



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
141° (2023), Vol. IV, fasc. 1, pp. 191-197
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-55-3

Il difficile sviluppo della teoria molecolare della capillarità da Laplace a Poisson

VINCENZO VILLANI

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

Abstract – The theory of capillarity developed in the first half of the 19th century by the brilliant work of Laplace and Poisson represents the first molecular theory of matter in the modern sense. Although based on a static vision of particles, on molecular interactions that we now know to be erroneous, such as the gravitational attraction of molecular masses and caloric-caloric repulsion, it deduces the correct surface tension equations responsible for the raising or lowering of liquids in capillaries. At the basis of the success of the theory is the postulate of *insensitive molecular interactions at a sensitive distance* that is to say the *molecular short-range interactions*. In this way, the theory of Laplace and Poisson gives a predictive character to the atomistic hypothesis, and offers the basis for Berthollet's theory of chemical affinity.

Laplace's brilliant theory of 1806 was improved by Poisson in 1831 in the *Nouvelle Théorie de l'action capillaire*. Poisson expands the Laplace's theory by taking into account the role of the variation in the density of the liquid at the interface. He introduces this dependence into very complicated calculations starting from interacting particles, the solution of which does not, however, change the structure of the equations already obtained, but broadens their meaning. Later, in van der Waals' theory of 1893, the role of density variation at the interface is recognized and represents an important component in the modern molecular theory of capillarity.

Keywords: Siméon Denis Poisson; capillarity theory; molecular interactions; interfacial density; surface tension; chemical affinity

Riassunto – La teoria della capillarità sviluppata nella prima metà dell'800 dall'opera geniale di Laplace e Poisson rappresenta la prima teoria molecolare della materia in senso moderno. Sebbene basata su una visione statica delle particelle, su interazioni molecolari che oggi sappiamo essere erranee, come l'attrazione gravitazionale delle masse molecolari e la repulsione calorico-calorico, deduce le corrette equazioni della tensione superficiale responsabile dell'innalzamento o abbassamento dei liquidi nei capillari. Alla base del successo della teoria c'è il postulato delle interazioni molecolari *insensibili a distanza sensibile* ovvero le *molecular short-range interactions*. In questo modo, la teoria di Laplace e Poisson dà un carattere predittivo all'ipotesi atomistica, e offre la base per la teoria dell'affinità chimica di Berthollet.

La geniale teoria di Laplace del 1806 è perfezionata da Poisson nel 1831 nella *Nouvelle Théorie de l'action capillaire*. Poisson amplia la teoria del maestro tenendo conto del ruolo della variazione della densità del liquido all'interfaccia. Introduce questa dipendenza in complicatissimi calcoli a partire dalle particelle interagenti, la cui so-

luzione non muta, tuttavia, la struttura delle equazioni già ottenute, ma ne amplia il significato. In seguito, nella teoria di van der Waals del 1893, il ruolo della variazione della densità interfacciale è riconosciuto e rappresenta un importante componente nella moderna teoria molecolare della capillarità.

Parole chiave: Siméon Denis Poisson; teoria della capillarità; interazioni molecolari; densità interfacciale; tensione superficiale; affinità chimica

Siméon Denis Poisson (1781-1840) nasce a Pithiviers, una cittadina a 60 km da Orléans e 90 da Parigi, in una famiglia della piccola borghesia rurale. Nel 1798 entra all'*École Polytechnique*; a 19 anni pubblica due memorie ed è accolto nei circoli scientifici esclusivi della capitale; a 21 è *professeur suppléant*. Nel 1809 è *professeur de la mécanique rationnelle*. Durante l'Impero (1804-1814) resta in ombra, fedele alle idee anti bonapartiste della famiglia. Nel 1825 durante la Restaurazione (1815-1830) è elevato alla dignità di *Baron*: titolo a cui non attribuisce alcuna importanza. Scrive un gran numero di trattati e oltre 200 memorie fondamentali, come il *Traité de mécanique* (1811 e 1833) a lungo considerata un'opera di riferimento; la *Nouvelle théorie de l'action capillaire* (1831) di cui ci occupiamo in questo lavoro [12]; la *Théorie mathématique de la chaleur* (1835). Fu studioso instancabile, il cui impegno è ben espresso dal suo motto: *la vie c'est le travail* [1].

In precedenza [16] abbiamo discusso la teoria della capillarità di Laplace del 1806 [4], nel presente lavoro discuteremo il perfezionamento apportato da Poisson nella *Nouvelle théorie de l'action capillaire*. Sebbene, Laplace ammetta che la densità del liquido vari vicino alla parete del capillare e alla superficie libera, tuttavia non tiene conto di questo contributo reputandolo trascurabile e un'inutile complicazione del calcolo. Al contrario, Poisson considera la variazione della densità del liquido al contorno un effetto primario dovuto alle interazioni molecolari e introduce questa dipendenza in complicatissimi calcoli.

I chimici del primo '800 adottarono la visione atomistica di Newton: la materia è costituita da *insensibili* particelle semplici che interagiscono fino a distanze *insensibili* [10]. Le *molécules* si aggregano a formare le *molécules intégrantes* descritte da Haüy [4] e Ampère [15], alla base della teoria dell'affinità chimica di Berthollet [2].

Di seguito riportiamo in corsivo la traduzione dei brani più significativi del *Préambule de la Nouvelle théorie de l'action capillaire*.

L'innalzamento dell'acqua e l'abbassamento del mercurio in un tubo di vetro di piccolissimo diametro sono fenomeni antichissimi, che si presentano, a prima vista, come eccezioni alle leggi dell'Idrostatica.

Poisson allude alla capillarità, fenomeno noto sin dall'antichità, ma dalle cause sconosciute e dagli effetti parassiti nelle tecniche di misura della pressione e della temperatura mediante capillari.

Le teorie che non sono basate sul calcolo e sull'osservazione devono ora essere bandite dalla Fisica.

Le proprietà macroscopiche devono essere dedotte *ab initio*, mediante una teoria matematica, a partire dall'ipotesi atomistica newtoniana: la materia è costituita da minutissime particelle che si attraggono e si respingono a distanze *insensibili* (*short range interactions*). Tuttavia, dopo Poisson, l'ipotesi atomistica viene superata dalla visione fenomenologica del Positivismo ottocentesco che procede a partire dall'ipotesi continua della materia [13].

Sebbene la risalita di un liquido al di sopra del suo livello sia prodotta dall'azione del tubo in cui avviene, sappiamo però che non dipende dal suo spessore.

Poisson descrive l'esperimento di Francis Hawksbée del 1709 [5] in cui viene dimostrata l'indipendenza dell'innalzamento o abbassamento del liquido dallo spessore del capillare. Questo semplice risultato nelle mani di Laplace e Poisson indica con chiarezza che le interazioni molecolari diventano *insensibili a distanze sensibili*: al contrario della forza gravitazionale *long-range*, che agisce tra i corpi macroscopici e dipende dall'inverso del quadrato della distanza, le interazioni gravitazionali su scala molecolare debbono assumere un carattere *short-range*, come dimostrato dal fatto che la diversa massa del capillare non modifica gli effetti capillari.

Jurin ha dimostrato che, per uno stesso liquido, l'innalzamento o l'abbassamento in capillari formati dallo stesso materiale segue il rapporto inverso dei loro diametri interni.

È il fondamentale esperimento di James Jurin (1718) [6] che dimostra la proporzione inversa tra l'innalzamento o abbassamento del liquido e il raggio del capillare: dedurre la legge di Jurin è l'obiettivo fondamentale delle teorie molecolari della capillarità.

Clairaut considera un canale infinitamente stretto, situato sull'asse del tubo, che si estende al di sotto della sua estremità inferiore, per poi risalire e terminare alla superficie piana e orizzontale del liquido.

Alexis Claude Clairaut, illustre fisico-matematico francese, è il primo a sviluppare una teoria molecolare della capillarità nel 1743 [3]. Il modello adottato è illustrato in Fig. 1.

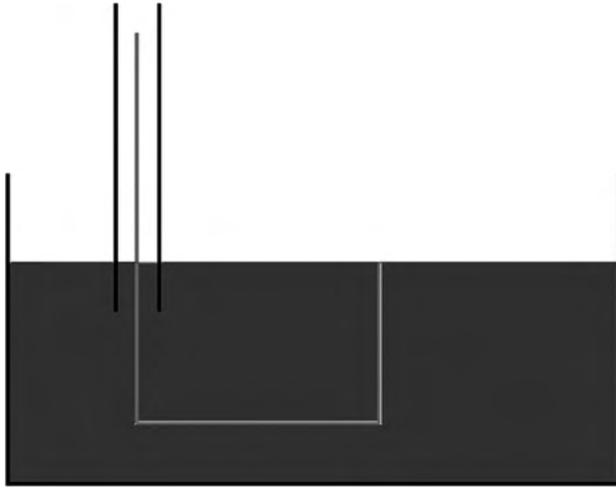


Fig. 1. Il modello di Clairaut: il liquido nel capillare in equilibrio idrostatico è assimilato a un canale di spessore infinitesimo coincidente con l'asse del tubo cilindrico. Questo canale è idealmente continuato al disotto del livello del serbatoio, quindi procede in modo orizzontale e risale in modo verticale alla superficie.

Clairaut procede al calcolo dell'equilibrio idrostatico del canale liquido di spessore infinitesimo centrato sull'asse del capillare, mediante il bilancio della forza peso del liquido sollevato e dell'interazione molecolare solido-liquido. Tuttavia, il modello non perviene all'equazione di Jurin.

Infatti, se l'azione del tubo non dipende dal suo spessore, si deve concludere che essa dipende solo dallo strato interno, di spessore insensibile, per cui i punti del tubo che sono a distanza sensibili dal liquido non agiscono sulle sue molecole, né di conseguenza sui punti del canale la cui distanza dal tubo è uguale al suo mezzo diametro.

Il risultato negativo di Clairaut è per Poisson un'ulteriore dimostrazione del carattere *short-range* delle interazioni molecolari. Infatti, Clairaut assume che le interazioni solido-liquido sono *sensibili a una distanza sensibile* sebbene breve, almeno dell'ordine del raggio del capillare.

Laplace, considera l'azione delle molecole del tubo su quelle del liquido e l'azione reciproca delle molecole del liquido, come forze attrattive, decrescenti molto rapidamente secondo una legge sconosciuta, dal contatto fino ad una distanza impercettibile, dove scompaiono del tutto.

La teoria di Laplace della capillarità considera le interazioni molecolari liquido-liquido e solido-liquido *insensibili a distanza sensibile*. Il modello fisico adottato è uno sviluppo di quello di Clairaut e mediante un calcolo rigoroso *ab initio* perviene alle leggi della capillarità (Fig. 2).

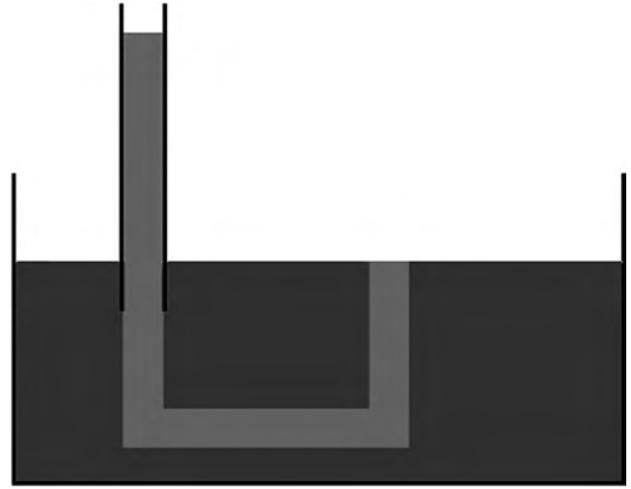


Fig. 2. Il modello di Laplace: gli effetti capillari sono calcolati a partire dalle interazioni molecolari *short-range* del canale liquido in equilibrio idrostatico.

Analizziamo alcuni dettagli della teoria di Laplace. La forza d'attrazione $F(r)$ tra le masse molecolari m_1 e m_2 è di tipo gravitazionale, tuttavia, la dipendenza *short-range* dalla distanza $f(r)$ è incognita e trattata in modo implicito:

$$F(r) \propto m_1 \cdot m_2 \cdot f(r)$$

Consideriamo la funzione

$$\varphi(r) = \int_r^\infty f(r) \cdot dr$$

$\varphi(r)$ sia nulla per $r \geq \alpha$, dove α è il raggio d'interazione molecolare

$$\varphi(\alpha) = \int_\alpha^\infty f(r) \cdot dr = 0$$

Allora, il potenziale in $P(x, y, z)$ di un volume liquido di molecole è scritto come

$$V(x, y, z) = \iiint \rho \cdot \varphi(r) \cdot dr = \iiint \varphi(r) \cdot dr$$

dove la densità del liquido ρ è assunta costante e posta uguale a 1: questa ipotesi è il tratto distintivo tra la teoria di Laplace e quella di Poisson, infatti, come vedremo,

Poisson tiene conto della variazione di densità del liquido all'interfaccia dovuta alle interazioni molecolari.

Il potenziale esercitato dal volume liquido alla distanza $\varepsilon \leq \alpha$ risulta:

$$V(x, y, z) = \theta_0(\varepsilon) - \theta_1(\varepsilon) \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Dove il potenziale $\theta_0(\varepsilon)$ è relativo alle interazioni molecolari liquido-liquido e il potenziale $\theta_1(\varepsilon) \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ alle interazioni liquido-solido che determinano la curvatura della superficie del menisco.

La teoria deduce correttamente la legge di Jurin dell'innalzamento/abbassamento h del liquido in un capillare cilindrico di diametro d

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

dove $k = \theta_0 - \frac{\theta_1}{2}$ tiene conto dei potenziali e g è la costante gravitazionale. La pressione di Laplace esercitata all'equilibrio sulla colonna liquida capillare risulta

$$p = K + \frac{H}{2} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

dove K è la pressione perpendicolare all'interfaccia liquido-solido che non contribuisce all'innalzamento o abbassamento del liquido (ma importante nei fenomeni di adesione) e H è lo sforzo di taglio o tensione superficiale esercitato dalla superficie libera del liquido sulla colonna liquida capillare.

Si tratta di una teoria geniale, *ab initio* nel senso che procede dall'interazione tra le particelle costituenti la materia, in cui Poisson si innesta e perfeziona: queste teorie di carattere statico in quanto considerano le particelle in quiete, saranno riprese e generalizzate dalle teorie cinetiche della capillarità di fine '800 di Maxwell [9] e van der Waals [14].

Laplace omette la rapida variazione di densità che il liquido sperimenta presso la sua superficie libera e presso la parete del tubo, senza la quale i fenomeni capillari non potrebbero aver luogo.

Poisson coglie un *vulnus* nella teoria di Laplace: la densità costante del liquido capillare.

La densità del liquido diminuisce secondo una legge sconosciuta man mano che ci si avvicina alla superficie libera, e la sua densità è molto diversa alla superficie e a una profondità che supera di poco il raggio di attività delle

molecole, che è sufficiente perché sia uguale alla densità interna del liquido.

A causa dell'asimmetria delle interazioni repulsive al contorno, Poisson assume che la densità del liquido all'interfaccia liquido-solido aumenti rapidamente, mentre all'interfaccia liquido-aria diminuisca per eguagliare infine la densità della fase opposta. Il modello adottato è uno sviluppo di quello di Laplace: determinare l'equilibrio idrostatico del canale capillare sotto l'azione della forza peso e delle interazioni molecolari, includendo nel calcolo la densità del liquido al contorno, sebbene sia incognita la legge con cui la densità varia.

La conseguenza generale che si trarrà dalla nostra teoria è che i fenomeni della capillarità sono dovuti all'azione molecolare che modifica non solo la curvatura della superficie libera, come aveva detto Laplace, ma anche lo stato del liquido al contorno.

Attraverso calcoli complicatissimi, Poisson (1831) estende la teoria molecolare di Laplace includendo la densità variabile del liquido al contorno nello spessore *insensibile* dell'interfaccia. Infine, ottiene nuovamente l'equazione della pressione di Laplace, con l'unica differenza che le due costanti caratteristiche hanno un significato più ampio e complesso.

Fortunatamente, non è necessario seguire la difficile analisi della *Nouvelle Théorie*: per comprendere la logica della nuova teoria della capillarità, possiamo limitarci all'analisi semplificata ma rigorosa che ne diede Poincaré.

Di seguito riportiamo in corsivo la traduzione dei brani più significativi della versione della teoria di Poisson data da Henri Poincaré nella *Capillarité* del 1895 [11].

Cerchiamo il potenziale di un liquido di densità variabile nel punto M molto vicino alla superficie libera S (Fig. 3). Dal punto M, abbassiamo la normale MP₁ alla superficie S₁. Se ci spostiamo su questa normale verso l'interno del liquido, la densità varia in modo continuo dalla prossimità della superficie libera e infine assume il valore costante $\rho = 1$.

Per i punti P₂, P₃, P₄ di questa normale conduciamo le superfici di uguale densità S₂, S₃, S₄. Supponiamo per il momento che la densità vari in modo discontinuo, quando si attraversano queste superfici, e conservi un valore costante nello strato compreso tra due di esse.

Siano ρ_1, ρ_2, ρ_3 i valori della densità tra S₁ e S₂, tra S₂ e S₃ e tra S₃ e S₄; oltre S₄ ammetteremo che la densità sia costante. Possiamo assumere lo strato di densità limitato da S₁ da un lato, ma che si estende all'infinito dall'altro, a condizione di aggiungere uno strato di densità uniforme $\rho_2 - \rho_1$

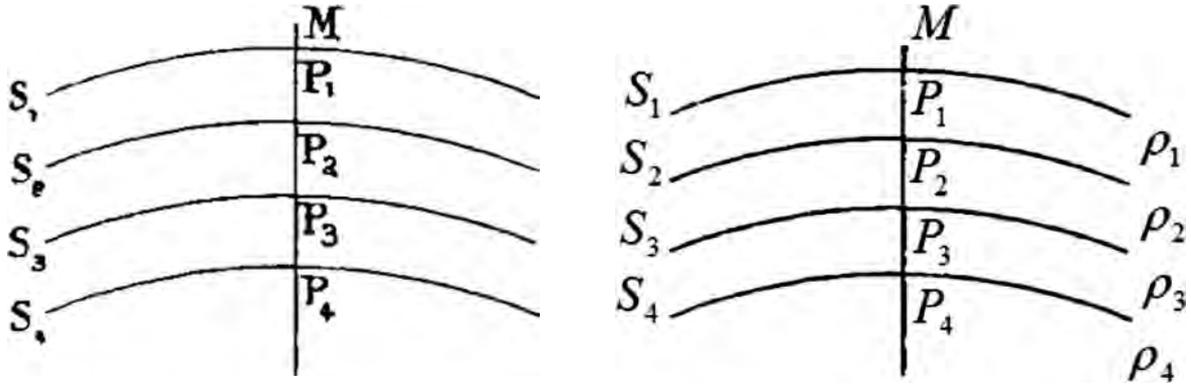


Fig. 3. Sono rappresentate le superfici S_i degli strati a densità costante dell'interfaccia liquida ρ_i , per valori crescenti a partire dalla superficie libera S_1 alla superficie S_4 nel *bulk*. Sono considerati i punti M vicino alla superficie libera e P_i all'intersezione tra le superfici a densità costante e la perpendicolare da M alla superficie libera. Sulla *sinistra* è riportato lo schema originario dalla *Capillarità di Poincaré*, a *destra* il suo rifacimento per chiarezza.

da S_2 all'infinito, un altro di densità $\rho_3 - \rho_2$ da S_3 all'infinito e infine uno strato di densità $\rho_4 - \rho_3$ da S_4 all'infinito. La ricerca del potenziale in M è quindi ridotta a quella del potenziale dovuto a molteplici volumi a densità costante.

La variazione della densità al contorno è data da una successione di strati a densità costante che cresce a partire dalla superficie libera fino all'interno del liquido: in questo modo l'interfaccia liquida a densità variabile è rappresentata da una sovrapposizione di volumi di liquido a densità costante il cui valore aumenta con la profondità secondo una legge incognita. Dunque, il volume liquido a densità variabile è sostituito da un insieme di strati a densità costante: è questo il punto cruciale della teoria in cui il problema *complesso* di Poisson è ridotto a una somma di problemi *semplici* di Laplace.

Da Laplace sappiamo che il potenziale di un liquido di densità $\rho = 1$ è dato da

$$V(x, y, z) = \theta_0(\varepsilon) - \theta_1(\varepsilon) \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Ovvero

$$V = V_0 - V_1$$

Per il potenziale V_0 di un liquido di densità ρ , abbiamo

$$V_0 = \rho \cdot \theta_0(\varepsilon)$$

Poniamo

$$MP_1 = \varepsilon; P_1P_2 = \xi_1; P_1P_3 = \xi_2; P_1P_4 = \xi_3$$

Otteniamo per il potenziale in M

$$V_0 = \rho_1 \cdot \theta(\varepsilon) + (\rho_2 - \rho_1) \cdot \theta(\varepsilon + \xi_1) + (\rho_3 - \rho_2) \cdot \theta(\varepsilon + \xi_2) + (\rho_4 - \rho_3) \cdot \theta(\varepsilon + \xi_3) + \dots$$

dove abbiamo posto

$$\rho_0 = 0; \xi_0 = 0$$

Abbiamo

$$V_0 = (\rho_1 - \rho_0) \cdot \theta(\varepsilon + \xi_0) + (\rho_2 - \rho_1) \cdot \theta(\varepsilon + \xi_1) + (\rho_3 - \rho_2) \cdot \theta(\varepsilon + \xi_2) + \dots$$

Quindi

$$V_0 = \sum (\rho_1 - \rho_{i-1}) \cdot \theta(\varepsilon + \xi_{i-1})$$

Di conseguenza se supponiamo che la densità varia in modo continuo, abbiamo

$$V_0 = \int \theta(\varepsilon + \xi) \cdot d\rho$$

Analogamente, per il potenziale V_1 scriviamo

$$V_1 = \rho \cdot \theta_1(\varepsilon) \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Da cui

$$V_1 = \sum (\rho_1 - \rho_{i-1}) \cdot \theta(\varepsilon + \xi_{i-1}) \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

e

$$V_1 = \int \theta_1(\varepsilon + \xi) \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) d\rho$$

Dall'Idrostatica abbiamo che le superfici d'uguale densità coincidono con le superfici d'uguale pressione. Assumendo che le superfici d'uguale densità $S_1, S_2, S_3, S_4, \dots$ siano parallele tra loro, e tenuto conto che le superfici parallele hanno la stessa curvatura, indipendente dalla densità, abbiamo

$$V_1 = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \cdot \int \theta_1(\varepsilon + \xi) d\rho$$

Pertanto

$$V_1 = \int \theta(\varepsilon + \zeta) d\rho - \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \cdot \int \theta_1(\varepsilon + \zeta) d\rho$$

Quando le superfici sono parallele, ξ_1, ξ_2, \dots hanno lo stesso valore in tutti i punti della superficie, e sono funzioni solo della densità ρ . Pertanto, se il punto M appartiene a una di queste superfici, $\theta(\varepsilon + \zeta)$ dipenderà solo dalla densità. Effettuando l'integrazione $\int \theta(\varepsilon + \zeta) \cdot d\rho$ tra il valore della densità al punto considerato e il valore costante 1 a una distanza sensibile, si otterrà una costante.

$$V = \Theta_0(\varepsilon, \rho) - \Theta_1(\varepsilon, \rho) \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Pertanto, si arriva a un'equazione del potenziale dello stesso tipo di quella di Laplace, da cui si ricava l'equazione della pressione capillare con le due costanti caratteristiche dal significato più generale e complesso:

$$p = K' + \frac{H'}{2} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Tuttavia, a questo stadio di sviluppo teorico, essendo incognite sia la dipendenza dalla distanza della forza di interazione molecolare sia la legge della variazione della densità del liquido al contorno, non è possibile discriminare con un esperimento tra le due teorie. Successivamente, la variazione della densità interfacciale è stata introdotta nelle teorie cinetiche a partire da quelle di Maxwell del 1878 e van der Waals del 1893 e infine riconosciuta nella moderna teoria di Kirkwood e Buff del 1948 [7].

Conclusioni

Abbiamo ricostruito il difficile sviluppo della teoria molecolare della capillarità da Laplace a Poisson, soffermandoci in modo approfondito sulla trattazione di Laplace e sul perfezionamento apportato da Poisson, riportando e discutendo in dettaglio la versione che ne diede Poincaré. Queste teorie, esemplari nel rigore, sono le prime teorie molecolari della materia in senso moderno e sebbene superate sia nella descrizione delle forze in gioco sia nell'approccio statico delle particelle in quiete, rappresentano una *milestone* nella storia del pensiero scientifico: furono il punto di partenza per le teorie di termodinamica statistica dell'ultimo '800 e del secolo a venire. Questi autori, avvezzi ai complicatissimi calcoli astronomici, trovarono, in modo geniale, un metodo per descrivere la materia *ab initio* a partire dall'ipotesi atomistica inaugurata da Newton, considerando la materia formata

da una moltitudine di minutissime particelle interagenti mediante forze attrattive e repulsive del tipo *short-range*. Il punto di vista statico non impedì la deduzione dei risultati corretti, in qualche modo, il modello statico rappresenta lo stato medio del sistema corrispondente allo stato d'equilibrio termodinamico, la temperatura è tenuta in conto in modo implicito nel contributo repulsivo dell'interazione calorico-calorico e il potenziale risultante viene a rappresentare l'energia libera del sistema.

La visione molecolare della materia declinò alla morte di questi geni di primo '800: la difficoltà stessa dei loro metodi matematici, avanti sui tempi, giocò un ruolo in questo senso. Allora, le molecole di dimensioni *insensibili* vennero assimilate a elementi infinitesimi di volume e i fisici di metà '800 passarono dalla concezione discreta-molecolare non osservabile alla familiare visione continua della materia. Tuttavia, la visione atomistica continuò a prosperare in chimica e alla fine del secolo si riaffacciò prepotente nelle teorie cinetiche molecolari per affermarsi in modo rivoluzionario nella teoria atomica del '900.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ARAGO François, *Biographie de Poisson*, letta davanti all'Académie des Sciences il 16 dicembre 1850; Encyclopædia Britannica, XI Ed., Poisson Siméon Denis, Chisholm Hugh, 1911.
- [2] BERTHOLLET Claude Louis, *Essai de statique chimique*, Paris, Demonville, 1803.
- [3] CLAIRAUT Alexis Claude, *Théorie de la figure de la terre, tirée des principes de l'hydrostatique*, David Fils, Paris, 1743.
- [4] HAÛY René Just, *Traité Élémentaire De Physique*, Seconde Edition, tomes I, II. Paris, 1806.
- [5] HAWKSBEЕ Francis, *Physico-Mechanical Experiments, Sect. V*, London, 1709.
- [6] JURIN James, *Phil. Trans.*, p. 739, 1718.
- [7] KIRKWOOD John Gamble and BUFF Frank, *J. Chem. Phys.* 17, 338, 1948.
- [8] LAPLACE Pierre Simon, *Sur la théorie des tubes capillaires*, Journal de Physique, tome LXII, pp. 217-227, 1806.
- [9] MAXWELL James Clerk, in: *Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, vol. 2, Dover, New York, 541, 1952.
- [10] NEWTON Isaac, *Optiks*, The fourth edition corrected, London, 1730.
- [11] POINCARÉ Jules Henri, *Leçons professées pendant le deuxième semestre 1888-1889* par H. Poincaré, rédigées par J. Blodin, Paris, 1895.
- [12] POISSON Siméon Denis, *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, Paris, 1831.
- [13] ROSSI Paolo, *Storia della Scienza Moderna e Contemporanea*, Torino, UTET, 1989.
- [14] VAN DER WAALS Johannes Diderik, *Verhandel. Konink. Akad. Wet. Amsterdam (Sect. 1)*, 1, 1893. Una traduzione commentata in Inglese è in Rowlinson J.S., *J. Stat. Phys.* 20, 197, 1979.

- [15] 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.
- [16] VILLANI Vincenzo, *Molecole e interazioni molecolari nella teoria della capillarità di Laplace*, Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, *Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 140° (2022), Vol. III, Parte III, Tomo 1, pp. 113-119.