Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica, Matematica e Scienze Naturali
140° (2022), Vol. III, fasc. 1, pp. 113-119
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-51-5

Molecole e interazioni molecolari nella teoria della capillarità di Laplace

VINCENZO VILLANI

Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata, Campus Macchia Romana, Potenza
E.mail: vincenzo.villani@unibas.it

Abstract – Laplace's Newtonian thought develops in the Age of Enlightenment and atomistic hypothesis of the 1700s and early 1800s, in which the atomic-molecular structure of matter is the basis of the experimental macroscopic laws. In this way, assuming short-range molecular interactions, Laplace deduces the main empirical laws of capillarity. In truth, his ambitious interest is a *Theory of everything* that goes from the structure of matter and chemical reactivity to the dynamics of the Universe: then, the capillary phenomena become the compass to be able to demonstrate *a posteriori*, based on the agreement between the results of the theory and observations, the truth of the molecular hypotheses adopted. This epistemological vision produces a unitary theory of the *System of the world* based on Newtonian mechanics and gravitational interactions. Finally, Laplace speculatively proposes a planetary atomic model and a stereochemical vision at the basis of short-range molecular interactions.

Keywords: Pierre-Simon Laplace; capillarity theory; molecular interactions; surface tension; chemical affinity

Riassunto – Il pensiero newtoniano di Laplace si sviluppa nella visione illuministica e nell'ipotesi atomistica del '700 e primo '800, in cui la struttura atomico-molecolare della materia è posta alla base delle leggi macroscopiche sperimentali. In questo modo, ipotizzando interazioni molecolari *short-range*, Laplace deduce le principali leggi empiriche della capillarità. In verità, il suo ambizioso interesse è una *Teoria del tutto* che vada dalla struttura della materia e dalla reattività chimica alla dinamica dell'Universo: allora, i fenomeni capillari diventano la bussola per poter dimostrare *a posteriori*, in base all'accordo tra i risultati della teoria e le osservazioni, la *verità* delle ipotesi molecolari adottate. Questa visione epistemologica, produce una teoria unitaria del *Sistema del mondo* basata sulla meccanica newtoniana e le interazioni gravitazionali. Infine, Laplace propone in via speculativa, un modello atomico planetario e una visione stereochimica alla base delle interazioni molecolari *short-range*.

Parole chiave: Pierre-Simon Laplace; teoria della capillarità; interazioni molecolari; tensione superficiale; affinità chimica

Pierre-Simon Laplace (1749-1827) si forma nell'Età dei Lumi, attraversa l'Ancien Régime, la Rivoluzione, l'epopea napoleonica e la Restaurazione, restando fedele agli ideali universali, sociali e politici del progresso scientifico [8].

Pierre-Simon nasce a Beaumont-en-Auge, un villaggio della Normandia, in una famiglia di piccola borghesia rurale, quel ceto imprenditoriale che andava formandosi nelle campagne alla vigilia della Rivoluzione [4]. Scoperto da d'Alembert, è professore di Matematica della Regia Scuola Militare di Parigi nel 1771. Da quel momento, la sua vita è un susseguirsi di successi scientifici e politici. Consideriamo alcuni punti rilevanti di nostro interesse. Tra il 1780-1784 collabora con Lavoisier e nella *Mémoire sur la chaleur* (1780) sviluppa il calorimetro e la teoria del calorico [19]. Tra il 1796-1825 scrive il monumentale *Traitè de Mécanique Céleste* e la corrispondente opera didattico-filosofica *Exposition du système du Monde*. I saggi sulla capillarità, di cui ci occupiamo, risalgono alla piena maturità e sono svolti tra il 1806-1819 [9-15]. Tra il 1812-1814 porta a compimento la *Théorie analytique des probabilités* e il corrispondente saggio filosofico *Essai philosophyque sur les probabilités*. Nel 1817 è fatto marchese da Luigi XVIII. Muore a Parigi famoso e carico di onori.

Nei due supplementi al *livre X* del *tome* IV della *Mécanique* (1806) [10] svolge in modo fortemente matematico la teoria della capillarità, a partire dalle interazioni tra le particelle fondamentali che costituiscono la materia: *molécules* (gli *atomi*) e *molécules intégrantes* (le *molecole*) [23]. Sono dedotte, in modo ineguagliato, la celebre equazione di Young-Laplace della tensione superficiale, le equazioni fondamentali dell'innalzamento o abbassamento del fluido in un capillare o in uno spazio capillare tra lastre piane e parallele. Inoltre, nelle *mèmoires* sul *Journal de Physique* tra il 1806-1819 semplifica ed estende la teoria a una molteplicità di casi, come l'adesione di un disco solido su una superficie liquida e l'attrazione o la repulsione apparente tra piccoli corpi galleggianti.

Già nella *Théorie de l'anneau de Saturne* [7], Laplace si interessa alle forze capillari, in questo caso per giustificare lo stato d'aggregazione della materia. Riportiamo in corsivo, stralci dell'insuperata traduzione di Pesenti-Cambursano [8]:

Supporrò che uno strato infinitamente sottile di fluido sparso sulla superficie dell'anello, vi resti in equilibrio in virtù delle forze da cui è animato. [...] *Pertanto, la figura dell'anello dev'essere determinata dalle condizioni d'equilibrio di quel fluido.*

In *Sulla teoria dei tubi capillari* (1806) e *Considerazioni sulla teoria dei fenomeni capillari* (1819), ricostruisce in breve la storia della capillarità. Isaac Newton (1642-1727) nell'ultimo capitolo dell'*Opticks* (1704) lascia ai posteri trentuno problemi aperti, posti in chiave ipotetica: le *quaestiones* (o *queries*). L'ultimo dei problemi riguarda la chimica, posta su basi atomico-molecolare e regolata da forze attrattive a corto raggio d'azione, nulle a distanze sensibili:

Già Newton nella questione molto ampia con cui termina l'Ottica aveva attribuito alle attrazioni tra le molecole dei corpi, che cessano di essere sensibili a distanze sensibili, i fenomeni capillari e tutti i fenomeni chimici. Aveva posto in tal modo i veri fondamenti della chimica. [...] *Tuttavia, egli non sottopose al calcolo, come invece aveva fatto per le leggi di Kepler, la legge fondamentale dei fenomeni capillari: l'innalzarsi o l'abbassarsi dei liquidi in un tubo capillare e cilindrico, in ragione inversa del suo diametro.*

Laplace condivide il punto di vista newtoniano: la teoria della capillarità basata sulle forze intermolecolari *short-range,* risulta il naturale sviluppo della XXXI *quaestione*, e a partire da questa ipotesi dimostra le leggi fondamentali della capillarità.

Nella *Théorie de la figure de la Terre* (1743), Claude Clairaut (1713-1765) assume che l'attrazione intermolecolare sia *short-range*, tuttavia, ipotizza che si annulli a una distanza finita sensibile, dell'ordine di quella tra la superficie interna e l'asse del capillare:

Clairaut suppone che l'azione del tubo capillare sia sensibile sulla stretta colonna che passa per l'asse del tubo. Io non accetto quest'opinione e penso che l'azione capillare, la forza rifrattiva e tutte le affinità chimiche non siano sensibili che a distanze impercettibili. [...] *La distanza sensibile a cui l'attrazione molecolare si annulla sarebbe maggiore della distanza tra la superficie interna del tubo e il suo asse.*

Laplace osserva che sotto questa ipotesi non è stato possibile dedurre le leggi della capillarità:

Clairaut [...] *si limita a osservare senza dimostrare che si deve formulare per l'attrazione molecolare una legge da cui risulti che l'innalzamento dell'acqua in un tubo sia in ragione inversa del diametro come si vede dall'esperienza. Tuttavia, la difficoltà del problema consiste proprio nel dimostrare l'esistenza di tale legge e nel determinarla.*

Sono i *Physico-Mechanical Experiments on Various Subjects* (1709) di Francis Hawksbée (1660-1713) a con-

vincere in modo sicuro Laplace dell'esistenza delle *short-range interactions*:

Hawskbée osserva che lo spessore più o meno notevole delle pareti del tubo capillare non ha nessuna influenza sull'innalzarsi del liquido e ne conclude che l'attrazione del tubo è insensibile a una distanza sensibile.

Nelle mani di Laplace questo risultato, diventa la bussola della teoria: le forze intermolecolari alla base della capillarità sono *short-range*, insensibili a distanza sensibile, infatti gli strati cilindrici di materia dietro quello superficiale non hanno alcuna azione sul liquido, sebbene presi separatamente, sarebbero causa del fenomeno capillare. Altresì:

Se si ricopre con uno strato sottilissimo di materia grassa la superficie interna di un tubo di vetro, l'effetto capillare sparisce in modo sensibile. Eppure il tubo agisce sempre allo stesso modo sulla colonna fluida poiché le attrazioni capillari devono trasmettersi attraverso i corpi così come si osserva nella gravità e nelle forze magnetiche ed elettriche.

Laplace e il chimico conte Claude Berthollet (1748-1822) sono i fondatori della *Société d'Arcueil*, una *société savante* che annovera illustri scienziati illuministi, accumunati dall'ideale di ricercare i principi universali della chimica e della fisica a partire dall'ipotesi atomico-molecolare [7]. Scrive:

Si debbono ricercare le leggi dell'attrazione molecolare, considerando i loro effetti nei fenomeni della statica chimica e in quelli offerti dall'equilibrio dei liquidi contenuti negli spazi capillari. Questi fenomeni non lasciano alcun dubbio sul fatto che le attrazioni molecolari siano insensibili a distanze sensibili [...] *provano l'influenza della massa nelle affinità chimiche, influenza di cui Berthollet ha messo così bene in luce gli effetti.*

Siméon-Denis Poisson (1781-1840), allievo di Laplace, nel *Traité de Mécanique* (1811) ipotizza un'espressione analitica della forza intermolecolare:

$$F(r) = A \cdot exp(-\frac{r}{\alpha})$$

dove r è la distanza tra i centri delle molecole interagenti, il parametro A rappresenta l'intensità della forza alla distanza di contatto e α è la distanza d'interazione finita ma insensibile: il *rayon d'activité moléculaire* [1]. Laplace è in disaccordo con questo punto di vista: preclusa la conoscenza sperimentale o *a priori* (indipendente dall'esperienza) della realtà atomico-molecolare (in modo analogo al noumeno kantiano), ritiene tuttavia che le cause prime microscopiche siano ipotizzabili e possano essere dimostrate *a posteriori* per via deduttiva mediante la corrispondenza dei risultati teorici con l'osservazione sperimentale, dunque corroborate in senso popperiano [22], mostrando un'epistemologia decisamente moderna.

Il punto di vista laplaciano è fortemente ambizioso: i fenomeni capillari sono la via privilegiata per arrivare a una *Teoria del tutto* basata sulla forza d'attrazione gravitazionale: questa forza agisce nel cosmo in modo *long-range* secondo la legge dell'inverso del quadrato della distanza dei corpi interagenti, e altresì tra le molecole dei corpi, ma in modo *short-range*, e sarebbe alla base dei fenomeni chimici, di aggregazione della materia e di interazione della materia con la luce.

Partendo dal principio dell'attrazione molecolare insensibile a distanza sensibile, determino la pressione della massa liquida che termina con una superficie concava o convessa, sulla colonna liquida interna, racchiusa in un canale molto stretto. [...] *Passo qui a presentare i risultati di quest'analisi, e completare così la teoria matematica di tutte le forze attrattive della natura.*

La teoria matematica della capillarità dedotta nei *Supplementi* è di eccezionale difficoltà. Tuttavia, ebbe un successo immediato e fu adottata nei trattati dell'epoca [3, 6]. In seguito, analizzo le ipotesi fondamentali e i risultati essenziali di nostro interesse. Laplace esordisce:

Bisogna escludere tutte le leggi d'attrazione sensibili a distanze sensibili e diverse dalla gravitazione universale.

Questa è l'ipotesi fondamentale: la legge d'attrazione molecolare *short-range* e la sua natura gravitazionale (proporzionale al prodotto delle masse interagenti) sono il fondamento della teoria e la *verità* è giudicata *a posteriori* dal confronto coi dati sperimentali. Come Newton verifica la legge della gravitazione universale deducendo le tre leggi di Kepler, così Laplace verifica l'ipotesi, deducendo le leggi fondamentali della capillarità: la legge di Jurin per il tubo capillare, la legge di Newton per lastre piane e parallele ravvicinate, la legge di Young della tensione superficiale del menisco [24].

Dunque, in accordo con Newton e Berthollet, la forza d'attrazione molecolare $F(r)$ è del tipo:

$$F(r) \propto m \cdot m' \cdot f(r)$$

Dove m e m' sono le masse molecolari interagenti ed $f(r)$ la dipendenza *short-range* dalla distanza d'interazione. Tuttavia, la dipendenza dalla distanza non è data in modo esplicito, ma deve essere *tale che* (:) il suo integrale soddisfi il seguente criterio:

$$\phi(r) = \int_r^\infty f(r) \cdot dr : \phi(\alpha) = \int_\alpha^\infty f(r) \cdot dr \cong 0$$

Dove α è il raggio d'azione molecolare, di valore finito ma insensibile. Questo modo *implicito* di trattare il carattere *short-range* dell'interazione è geniale e rappresenta il pilastro della teoria.

Allora, il potenziale (ovvero, l'energia potenziale) esercitato da un volume di molecole in un punto $P(x, y, z)$ è dato da:

$$V(x, y, z) = \iiint \rho \cdot \phi(r) \cdot d\tau$$

Quindi, è introdotta la seconda ipotesi: la densità del fluido è costante in tutto il volume considerato, la stessa all'interno del fluido (*in bulk*) e all'interfaccia. Assumendo la densità costante e ponendo $\rho = 1$, risulta:

$$V(x, y, z) = \rho \cdot \iiint \phi(r) \cdot d\tau = \iiint \phi(r) \cdot d\tau$$

L'ipotesi sarà contestata da Poisson che pone la rapida variazione della densità del liquido vicino alla superficie libera e alla parete, alla base della *Nouvelle théorie de l'action capillaire* [21]. Tuttavia, Poisson è smentito dalla teoria della capillarità di Gauss [5] che mediante un approccio indipendente di tipo energetico, conferma la teoria di Laplace. Fatto interessante, assumendo costante la densità del liquido capillare, la trattazione diventa indipendente dalla *fisica dell'interazione* e dipendente unicamente dal requisito geometrico *short-range*: è questo a rendere l'equazione della tensione superficiale di Laplace tutt'oggi valida, sebbene dovuta alle forze intermolecolari di London di natura dipolare [20].

Il potenziale esercitato da un insieme sferico di molecole nel punto P a distanza ε molto vicina alla superficie, minore o eguale al raggio d'interazione molecolare, $\varepsilon \leq \alpha$, risulta:

$$V(x, y, z) = \theta(\varepsilon) - \frac{1}{R}\,\theta_1(\varepsilon)$$

Dove, R è il raggio della sfera e $\theta >> \frac{\theta_1}{R}$: il primo potenziale è riferito alle interazioni tra le molecole del liquido nella colonna capillare: esso è responsabile dell'affinità chimica, quindi delle reazioni chimiche; il secondo termine è riferito all'interfaccia liquido-solido, e corrisponde alla tensione superficiale operata dal menisco. Il calcolo mostra quanto più intensa sia l'attrazione molecolare alla base della reattività chimica rispetto alla tensione superficiale dipendente dalla curvatura dell'interfaccia.

Il potenziale esercitato alla distanza ε da uno *sferoide* (ellissoide) di molecole, risulta:

$$V(x, y, z) = \theta - \frac{\theta_1}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Dove, $\frac{1}{R_1}$ e $\frac{1}{R_2}$ sono le curvature principali della superficie.

Ricavato il potenziale d'interazione della colonna liquida, per dedurre le leggi della capillarità, Laplace applica i principi generali dell'idrostatica. Indicando con p la pressione nel punto (x, y, z) e con (X, Y, Z) le componenti della forza esterna applicata in quel punto, data dal gradiente del potenziale, scrive le equazioni fondamentali dell'equilibrio meccanico:

$$\frac{dp}{dx} = X, \frac{dp}{dy} = Y, \frac{dp}{dz} = Z$$

Nel nostro caso, le forze esterne sono di due tipi : le forze capillari *short-range* e le forze gravitazionali, elettriche e magnetiche *long-range*. Le prime ammettono un potenziale V, le seconde il potenziale W.

Infine, risulta:

$$p = K + \frac{H}{2} \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$$

Dove la pressione in un punto della colonna liquida capillare sottostante al menisco è data dalla pressione K costante, molto grande, perpendicolare alla parete del tubo, pertanto ininfluente sui fenomeni capillari; e la pressione associata alla tensione superficiale liquido-solido del menisco, dipende da H, la tensione superficiale tangente alla parete, e da R e R', i raggi di curvatura principali della superficie del menisco: è questa l'equazione della tensione superficiale detta oggi di Young-Laplace.

L'equazione della superficie libera del fluido $z = z(x, y)$, quando le forze esterne sono la capillarità e il peso della colonna liquida, è data da:

$$g \cdot z(x, y) = \frac{\theta_1(0)}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Dove g è l'accelerazione gravitazionale.

Per un capillare cilindrico con menisco sferico $R_1 = R_2$, abbiamo:

$$g \cdot z(x, y) = \theta_1(0) \cdot \frac{1}{R_1}$$

Da cui risulta l'Equazione di Jurin per un capillare cilindrico:

$$h = \frac{4 \cdot k}{g \cdot d}$$

Dove d è il diametro del tubo e h l'altezza del punto più basso del menisco sul piano orizzontale della superficie libera del liquido nel serbatoio; la costante k tiene conto della tensione superficiale del menisco in equilibrio con il peso della colonna di liquido sottostante. Dunque, la teoria di Laplace arriva al risultato fondamentale che l'altezza del liquido sollevato (o abbassato) è inversamente proporzionale al diametro del capillare: legge enunciata prima da Geminiano Montinari nel 1667, poi da Giovanni Alfonso Borrelli nel 1670, da Newton nel 1704 e infine da Jurin (di cui oggi porta il nome) nel 1708.

Posto che la sezione del capillare sia rettangolare di lati a e b, abbiamo:

$$h = \frac{2k}{g} \cdot \frac{a+b}{ab}$$

Se il lato $b \to \infty$, quello che praticamente avviene quando consideriamo l'ascesa del liquido tra due lastre piane e parallele ravvicinate, dal passaggio al limite, risulta:

$$h = \frac{2 \cdot k}{g \cdot a}$$

In accordo con l'esperienza, il liquido nel capillare è sollevato a un'altezza doppia rispetto a quello tra le lamine ravvicinate poste a una distanza pari al diametro del tubo: è la legge di Laplace-Jurin, la cui dimostrazione sperimentale è dovuta a Newton (1704). In questo modo, la teoria di Laplace spiega le due leggi più antiche e fondamentali dei fenomeni capillari.

Infine, Laplace dimostra che l'angolo di contatto medio del menisco sulla parete del capillare è costante e dipende unicamente dal liquido e dal solido:

$$\cos < \varphi > = \frac{2\eta_1 - \theta_1}{\theta_1}$$

Dove η_1 è il potenziale liquido-liquido e θ_1 il potenziale liquido-solido. Per ragioni di simmetria, è evidente che l'angolo è costante lungo tutta la linea di attacco del liquido in un cilindro o tra due lamine parallele, tuttavia Laplace avanza una terza ipotesi e ammette che l'angolo abbia lo stesso valore lungo tutti i punti di contatto, indipendentemente dalla sezione del capillare.

Laplace fa uso della statistica in modo pionieristico, come già nella teoria del calore, e la correttezza del passaggio dal valore medio al valore effettivo è dimostrata nella teoria di Gauss.

Nell'epistemologia di Laplace è l'accordo tra le previsioni teoriche e le osservazioni macroscopiche a verificare le ipotesi microscopiche, in particolare l'ipotesi fondamentale della struttura molecolare della materia e delle *short-range interactions*. La struttura atomica della materia non è assunta *a priori* come auto-evidente, ma ipotizzata e verificata *a posteriori* dal confronto con le leggi empiriche. In questo senso, le ipotesi corroborate possono essere considerate vere: è questo il tratto fondamentale della scienza dei *savant* che domina la scena francese fino alla prima parte dell'800.

Per delineare la visione di Laplace sulla struttura atomica della materia, facciamo ricorso al testo dell'*Exposition du systéme du Monde*. Gli stralci in corsivo sono tratti dalla traduzione di Baracca e Rossi [2].

Tra le molecole operano tre tipi di forze:

Ogni molecola di un corpo è sottoposta all'azione delle seguenti tre forze: attrazione delle molecole circostanti; attrazione del calorico delle molecole di cui sopra e attrazione delle stesse sul suo; *repulsione del suo calorico dal calorico delle molecole.*

Ovvero, abbiamo l'attrazione massa-massa; l'attrazione massa-calorico; la repulsione calorico-calorico. Pertanto, nella teoria della capillarità, si tiene conto anche della forza repulsiva: la forza attrattiva *short-range* è la risultante delle diverse forze intermolecolari:

Nei liquidi le forze d'attrazione e di repulsione si fanno equilibrio; se seguissero la stessa legge di variazione rispetto alla distanza, l'integrale che esprime l'effetto capillare sarebbe nullo; ma se le leggi sono diverse, così come è necessario per la stabilità dell'equilibrio, la forza repulsiva del calore decresce più rapidamente della forza attrattiva allora l'espressione integrale degli effetti capillari è diverso da zero: la teoria che ho dato comprende l'azione delle due forze dando per l'espressione integrale dell'effetto capillare, la differenza degli integrali relativi all'attrazione molecolare e alla forza di repulsione del calore.

È una visione decisamente moderna: l'interazione intermolecolare è analoga all'interazione di van der Waals descritta dal potenziale di Lennard-Jones, dove il termine attrattivo dipende dall'inverso della sesta potenza della distanza e il termine repulsivo dall'inverso della dodicesima potenza. Il punto di minimo, risultante dalla composizione delle forze, corrisponde alla posizione d'equilibrio e definisce il volume molecolare delle particelle interagenti, aggregate in modo compatto.

Dalla legge della rifrazione della luce [18], Laplace avanza delle ipotesi sulla dimensione e struttura dell'atomo:

Una molecola sferica di raggio uguale a 10^{-6} m dovrebbe avere una densità di $6 \cdot 10^{9}$ volte la densità media della Terra per esercitare alla sua superficie un'attrazione uguale alla gravità terrestre: ora le forze attrattive dei corpi superano considerevolmente questa gravità, poiché esse flettono visibilmente la luce, la cui direzione non è mutata affatto sensibilmente dall'attrazione terrestre. Dunque, la densità delle molecole supererebbe senza paragone quella dei corpi, se la loro affinità fosse una modificazione della gravitazione universale. Nulla impedisce di adottare questo modo di esaminare i corpi: molti fenomeni , e tra gli altri la facilità con cui la luce attraversa i corpi trasparenti, gli sono assai favorevoli.

La massa molecolare ha una densità molto alta, tale da deviare la luce; al contrario, il guscio di calorico è rarefatto per poter essere attraversato dalla luce, nei corpi diafani. Tenendo conto che la dimensione dell'atomo è definita dall'equilibrio tra le forze attrattive e repulsive, considerando il limite superiore del raggio della massa atomica di raggio r e il rapporto tra la densità molecolare ρ e la densità macroscopica $<\rho>$, la massa atomica risulta confinata in una regione ristretta del volume atomico di raggio R.

Esplicitando la visione di Laplace, consideriamo l'impacchettamento compatto (ad esempio cubico a facce centrate) dello stato condensato, derivante dall'equilibrio delle forze attrattive e repulsive, scriviamo:

$$<\rho> = \frac{M}{V_{cell}} = \frac{4 \cdot \rho \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3}{(2 \cdot \sqrt{2})^3 \cdot R^3}$$

Da cui:

$$\frac{R^3}{r^3} = \frac{16\pi}{(24\sqrt[3]{2})} \cdot \frac{\rho}{<\rho>}$$

Ovvero:

$$\frac{R}{r} = \left(\frac{4\pi}{\sqrt[3]{2}}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot 10^3 \cong 2 \cdot 10^3$$

La dimensione dell'atomo risulta essere almeno 2000 volte più grande della dimensione della massa atomica, in accordo con la densità media macroscopica relativamente bassa. Ne risulta un modello di atomo planetario: l'*atomo di Laplace* è una sfera con la massa essenzialmente confinata in una ristretta regione centrale, circondata da un guscio molto ampio di calorico di massa finita ma imponderabile. Altresì, significativa è l'analogia quantitativa tra la struttura dell'atomo e quella del sistema solare noto ai tempi di Laplace; infatti, il rapporto tra il raggio dell'orbita di Urano e il raggio del Sole, risulta:

$$\frac{R_{Urano}}{r_{Sole}} \cong 8 \cdot 10^3$$

Nella visione di Laplace, le interazioni molecolari sono di natura gravitazionale, ma in che modo si passa dalle interazioni *long-range* cosmiche alle *short-range* molecolari?

Vedendo tutte le parti della materia sottomesse all'azione delle forze attrattive, di cui una si estende indefinitamente nello spazio, mentre le altre cessano di essere sensibili a distanze impercettibili ci domandiamo se queste ultime non siano la prima, modificata dalla figura e dalle distanze reciproche delle molecole nei corpi.

In modo visionario, Laplace suggerisce il ruolo svolto dalla forma tridimensionale della molecola, infatti le forze di London sono dovute alla polarizzazione della densità elettronica molecolare. Laplace altrove [16] ha determinato che per un corpo celeste rappresentato da uno sferoide piuttosto che da una massa puntiforme, la forza gravitazionale esercitata in un punto, varia con l'inverso del cubo della distanza piuttosto che col quadrato. In modo analogo, ipotizza che tenendo conto della stereochimica della molecola, la forza d'attrazione intermolecolare possa dipendere dall'inverso della distanza elevata ad un esponente maggiore di due, e diventare, in questo modo, *short-range*:

Le affinità dipenderebbero dalla forma delle molecole integranti e dalle loro rispettive posizioni, e si potrebbe con la varietà di queste forme, spiegare tutte le varietà delle forze attrattive, e ricondurre così a una sola legge generale tutti i fenomeni della fisica e dell'astronomia. Tuttavia, l'impossibilità di conoscere le figure delle molecole e le loro distanze mutue, rende queste spiegazioni vaghe e inutili al progresso delle scienze.

Con la teoria della capillarità, la meccanica newtoniana e la forza gravitazionale vengono estese a livello molecolare, e in questo modo, la teoria unificante della Natura è compiuta. Il celebre determinismo laplaciano è una conseguenza necessaria della Realtà newtoniana, concatenata in una successione coerente di cause ed effetti dal micro al macro in modo rigorosamente matematico. In senso kantiano, la Realtà è completamente intellegibile, ma ahimè, solo agli occhi di un'entità onnisciente intesa come Demone o Dio [17], all'Uomo, invece, compete la conoscenza fenomenica e la sola possibilità di concepire l'unità del tutto.

BIBLIOGRAFIA

[1] Avogadro Amedeo, *Trattato delle costituzione generale de' corpi*, tomo I, Torino, 1837.

[2] BARACCA Alessandro, Angelo ROSSI, *Materia e Energia*, Milano, Feltrinelli, 1978.

[3] Biot Jean-Baptiste, *Traité de physique expérimentale et mathématique*, Paris, Deterville, 1816.

[4] Capra Carlo, *Storia Moderna 1492-1848*, Terza edizione, Le Monnier Università, 2016.

[5] Gauss Friedrich Carl, *Principia generalia Theoriae Figurae Fluidorum in statu Aequilibrii*, Göttingen, 1830.

[6] Haüy René Just, *Traité Élémentaire De Physique*, Seconde Edition, tomes I, II. Paris, Courcier, 1806.

[7] Laplace Pierre-Simon, *Mémoire sur la théorie de l'anneau de Saturne*, Mémoires de l'Académie royale des sciences de Paris année 1787, pp. 275-292, 1789.

[8] Laplace Pierre-Simon, *Opere*, a cura di Orietta Pesenti-Cambursano, Classici della Scienza, Torino, UTET, 1967.

[9] Laplace Pierre-Simon, *Sur la théorie des tubes capillaires*, Journal de Physique, tome LXII, pp. 217-227, 1806.

[10] Laplace Pierre-Simon, *Sur l'action capillaire* 349-417 ; *Théorie de l'action capillaire* 358-401; *Comparaison de la théorie précédente avec l'expérience* 402-417; *Supplément à la théorie de l'action capillaire* 419-498, *Traitè de mécanique céleste*, tome IV, Suppléments au livre X, 1806.

[11] Laplace Pierre-Simon, *Sur l'attraction et la répulsion apparente des petits corps qui nagent à la surface des fluides*, Journal de Physique, tome LXIII, pp. 228-232, 1806.

[12] Laplace Pierre-Simon, *Sur l'action capillaire*, Journal de Physique, tome LXIII, pp. 233-246, 1806.

[13] Laplace Pierre-Simon, *De l'adhésion des corps à la surface des fluides*, Journal de Physique, tome LXIII, pp. 247-253, 1806.

[14] Laplace Pierre-Simon, *Considérations sur la théorie des phénomènes capillaires*, Journal de Physique, tome LXXXIX, pp. 259-264, 1819.

[15] Laplace Pierre-Simon, *Œuvres complètes* http://sites.mathdoc.fr/OEUVRES/

[16] Laplace Pierre-Simon, *Théorie des attractions des sphéroïdes et de la figure des planètes* Mémoires de l'Académie royale des sciences de Paris année 1782, pp. 341-419, 1785.

[17] Laplace Pierre-Simon, *Essai philosophiques sur les probabilités*, Paris, Courcier, 1814.

[18] Laplace Pierre-Simon, *Sur la loi de la réfraction extraordinaire de la lumière dans les cristaux diaphanes*, Journal de physique, tome LXVIII, pp. 254-258, 1809.

[19] LAVOISIER Antoine Laurent, Pierre-Simon LAPLACE, *Memoria sul calore*, a cura di Antonio Di Meo, Roma, Edizioni Teknos, 1995.

[20] London Fritz, *The general theory of molecular forces*, Transactions of the Faraday Society, **33**, 8-26, 1937.

[21] Poisson Siméon-Denis, *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, Paris, 1831.

[22] Popper Karl, *Logica della scoperta scientifica* [*Logik der Forschung*, 1934], Einaudi, Torino, 1970.

[23] Villani Vincenzo, *La geniale teoria delle combinazioni chimiche di André-Marie Ampère*. Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali, 137° (2019), serie V, vol. XLIII, parte II, tomo II, pp. 197-213.

[24] Young Thomas, *An Essay on the Cohesion of Fluids*, Philosophical Transactions of the Royal Society, **95**, 65-87, 1805.