dell'impossibilità di raggiungere lo zero assoluto mediante un numero finito di trasformazioni (Prop.2). La prima dimostrazione utilizza dei diagrammi  $(T,S)$ ; la seconda, più analitica, si basa sul seguente ragionamento:

- Prop.1  $\Rightarrow$  Prop.2

Data una trasformazione adiabatica  $\alpha \rightarrow \beta$  che va da uno stato a temperatura  $T_1$  ed entropia  $S_{T_1}^\alpha$  ad uno stato a temperatura  $T_2$  (minore) ed entropia  $S_{T_2}^\beta$ , queste, in generale, sono legate dalla relazione:

$$S_{T_1}^\alpha \leq S_{T_2}^\beta \quad (21)$$

Dove il segno di uguaglianza si applica alle trasformazioni reversibili. Dal III principio espresso nella forma  $S_0^\alpha = S_0^\beta = 0$  e dalla definizione di entropia, relazione (13-14), si ottiene che:

$$S_{T_1}^\alpha = \int_0^{T_1} \frac{C_\alpha}{T} dT \quad \text{e} \quad S_{T_2}^\beta = \int_0^{T_2} \frac{C_\beta}{T} dT \quad (22)$$

Dove  $C_\alpha$  e  $C_\beta$  sono i valori dei calori specifici corrispondenti ai valori  $\alpha$  e  $\beta$  delle altre variabili di stato (esclusa la temperatura). Se  $T_2 = 0$ , allora anche  $S_{T_2}^\beta = 0$ , così da (21) e (22) si avrebbe:

$$\int_0^{T_1} \frac{C_\alpha}{T} dT \leq 0 \quad (23)$$

Ma poiché  $C_\alpha$  è una grandezza positiva, la relazione (23) non può essere soddisfatta e quindi, alla fine della trasformazione, lo zero assoluto non può essere raggiunto ( $\neg$ Prop.2  $\Rightarrow$   $\neg$ Prop.1). Il ragionamento, quindi, è

---

<sup>18</sup> Wilks J., *The Third Law of Thermodynamics*, Oxford, 1961, pp. 114-115.

praticamente identico a quello presentato da Guggenheim nella seconda parte della sua dimostrazione di equivalenza (anche se in questo caso viene posto maggiormente in evidenza che si tratta di una dimostrazione per assurdo).

Buchdahl<sup>19</sup> presenta il seguente enunciato del III principio: “La funzione entropia di un sistema chiuso ha lo stesso valore finito per tutti gli stati in cui  $T = 0$ ”<sup>20</sup>. In precedenza egli ha introdotto la relazione:  $S \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$  (che, come abbiamo già visto nel caso dell’enunciato di Wilks, è equivalente alla Prop.1).

Un enunciato analogo a quella di Buchdahl viene denominato da Landsberg<sup>21</sup> “Teorema di Nernst”. Egli dimostra, mediante l’analisi matematica di un particolare sistema, che questo “teorema” non è deducibile dal II principio, con l’aggiunta dell’ipotesi sul comportamento delle capacità termiche a volume costante a basse temperature:  $C_V \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$ . Quindi, il “teorema” appare tale solo da un punto di vista storico e nominalistico; infatti, l’analisi del suo contenuto fisico rivela, secondo Landsberg, che si tratta di un principio, non deducibile dagli altri della teoria termodinamica. Ciò malgrado l’aggiunta di ipotesi supplementari (dettate da osservazioni sperimentali), quali quelle sull’andamento delle capacità termiche all’approssimarsi della temperatura allo zero assoluto.

Pippard<sup>22</sup> parte dall’enunciato che “lo zero assoluto non è raggiungibile per mezzo di nessuna serie finita di trasformazioni”. Lo definisce III principio della termodinamica data la sua importanza e la dimostrazione, che lui stesso fornisce, dell’indipendenza dagli altri due principi. Successivamente egli sviluppa il seguente ragionamento: in un diagramma (T, S) nessuna superficie isoentropica connette un punto a temperatura zero con un altro punto a temperatura superiore e, poiché l’entropia assume un valore finito allo zero assoluto, tutti i punti a questa temperatura si trovano su una stessa superficie isoentropica<sup>23</sup>. Quindi, afferma l’autore, possiamo

---

<sup>19</sup> Buchdahl H., “The sign of T. The third law”, in *Twenty Lectures on Thermodynamics*, Oxford, pp. 27-29.

<sup>20</sup> A cui attribuisce un valore solamente formale in quanto tratta del comportamento di una funzione a  $T = 0$ , e “il sistema stesso non può [mai] trovarsi allo zero assoluto”.

<sup>21</sup> Landsberg P.T., “A comment on Nernst’s theorem”, *J. Phys. A. Math. Gen.* **22**, 1989, pp. 139-141.

<sup>22</sup> Pippard A.B., *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge, 1966, 51.

<sup>23</sup> Questa affermazione non appare del tutto convincente, infatti presuppone che l’entropia sia una funzione sempre crescente rispetto alla temperatura. Ora ciò appare sicuramente valido solo per trasformazioni isocore o isobare.

dare una versione alternativa del III principio mediante l'enunciato: "Se la temperatura tende allo zero, la variazione dell'entropia in qualsiasi trasformazione reversibile, tende a zero"; enunciato che appare equivalente all'espressione  $\Delta S \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$  (Prop.2  $\Rightarrow$  Prop.1).

Infine Rothstein<sup>24</sup> afferma che il contenuto del III principio è dato dal fatto che: "È impossibile, con qualsiasi procedura non importa quanto idealizzata, ridurre la temperatura di un sistema allo zero assoluto mediante un numero finito di trasformazioni"; enunciato equivalente alla Prop.2.

La tabella che segue riassume le diverse versioni del principio e le eventuali dimostrazioni di equivalenza fornite dagli autori presi in considerazione: ne risulta un evidente disaccordo.

AUTORE	Teorema o Principio	VERSIONE PROPOSTA Prop.1 - $\Delta S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$ Irraggiungibilità dello zero assoluto	Dimostrazione di equivalenza
Nernst I (1906)	T	"Teorema del calore"	-
Nernst II (1912)	P	Prop.2	-
Planck (1911)	P	Prop.1 <sup>(*)</sup>	-
Rothstein (1955)	P	Prop.2	-
Klein (1959)	P	Prop.1 – Prop.2	1 $\Leftrightarrow$ 2
Wilks (1961)	P	Prop.1	1 $\Rightarrow$ 2
Sommerfeld (1964)	P	Prop.1 <sup>(**)</sup> – "Teorema del calore"	1 $\Rightarrow$ 2
Pippard (1966)	P	Prop.1 – Prop.2 <sup>(**)</sup>	1 $\Leftarrow$ 2
Guggenheim (1967)	P	Prop.1 – Prop.2	1 $\Leftrightarrow$ 2
Buchdahl (1965)	P	Prop.1	-
Landsberg (1989)	P	Prop.1	-

(\*) Nel caso di Planck, la Prop.1 viene espressa nella forma  $\lim \Delta S = 0$  per  $T \rightarrow 0$ , che è diversa da quella degli altri autori nel senso che presuppone che le differenze di entropia allo zero assoluto possano essere calcolate con precisione assoluta attraverso il processo di limite e non solo approssimate mediante un procedimento effettivo.

(\*\*) Indica la versione che l'autore considera più adeguata ad esprimere il principio.

## 2.2 Ipotesi-principio, teorema o legge sperimentale?

L'altro problema fondamentale posto dalla storia del III principio riguarda l'interpretazione da attribuire al "teorema del calore" di Nernst: ipotesi-

<sup>24</sup> Rothstein J., "Physical Demonology", *Methodos* 9, 1955, pp. 99-100.

principio, teorema, legge sperimentale o semplice relazione formale? Per tentare di dare una risposta a questa questione, si possono trarre alcune conclusioni dalla storia del lavoro di Nernst e dalle versioni del principio, tratte da testi moderni, presentate in precedenza.

Come esposto in precedenza, la genesi del “teorema” appare davvero inusuale: a partire dalla risoluzione un problema generale della nuova teoria chimica-fisica (perché alcune reazioni chimiche avvengono ed altre no? Ovverosia, in quali condizioni una reazione raggiunge uno stato di equilibrio?), si introduce un problema di natura teorica (data la quantità di energia che accompagna una reazione chimica da uno stato di equilibrio ad un altro, è possibile calcolare la quantità massima di lavoro utile ottenibile?). Questo problema, a sua volta, dà luogo ad un problema di ordine matematico (la determinazione della costante di integrazione  $J$ ), che poi conduce effettivamente al “teorema” di Nernst del 1906. Successivamente, nel 1912, Nernst riformula il risultato ottenuto e parla esplicitamente, di questa nuova versione del “teorema del calore” come del “III principio della termodinamica”, da affiancare agli altri due, a completamento della teoria termodinamica<sup>25</sup>. Infine, nella successiva polemica con Planck (che tenta di ricondurre tutto al concetto di entropia e di dare al principio una versione che usi la matematica usuale nell’elaborazione dei fisici), Nernst appare ormai definitivamente convinto della validità generale del risultato raggiunto, tanto che ne rivendica anche la particolare forma dell’enunciato (un principio di impossibilità), che si accorda con gli altri due principi della termodinamica, almeno nella loro espressione originaria, di principi di impossibilità del moto perpetuo di I e di II specie, prima che altri, e Planck stesso, riformulassero tutto in termini di energia ed entropia.

In definitiva, esiste la possibilità di una scelta tra due diversi versioni del principio: la prima che ha la forma di un principio di impossibilità, usa come unico formalismo la logica, escludendo dalla teoria matematizzata alcuni processi che, invece, sarebbero possibili secondo il I e II principio della termodinamica. Ed un’altra, invece, che usa il formalismo matematico (in particolare il concetto di limite) per affermare una proprietà fondamentale della grandezza fisica entropia.

---

<sup>25</sup> Rimane comunque aperta, a questo proposito, la questione di come debba essere considerata la sua “dimostrazione” di coerenza (citata da Hiebert), condotta mediante il ciclo di Carnot, tra il nuovo principio e gli altri principi della teoria: infatti, se questa risultasse una vera dimostrazione di deducibilità, per il III principio apparirebbe più opportuna la primitiva denominazione di “teorema”.

Nelle versioni moderne passate in rassegna, vi è, inoltre, una certa indecisione sull'interpretazione da dare al "teorema" di Nernst nell'ambito della teoria termodinamica (vedi la tabella riassuntiva). Questo è, ad esempio, il caso di Landsberg<sup>26</sup> che parla esplicitamente di "teorema di Nernst", salvo poi dedicare tutto il suo articolo alla dimostrazione del fatto che le ipotesi poste alla sua base sono insufficienti alla sua deduzione. Concordi, invece, sono gli sforzi degli autori presi in esame, per ricercare delle soddisfacenti dimostrazioni di equivalenza tra le due versioni proposte del principio. Ciò al chiaro scopo rassicurante di ridurre il problema (la presenza di versioni alternative) ad una semplice disputa sulle tecniche matematiche e la forma logica attraverso le quali esprimere il principio. Bisogna notare però, che queste dimostrazioni, presentano, in diversi casi, dei passaggi controversi e poco chiari, fanno sempre ricorso a forme di ragionamento per assurdo, a concetti idealizzati (trasformazioni reversibili) e ad astrazioni rispetto ai fenomeni fisici reali; cioè non sono quelle più solide, secondo la didattica tradizionale.

---

<sup>26</sup> Landsberg, 1989.