IL TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA ALLA LUCE DELLA MATEMATICA COSTRUTTIVA

Paolo Saiello

Università di Napoli

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

«Cosa tenta di dirci il terzo principio della termodinamica?» Questa domanda è apparsa su un'importante rivista americana di fisica[1]. In effetti riguardo al terzo principio della termodinamica sorgono due generi di questioni: la prima riguarda l'esistenza di due versioni diverse e discordanti del principio e la correttezza delle dimostrazioni della loro equivalenza logica. La seconda, il significato e il ruolo da attribuire al principio all'interno della teoria termodinamica, ovvero se debba essere considerato come una legge universale e indipendente dagli altri due principi. Entrambe le questioni necessitano di un'analisi di tipo sia storico che epistemologico. A questo scopo, dopo aver brevemente ricostruito il percorso che ha portato Nernst dal suo *Teorema del calore* al terzo principio della termodinamica, sarà utilizzato uno schema interpretativo della storia della fisica, recentemente proposto, che tiene conto di alcuni fondamentali risultati riguardanti il rapporto tra fisica e matematica e la rilevanza della matematica costruttiva nella formulazione di una teoria fisica. In conclusione verrà avanzata un'ipotesi esplicativa delle difficoltà riscontrate nelle dimostrazioni di equivalenza delle due versioni del principio e, più in generale, del suo ruolo all'interno della teoria termodinamica.

Dal punto di vista storico, il terzo principio della termodinamica ha le sue radici nel programma di ricerca della chimica fisica che, alla fine dell'Ottocento, si propone di applicare i principi della termodinamica allo 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 (la funzione lavoro massimo A), a partire dalla conoscenza della quantità totale di energia termica scambiata (il calore di reazione Q), ottenibile attraverso misure termiche. A questo problema, di carattere teorico, se ne aggiungeva un altro più generale: perché alcune reazioni chimiche avvengono e 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 attraverso i principi della termodinamica, espressi con l'equazione di Gibbs-Helmholtz:

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

[1] S. Blau e B. Halfpap, *What Is the Third Law of Thermodynamics Trying to Tell us?*, in «Am. J. Phys.», 64 (1), 1996, pp. 13-14.

In questo progetto di ricerca si inserisce l'opera di Nernst[2], il quale, pur avendo ricevuto un'educazione da fisico, si occupa, in quegli anni, soprattutto di ricerche di chimica fisica, diventandone un protagonista. Nernst rileva che nella soluzione dell'equazione (1) compare una costante di integrazione J_0 che, tranne alcuni casi particolari, non può essere determinata con misure sperimentali, ma solo attraverso l'introduzione di una nuova ipotesi teorica di grande importanza. Infatti, il calcolo della costante J_0 è una condizione indispensabile per risolvere l'equazione di Gibbs-Helmholtz, applicare con successo i principi della termodinamica allo studio delle reazioni chimiche e risolvere i problemi generale e teorico della chimica fisica. L'ipotesi proposta da Nernst riguarda il comportamento di A e Q a basse temperature, e stabilisce che le curve di A e Q diventino asintoticamente tangenti l'una all'altra, al tendere della temperatura allo zero assoluto:

$$\lim_{T\to 0} \frac{dQ}{dT} = \lim_{T\to 0} \frac{dA}{dT} = 0 \tag{2}$$

La (2) esprime il contenuto del *Teorema del calore*[3] presentato da Nernst nel 1906 e permette, dopo alcuni semplici passaggi, di concludere che $J_0 = 0$.

Successivamente Nernst considera il suo *Teorema* non solo come una legge legata ai fenomeni termochimici, ma come un nuovo principio fondamentale della termodinamica, da affiancare agli altri due a completamento della teoria. Negli anni tra il 1906 e il 1912, sul *Teorema del calore* di Nernst si sviluppa un dibattito che, nonostante le resistenze di alcuni fisici, gli assegna il ruolo di terzo principio della termodinamica.

In definitiva, i passi fondamentali del ragionamento che porta Nernst alla formulazione del terzo principio sono i seguenti:

1) La determinazione della costante di integrazione J_0, in generale, non può essere effettuata sperimentalmente;
2) La relazione generale tra A e Q non può essere trovata usando solo il primo e secondo principio della termodinamica, ma ha bisogno dell'introduzione di una nuova, fondamentale ipotesi, necessaria alla determinazione teorica della costante J_0: il *Teorema del calore*;
3) Il *Teorema del calore* costituisce il terzo principio della termodinamica.

Nel 1912 Nernst propone una nuova versione del suo *Teorema del calore*, più adeguata al suo carattere di principio generale della termodinamica: il principio di irraggiungibilità dello zero assoluto. In questa versione il terzo principio è espresso, in accordo con gli altri due principi della teoria, da un'asserzione di impossibilità: «Non può esserci alcun processo che si svolga in dimensioni finite e per mezzo del quale un corpo sia raffreddato sino allo zero assoluto»[4].

[2] E.N. Hiebert, *Hermann Walther Nernst*, in C.C. Gillispie (a cura di), *Dictionary of Scientific Biography*, Scribner, New York 1978, pp. 436-443; W.H. Cropper, *Walter Nernst and the Last Law*, in «Journal of Chemical Education», 64 (1), 1987, pp. 3-8; C. Cicognetti, *Il teorema di Nernst e l'equazione di Gibbs-Helmholtz*, in F. Bevilacqua (a cura di), *Atti VII Congresso di Storia della Fisica*, Padova 1986, pp. 53-59.

[3] W. Nernst, *The New Heat Theorem*, Dover, New York 1969, pp. 78-89.

[4] Ivi, pp. 87-89.

Nello stesso lavoro Nernst dimostra che il principio di irraggiungibilità è una conseguenza, con alcune condizioni restrittive, del secondo principio della termodinamica, enunciato come impossibilità di realizzare un moto perpetuo di seconda specie[5]. La dimostrazione, condotta per assurdo, si basa sul seguente ragionamento: se, in violazione del principio di irraggiungibilità, si ammette la possibilità di costruire una macchina termica in cui l'isoterma inferiore è a T=0, allora si viola il secondo principio realizzando un rendimento $\eta=1$ e quindi un moto perpetuo di seconda specie; ma ciò è assurdo e di conseguenza la temperatura dello zero assoluto è irraggiungibile.

La dimostrazione, come si vede, fa ricorso all'assunzione preliminare che per raggiungere lo zero assoluto, l'unica trasformazione possibile sia un'adiabatica reversibile. Quindi, anche se appare corretta dal punto di vista logico e fisico, permette di dedurre dal secondo principio soltanto un caso particolare di irraggiungibilità e lascia aperto il problema più generale dell'indipendenza del terzo principio dagli altri due principi della termodinamica[6].

L'importanza del nuovo principio viene messa in evidenza da Planck, che ne propone una versione alternativa a quella di Nernst, basata sul concetto di entropia: «Quando la temperatura diminuisce indefinitamente, il valore dell'entropia di un corpo chimicamente omogeneo di densità finita si approssima indefinitamente a zero»[7]. La versione di Planck viene accettata dalla maggioranza dei fisici, perché il concetto di entropia appare particolarmente potente ed elegante e permette un immediato raccordo con l'opera di Bolztmann e i risultati della termodinamica statistica. L'insuccesso della versione di Nernst dipende anche dal fatto che la genesi del suo *Teorema* appare ancora troppo legata alla teoria chimica e a problemi di ordine pratico ed empirico.

2. I due enunciati del terzo principio e il problema della loro equivalenza

Dopo aver analizzato dal punto di vista storico il problema dell'interpretazione e del significato del terzo principio, è interessante studiare come il principio venga presentato in articoli e manuali moderni.

Dall'analisi di circa 15 autori risulta che gli enunciati con cui viene espresso il terzo principio possono essere raggruppati in due versioni distinte (con una delle due che presenta una possibile variante) corrispondenti a quelle originarie di Planck e di Nernst. Le due versioni sono le seguenti:

[5] Per moto perpetuo di seconda specie si intende quello realizzato da una macchina termica che trasformi completamente in lavoro il calore prelevato da un'unica sorgente. Il secondo principio, nella versione di Nernst, stabilisce allora che il rendimento di una qualsiasi macchina termica è dato dalla relazione $\eta \leq (T_1 - T_2)/T_1 < 1$; dove T_1 e T_2 sono rispettivamente la temperatura della sorgente calda e fredda e il segno di uguaglianza vale per una macchina di Carnot.

[6] Un punto di vista critico rispetto alla dimostrazione di Nernst si può trovare in A. Einstein, *La structure de la matiére, Reports from the second Solvay Congress*, Gauthier, Paris 1912, p. 293.

[7] M. Planck, *Treatise on Thermodynamics*, Dover, New York 1945, pp. 272-274.

Enunciato I: $lim\ \Delta S(x, T) = 0$ per $T \rightarrow 0$ o anche $S(x_1, 0) - S(x_2, 0) = 0$
Dove $S(x, 0) = lim\ S(x, T)$ per $T \rightarrow 0$ e l'entropia $S(x, T)$ è funzione soltanto della temperatura assoluta T e di un parametro esterno x, considerando costanti gli altri. A volte l'Enunciato I viene espresso facendo riferimento direttamente al valore dell'entropia allo zero assoluto 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 a quello originario di Planck.
Enunciato II: è impossibile raggiungere la temperatura dello zero assoluto tramite qualsiasi processo che utilizzi un numero finito di operazioni.

L'Enunciato II corrisponde al 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 perché esprimerebbe in maniera più adeguata il contenuto del principio e permetterebbe di dedurre l'Enunciato II. Fanno parte di questo gruppo Bernardini[8], Afanassjeva[9], Simon[10], Sommerfeld[11], Tisza[12], Atkins[13], Fuchs[14], Wilks[15]. Quest'ultimo, ad esempio, afferma che né l'Enunciato I, né l'Enunciato II sono sufficienti a esprimere compiutamente il terzo principio e l'Enunciato $I^{(P)}$ è preferibile agli altri; poiché mentre è possibile ottenere l'Enunciato II dall'Enunciato $I^{(P)}$, non è possibile il viceversa (d'altra parte l'autore fornisce una dimostrazione di equivalenza completa tra Enunciato I e II).

Un altro gruppo di autori, meno numeroso del primo, propone entrambi gli enunciati del principio e, o li considera completamente equivalenti (Klein[16], Buchdahl[17], Guggenheim[18]), o esprime la sua scelta a favore dell'Enunciato II (Pippard[19]).

Un caso ancora diverso è quello di Münster[20] e Landsberg[21]. Il primo passa in rassegna i due enunciati del principio e decide che non sono equivalenti, poiché

[8] G. Bernardini, G. Gentile e G. Polvani, *Questioni di fisica*, Sansoni, Firenze 1947, pp. 443-445.

[9] T. Afanassjeva Ehrenfest, *I fondamenti della Termodinamica*, a cura di A. Drago, La Goliardica Pavese, Pavia 1996, pp. 53-56.

[10] F.E. Simon, *Low Temperature Physics: Four Lectures*, Pergamon Press, London 1961, pp. 4-7.

[11] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, San Diego 1964, pp. 71-75.

[12] L. Tisza, *Generalized Thermodynamics*, MIT Press, Cambridge 1966, pp. 17-20 e pp. 78-80.

[13] P.W. Atkins, *Chimica Fisica*, Zanichelli, Bologna 1989, pp. 121-122 e pp. 158-159.

[14] H.U. Fuchs, *The Dynamics of Heat*, Springer-Verlag, New York 1966, pp. 162-163.

[15] J. Wilks, *The Third Law of Thermodynamics*, University Press, Oxford 1961, pp. 113-115 e pp. 119-121.

[16] M.J. Klein, *The Laws of Thermodynamics*», in R. de Groot (a cura di), *Termodinamica dei processi irreversibili*, Zanichelli, Bologna 1960, pp. 12-16.

[17] H. Buchdahl, *Concepts of Classical Thermodynamics*, University Press, Cambridge 1966, pp. 106-112.

[18] E.A. Guggenheim, *Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam 1967, pp. 157-159.

[19] A.B. Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*, University Press, Cambridge 1966, p. 51.

[20] A. Münster, *Statistical Thermodynamics, Volume II*, Springer-Verlag, Berlin 1974, pp. 76-79.

[21] P.T. Landsberg, *Foundations of Thermodynamics*, «Rev. Mod. Phys.», 28 (4), 1956, pp. 363-392; Id., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Dover, New York 1990; Id., *Answer to Question # 34. What Is the Third Law of Thermodynamics Trying to Tell us?*, «Am. J. Phys.» 65 (4), 1997, pp. 269-270.

mentre l'Enunciato I implica il principio di irraggiungibilità, il viceversa è vero soltanto assumendo alcune importanti restrizioni. D'altra parte, l'autore considera il principio di irraggiungibilità come una legge generale della natura e conclude che l'Enunciato I, quanto meno, non è una conseguenza necessaria dell'Enunciato II universalmente valido. Un punto di vista analogo, anche se espresso con ancora più forza e chiarezza, si trova in Landsberg, il quale analizza in maniera acuta e approfondita i due enunciati del principio, valutando il loro contenuto e la 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 (corrispondente all'Enunciato I) e il principio di irraggiungibilità dello zero assoluto (l'Enunciato II)»[22].

3. Classificazione delle dimostrazioni di equivalenza dei due enunciati

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). In generale sono sviluppate attraverso un ragionamento per assurdo; è possibile comunque analizzarle e classificarle rispetto alla loro correttezza logica, completezza e presenza di eventuali ipotesi aggiuntive. I risultati di questo studio sono presentati nella tabella riassuntiva finale, nella quale 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.

Dimostrazioni di equivalenza totale del tipo (*) si trovano in Buchdhal[23], Münster[24] e Landsberg[25]. Secondo quest'ultimo, l'equivalenza dei due enunciati può essere dimostrata solo dopo aver fissato alcune severe restrizioni che riguardano sia i tipi di processi possibili per raggiungere lo zero assoluto (l'ipotesi è che sia sufficiente limitarsi a considerare processi adiabatici reversibili), sia il ruolo di punti frontiera dello spazio delle fasi termodinamico (comprendente tutti i punti che sono raggiungibili mediante una trasformazione adiabatica) rappresentato dagli stati con T=0. Senza queste restrizioni l'Enunciato II, inteso in maniera più generale, cioè come irraggiungibilità dello zero assoluto mediante un qualsiasi processo finito, non implica l'Enunciato I e viceversa; di quest'ultimo risultato Landsberg fornisce una dimostrazione completa.

Buchdhal, da parte sua, oltre a porre delle ipotesi analoghe a quelle di Landsberg come condizioni per la validità della dimostrazione di equivalenza, mette in

[22] Landsberg, *Answer to Question # 34* cit., p. 270.
[23] Buchdahl, *Concepts* cit., pp. 107-109.
[24] Münster, *Statistical Thermodynamics* cit., pp. 77-79.
[25] Landsberg, *Foundations of Thermodynamics* cit., pp. 388-389.

evidenza le profonde differenze concettuali tra le due versioni del terzo principio. Egli afferma, infatti, che mentre l'Enunciato I è una proposizione puramente formale e priva di reale contenuto fisico[26], l'Enunciato II è invece una proposizione operativa legata a procedimenti fisici effettivi[27], poiché stabilisce un limite alla realizzabilità di alcuni processi ideali. Questi giudizi appaiono particolarmente significativi e saranno sviluppati nel paragrafo successivo.

Dimostrazioni del tipo $^{(**)}$ si trovano in Klein[28], Wilks[29] e Guggenheim[30]. Queste sono molto simili tra loro; si può allora sceglierne una e analizzarne la correttezza dal punto di vista logico. Prendendo, ad esempio, quella di Guggenheim e formalizzandola risulta la seguente struttura logica:

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. $S(\alpha, T_1)=S(\alpha, 0)+\int_0^{T1} C_\alpha T^{-1} dT$ *e* $S(\beta, T_2)=S(\beta, 0)+\int_0^{T2} C_\beta T^{-1} dT$ *(per il 2° Princ.)*
4. $S(\alpha, 0)+\int_0^{T1} C_\alpha T^{-1} dT = S(\beta, 0)+\int_0^{T2} C_\beta T^{-1} dT$ *(da 2., 3.)*
5. $T_2=0$ *e* $T_1 \neq 0$ $(\neg II)$
6. $S(B, 0)-S(\alpha, 0) = \int_0^{T1} C_\alpha T^{-1} dT > 0$ $(\neg I$*, da 4., 5. dato che* $C_\alpha>0)$
7. $S(\beta, 0)>S(\alpha, 0) \Rightarrow \exists\, \alpha(T_1\neq 0) \rightarrow \beta(T_2=0)$ *(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., quindi* $\neg 6. \Rightarrow \neg 5.$ *ovvero* $\neg\neg I \Rightarrow \neg\neg II$

Dim. $I \Rightarrow II$: $(I \wedge 2°\text{Princ.} \wedge \neg II) \Rightarrow$ *assurdo.*
1. $\alpha(T_1) \rightarrow \beta(T_2)$ *(adiabatica reversibile, trasformazione più favorevole per raggiungere T2=0)*
2. $S(\beta, T_2)=S(\alpha, T_1)$ *(da 1., 2° Princ.)*
3. $S(\alpha, T_1)=S(\alpha, 0) \int_0^{T1} C_\alpha T^{-1} dT$ *e* $S(\beta, T_2)=S(\beta, 0)+\int_0^{T2} C_\beta T^{-1} dT$ *(per il 2° Princ.)*
4. $S(\beta, 0)=S(\alpha, 0)$ *(I)*
5. $\int_0^{T1} C_\alpha T^{-1} dT = \int_0^{T2} C_\beta T^{-1} dT$ *(da 2., 3., 4.)*
6. $T_2=0$ *e* $T_1 \neq 0$ $(\neg II)$
7. $\int_0^{T1} C_\alpha T^{-1} dT = 0$ *(da 5., 6., assurdo dato che* $C_\alpha>0$ *e quindi* $\int_0^{T1} C_\alpha T^{-1} dT > 0$ *).*

Risulta, dal lavoro di formalizzazione, la presenza di un'incongruenza logica al passaggio *7.* della prima parte, come viene spiegato al punto $^{(**)}$. Più in generale, le

[26] «Questo enunciato deve essere giudicato come formale, nel senso che riguarda la proprietà di certe funzioni quando T→0. Non è possibile alcun enunciato ragionevole riguardo le trasformazioni allo zero assoluto, poiché nessun sistema può raggiungere questa temperatura.» Buchdahl, *Concepts* cit., p. 109.

[27] «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.» Ivi, p. 107.

[28] Klein, *The Laws of Thermodynamics* cit., pp. 14-15.

[29] Wilks, *The Third Law of Thermodynamics* cit., pp. 119-120.

[30] Guggenheim, *Thermodynamics* cit., pp. 157-159.

difficoltà rilevate nelle dimostrazioni di equivalenza dei due enunciati possono essere interpretate come una conseguenza delle profonde differenze concettuali e logiche presenti tra le due versioni del principio, dovute al procedimento con cui sono state ottenute e alle tecniche matematiche cui fanno ricorso.

4. I due enunciati del principio analizzati mediante la matematica costruttiva

La proposta interpretativa esposta in seguito, si basa sulla recente scoperta di Drago[31] 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 Settecento alla fine dell'Ottocento. Malgrado che, dopo la prima metà dell'Ottocento, 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).

Secondo la matematica classica il punto indicato dal processo di limite deve sempre esistere (poiché 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). La matematica costruttiva, al contrario, limitando l'uso dell'infinito solo a quello potenziale, sceglie di accettare un ente matematico solo quando esiste un procedimento effettivo, vale a dire un algoritmo finito, che permetta la sua costruzione. Così, il punto finale nel calcolo del limite può solo essere avvicinato mediante intervalli successivi di ampiezza decrescente, senza necessariamente essere raggiunto con esattezza assoluta.

In definitiva, la matematica costruttiva rifiutando le idealizzazioni introdotte nella matematica classica da procedimenti non effettivi, che fanno ricorso all'infinito in atto, e limitandosi a tecniche di calcolo costruttive e a enti matematici noti con precisione approssimata, appare come la più adeguata a esprimere le leggi fisiche legate alle misure e ai dati sperimentali. Inoltre la matematica costruttiva sa indicare quali problemi matematici siano indecidibili, giacché non possiedono soluzioni

[31] A. Drago, *Termodynamics vs. Mechanics. A new look and a new didactic*, in P. Giaquinta *et al.* (a cura di), *Proceedings Taormina Conference On Thermodynamics*, Accademia Pericolanti, Messina 1992, pp. 311-329; Id., *The alternative content of thermodynamics: Constructive mathematics and the problematic organisation of the theory*, in K. Martinas *et al.* (a cura di), *Thermodynamics. History and Philosophy*, World Scientific, Singapore 1991, pp. 329-345; Id., *The choise of the kind of mathematics in historiography: The case-study of Sadi Carnot*, in L. Kovàcs (a cura di), *History of Science in Teaching Physics*, Studia Physica Savariensa, Szombathely 1996, pp. 102-122.

generali ottenibili con algoritmi di calcolo. 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 indecidibili, vi è quello di decidere se una variabile sia uguale a zero con precisione assoluta. Ciò dipende dalla presenza dei cosiddetti numeri 'sfuggenti': numeri di cui non si conosce la totalità delle cifre decimali e la cui collocazione sulla retta dei numeri reali non è nota con precisione assoluta[32].

È possibile allora analizzare i due enunciati del terzo principio mediante la matematica costruttiva, per individuare 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 presuppone allora la possibilità di raggiungere il punto finale; ciò determina le profonde difficoltà che la matematica classica incontra nell'esprimere il terzo principio attraverso l'Enunciato I. Infatti non è possibile alcun enunciato significativo riguardo il comportamento dell'entropia allo zero assoluto, poiché 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 a esprimere il terzo principio mediante l'Enunciato I.

Enunciato II: L'enunciato va interpretato come una proposizione operativa che stabilisce l'impossibilità di raggiungere lo zero assoluto mediante qualsiasi procedimento effettivo, ossia mediante la costruzione di intervalli sempre più stretti convergenti al valore limite della temperatura; ciò in accordo con i procedimenti della matematica costruttiva. 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.

5. Il terzo principio e la scelta del tipo di matematica per la termodinamica

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

[32] Per un confronto tra matematica costruttiva e matematica classica: P. De Martino e A. Drago, *Introduzione alla matematica costruttiva*, in *Rendiconto Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche*, Napoli, Serie IV, Vol. LXIX, Anno CXLI, 2002, pp. 37-49. L'articolo contiene anche un esempio di numero 'sfuggente'.

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 a una matematica semplice e da un contatto diretto tra nozioni e dati sperimentali, introducendo i loro concetti in maniera operativa e rifiutando i procedimenti astratti e idealistici tipici della matematica classica. Il terzo principio nasce, nell'ambito del programma della chimica fisica, 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 formulazione del terzo principio possono allora essere interpretate proprio come l'effetto dello 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 fondamentalmente in contrasto e irriducibili l'una all'altra, trova una spiegazione nel diverso tipo di matematica che utilizzano. Le incongruenze presenti nelle dimostrazioni di equivalenza (che fanno ricorso a ipotesi aggiuntive, 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 la scelta che sempre si pone, nella formulazione delle teorie fisiche, sul tipo di matematica più adatto a esprimere il contenuto delle sue leggi, si risolve, nel caso della termodinamica, 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.

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 le regole da seguire nella costruzione matematica delle nozioni e delle leggi della teoria. Esso andrebbe allora posto come principio preliminare agli altri, poiché determina il tipo di matematica più adatto a esprimere i concetti e i contenuti della termodinamica.

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 a esprimere il principio).

Autore		Versione proposta Enunciato I – $\Delta S \to 0$ per $T \to 0$ Enunciato II – Irraggiungibilità dello zero assoluto		Dimostrazioni di equivalenza
Nernst (1906)		TDC		–
Nernst (1912)			II	IMP $\Rightarrow$ II
Planck (1911)	$\text{I}^{(P)}$			–
Bernardini (1947)	$\underline{\text{I}}^{(P)}$ – I			$\text{I}^{(P)} \Rightarrow$ I (***)
Afanassjeva (1956)	$\underline{\text{I}}^{(P)}$ – II			$\text{I}^{(P)} \Rightarrow$ II (*)
Klein (1959)		I – II		I $\Leftrightarrow$ II (**)
Simon (1961)	$\underline{\text{I}}^{(P)}$ – II			$\text{I}^{(P)} \Rightarrow$ II (**)
Wilks (1961)	$\underline{\text{I}}^{(P)}$ – I – II			$\text{I}^{(P)} \Rightarrow$ II; I $\Leftrightarrow$ II (**)
Sommerfeld (1964)	TDC – $\underline{\text{I}}$ – II			TDC $\Leftrightarrow$ I; I $\Rightarrow$ II (**)
Buchdahl (1965)		I – II		I $\Leftrightarrow$ II (*)
Tisza (1966)	$\underline{\text{I}}^{(P)}$ – I – II			–
Pippard (1966)			I – $\underline{\text{II}}$	I $\Leftarrow$ II (****)
Guggenheim (1967)		I – II		I $\Leftrightarrow$ II (**)
Münster (1974)		I $\neq$ II		I $\Leftrightarrow$ II (*)
Atkins (1989)	$\underline{\text{I}}^{(P)}$ – I – II			$\text{I}^{(P)} \Rightarrow$ II (**)
Fuchs (1996)	$\underline{\text{I}}^{(P)}$ – II			$\text{I}^{(P)} \Leftrightarrow$ II (****)
Landsberg (1956-1990-1997)		I $\neq$ II		I $\Leftrightarrow$ II (*)

(TDC) Teorema del calore.
(IMP) Principio di impossibilità del moto perpetuo di seconda specie.
(*) 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.