

FLASHBACK

PAGINE DI STORIA

Paolo Cardillo
pcardillo@alice.it



Pierre-Louis Dulong

PIERRE-LOUIS DULONG E IL POTERE CALORIFICO

Nella letteratura tecnica riguardante la combustione viene spesso citata la legge o formula di Dulong per il calcolo del potere calorifico dei combustibili. In realtà risulta che Dulong non abbia mai formulato la legge che porta il suo nome.

La vita e la carriera di Dulong

Nato a Rouen il 12 febbraio 1785, rimase orfano a 4 anni e fu allevato da una zia ricevendo una buona istruzione [1, 2]. Le sue capacità matematiche gli permisero di entrare, a 16 anni, alla École Polytechnique a Parigi nel 1801. Questa scuola godeva di un'ottima reputazione in quanto formava militari, ingegneri e scienziati. Sembra che il giovane Dulong abbia studiato talmente tanto da rovinarsi la salute, per cui dovette ritirarsi al secondo anno e rinunciare all'ambizione di diventare ufficiale d'artiglieria.

Studiò quindi medicina (il corso di studi allora non era né lungo né pesante) e per un po' fece il medico in uno dei quartieri più poveri di Parigi. Arago, nel suo elogio funebre [1] ricorda che Dulong spesso non si faceva pagare dai suoi pazienti, addirittura aveva aperto un conto di tasca sua con la farmacia del quartiere in modo che i suoi

poveri pazienti potessero avere le medicine che prescriveva.

Gli straordinari progressi della chimica in quel periodo e le ricerche di

**Tab. 1 - I membri della Société d'Arcueil
(in ordine di associazione)**

Claude Louis Berthollet	1748-1822
Pierre Simon Laplace	1749-1827
Friedrich Heinrich Alexander von Humboldt	1769-1859
Jean-Baptiste Biot	1774-1862
Louis Jacques Thenard	1777-1857
Joseph Louis Gay-Lussac	1778-1850
Augustin Pyramus De Candolle	1778-1841
Hippolyte Victor Collet-Descotils	1773-1815
Amédée Barthélemy Berthollet	1780-1810
Étienne Louis Malus	1775-1812
Dominique François Jean Arago	1786-1853
Jacques Étienne Bérard	1789-1869
Jean Antoine Chaptal	1756-1832
Pierre Louis Dulong	1785-1838
Siméon Denis Poisson	1781-1840

Davy in Inghilterra attirarono talmente Dulong che decise di diventare chimico. Iniziò come assistente di L.J. Thenard, divenne poi membro della famosa Société d'Arcueil [3] sotto il patrocinio di C.L. Berthollet (Tab. 1).

Ricoprì diversi incarichi di insegnamento, sempre più impegnativi, anche se la sua salute malferma costituiva per lui una costante preoccupazione. Fu eletto membro dell'Académie des Sciences nel 1823.

Nell'ottobre del 1811 Dulong compì ricerche sulla possibilità di sintetizzare un composto di azoto e cloro facendo passare il cloro in una soluzione di cloruro di ammonio. Chiaramente non conosceva la facilità e la violenza con cui il prodotto che si forma (tricloruro di azoto) esplose e non prese precauzioni: subì una violenta esplosione che gli causò la perdita di un dito e della vista di un occhio [4].

Dopo l'esperienza con il tricloruro di azoto, Dulong studiò l'azione del calore sugli ossalati e ne spiegò la decomposizione con l'ipotesi che l'acido ossalico fosse un composto dell'acido carbonico e dell'idrogeno, contraddicendo così

la teoria di Lavoisier che tutti gli acidi fossero essenzialmente composti ossigenati. Nel 1816 Dulong scoprì che vi erano almeno quattro diversi acidi del fosforo e isolò per la prima volta l'acido ipofosforoso. È però universalmente noto soprattutto per la legge dei calori atomici: *Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur* (legge di Dulong e Petit, 1819) [5]. Dulong e A.T. Petit (1791-1820) avevano seri dubbi sulla teoria del calorico, allora predominante, e appoggiarono in modo esplicito la teoria vibrazionale del calore secondo la quale il calore era generato dalle vibrazioni delle particelle di materia.

Tab. 2 - Calori di combustione di Dulong

	Dulong	Ricalcolati	Valori di oggi
Idrogeno	3.106	69,7	68,37
Ossido di carbonio	3.130	70,1	67,62
Metano	9.588	214,7	212,94
Etilene	15.338	340,2	337,43
Cianogeno	12.270	273,4	261,93
Alcol etilico	14.376	321,3	305,36

Dulong termochimico

Dulong si è interessato anche di termochimica [6] ma non ha mai pubblicato i suoi risultati che sono stati raccolti e resi pubblici, dopo la sua morte (1838), per volere della famiglia, da Jean François Arago [7, 8].

Nel 1821 l'Académie des Sciences aveva bandito un concorso sull'argomento del calore animale; questo aveva spinto Dulong a riprendere il lavoro dal punto in cui l'aveva lasciato Lavoisier. Realizzò un calorimetro a respirazione e determinò attentamente l'acqua e l'anidride carbonica emesse dall'animale cavia, ma il manoscritto venne

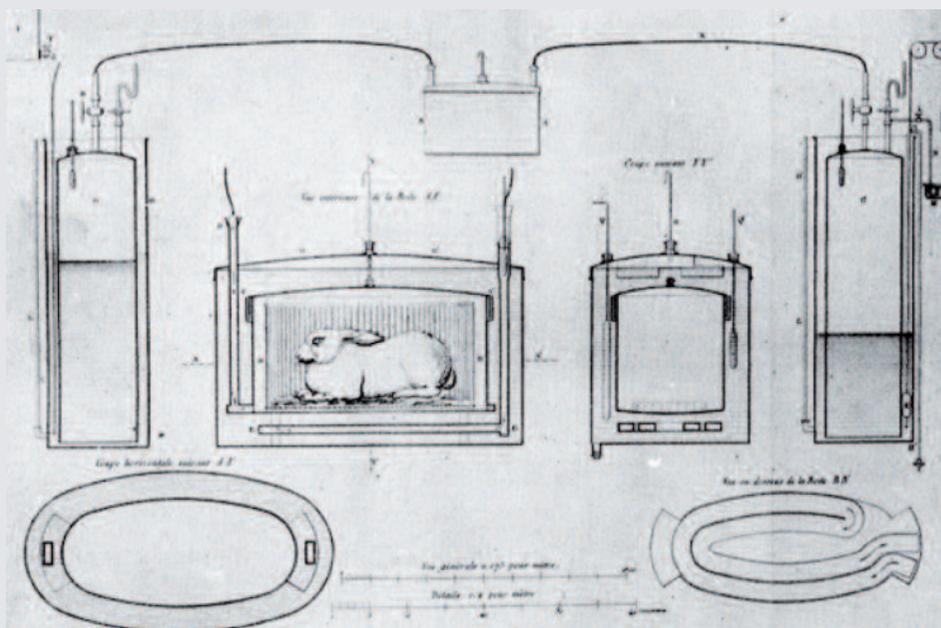


Fig. 1 - Il calorimetro di Dulong

ritrovato da Arago e fatto pubblicare solo nel 1842. Grazie ad Arago venne anche diffuso l'enorme lavoro di Dulong sui calori specifici dei gas ricavato dal quaderno di laboratorio di Dulong oltre a una ricostruzione del calorimetro utilizzato.

I risultati più interessanti, che riguardano il calore di combustione dei gas, originariamente espressi in cal/l, sono riassunti nella Tab. 2, insieme a quelli ricalcolati in kcal/mol e confrontati con quelli moderni [6].

La maggior parte dei dati è errata per eccesso; sono molto buoni i dati per il metano e per l'etilene. Tutti i dati relativi all'etilene che saranno pubblicati nel XIX secolo dai successori di Dulong (Grassi, Favre e Silbermann, Andrews, Thomsen, Berthelot) saranno meno precisi.

Cinque anni più tardi, J.B. Dumas ripubblicò la stessa descrizione del calorimetro di Dulong (Fig. 1) e la stessa tabella di dati [9].

Legge di Dulong per il calcolo del potere calorifico

A partire dal 1850 circa cominciano ad apparire, nelle pubblicazioni termochimiche francesi, citazioni ad una "legge di Dulong" (da non confondere con la legge dei calori atomici) che consisterebbe nelle seguenti assunzioni:

- il calore di combustione di un idrocarburo è uguale alla somma dei calori di combustione del carbonio e dell'idrogeno che lo compongono;
- il calore di combustione di un composto costituito da carbonio, idrogeno ed ossigeno è uguale alla somma dei calori di combustione del carbonio e dell'idrogeno oltre quello che sarà consumato dall'ossigeno presente per formare l'acqua.

In realtà, dall'esame delle sue pubblicazioni, risulta che Dulong non abbia mai enunciato questa legge che gli è stata attribuita. È quindi

FLASHBACK

PAGINE DI STORIA

interessante cercare di capire come è nato questo mito.

Favre e Silbermann, in una lunga memoria termochimica ricapitolativa del 1852 [10], citano la “loi de Dulong” - come se fosse di uso conosciuto e comune - senza però alcun riferimento bibliografico.

Secondo l'opinione di Medard [11] è molto probabile che ci sia Berzelius all'origine di questa legge. I lavori termochimici di Dulong, come abbiamo visto, erano stati diffusi da Arago e Dumas ed erano giunti a conoscenza di Berzelius, grande amico di Dulong [12].

Berzelius dal 1823 redigeva (in svedese) un rapporto annuale sulle nuove conoscenze chimiche (una specie di *Chemical Abstract* di oggi). Nel rapporto del 1938, tradotto da F. Wölher, nell'annunciare la morte di Dulong, commenta anche i suoi dati calorimetrici, ricordando che non erano mai stati pubblicati in quanto l'autore non li considerava ancora conclusivi.

È quindi Berzelius che, elaborando i dati grezzi di Dulong, formula le assunzioni precedenti che, grazie all'autorevolezza del suo nome, diventeranno la legge di Dulong.

Le elaborazioni di Berzelius dei dati di Dulong sono state pubblicate, come riassunto esteso, anche su *Philosophical Magazine* [13]. Berzelius applica la presunta legge di Dulong al metano, all'etilene, all'alcool etilico, trovando uno scarto del 4-10% tra i dati calcolati (somma dei calori di combustione del carbonio e dell'idrogeno nelle rispettive percentuali) e quelli sperimentali di Dulong, giustificando le differenze con le difficoltà sperimentali. L'*abstract* del *Philosophical Magazine* così conclude: *Nel commentare questi numeri, Berzelius ha evidenziato una rimarchevole conseguenza deducibile da essi; cioè che il calore generato nella combustione di un composto gassoso è uguale a quello generato nella combustione dei suoi costituenti.*

Qualche “germe” della legge si può forse trovare nel lavoro di Dulong sul calore animale del 1822, anche questo pubblicato dopo la sua morte [14]. In questo lavoro, Dulong cita sovente Lavoisier, al quale - come è noto - si devono alcune delle prime sperimentazioni sul calore di combustione con il celebre calorimetro a ghiaccio [6].

Nel capitolo IX del suo *Traité élémentaire de chimie* [15] Lavoisier aveva calcolato, dalla corrispondente composizione della cera utilizzata per le candele, il calore che deve generare la combustione del carbonio e dell'idrogeno contenuti in una *livre* di candela. Dal calcolo aveva ottenuto una quantità di calore in grado di fondere 131,8 *livres* di ghiaccio e dalla sperimentazione 133,2 *livres* per cui ha scritto: *Da questi risultati si osserva che la quantità di calore (calorique) che si genera dalla candela che brucia è quasi esattamente uguale a quella che si otterrebbe bruciando separatamente un peso di carbonio e di idrogeno uguale a quello che entra nella sua combinazione.* Lavoisier aveva considerato ugualmente buono l'analogo confronto teorico-sperimentale riguardante la combustione dell'olio d'oliva, giustificando la differenza di circa 10 *livres* a *des erreurs inévitables dans les expériences.*

Dulong, alla fine della sua memoria sul calore animale [14], riporta una tabella con i risultati delle sue misure e i relativi calcoli, tra cui:

- la quantità di calore che la combustione del carbonio ha generato per formare la quantità di CO₂ trovata;
 - la quantità di calore corrispondente alla combustione dell'idrogeno;
 - il rapporto della somma di queste due quantità di calore rispetto al calore totale generato dalla respirazione della cavia;
- ma non ha mai scritto, come invece aveva fatto Lavoisier, che il calore di combustione di una sostanza organica è la somma dei calori di combustione degli elementi (carbonio e idrogeno) che lo compongono.

La “legge di Dulong” ha subito diverse verifiche che non sempre ne hanno confermato la validità. Per esempio, Grassi in una memoria-rassegna del 1845 [16] scrive: *quando un corpo composto brucia, la quantità di calore che si genera è sempre meno della somma che risulterebbe dalla combustione degli elementi separati*, e in una successiva memoria sul calore animale [17] scrive: *dedurre il coefficiente calorifico (potere calorifico) di un corpo semplice da quello di un corpo composto nel quale è presente, significa supporre che un corpo composto, quando brucia, genera la stessa quantità di calore*

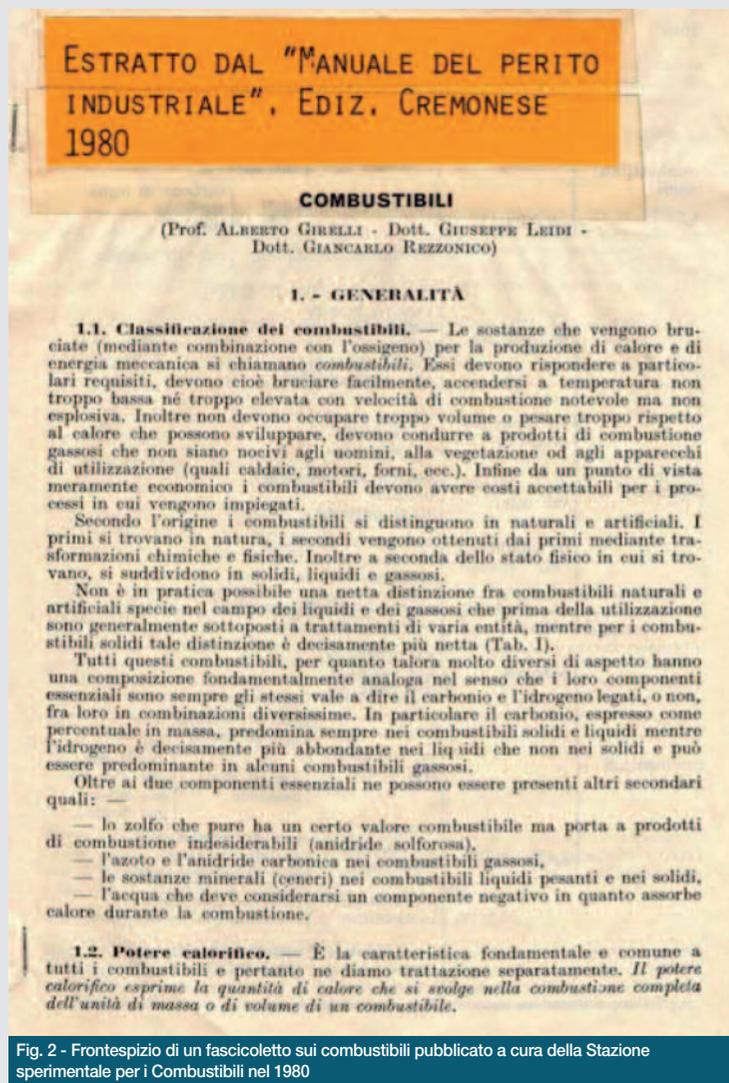


Fig. 2 - Frontespizio di un fascicolo sui combustibili pubblicato a cura della Stazione sperimentale per i Combustibili nel 1980

dei suoi elementi che bruciano separatamente. Tuttavia, le esperienze mostrano il contrario.

Pur facendo riferimento ai lavori di Dulong e di altri termochimici dell'epoca non cita espressamente la "legge di Dulong" anche se è chiaro che si riferisce a questa.

Favre e Silberman nella loro memoria ricapitolativa del 1852 [10] scrivono a proposito del metano (*gaz des marais*): *la legge di Dulong non è verificata per il gaz des marais, poiché il calore di combustione di questo carburo non rappresenta la somma del calore generato dal carbonio e dall'idrogeno presenti.*

Vale tuttavia la pena di notare che questi due autori non avevano citato il nome di Dulong nella loro memoria del 1845 [18] che riportava le loro misure sul calore di combustione del metano e dell'etile (gaz oléfiant): *una cosa è rimarchevole, cioè che il gaz oléfiant quando brucia fornisce in calorie la somma del suo idrogeno e del suo carbonio che bruciano da soli.*

Dall'esame della letteratura sembrerebbe quindi che siano stati Favre e Silberman ad attribuire a Dulong la legge che porta... il suo nome.

Altri riferimenti alla legge di Dulong

Rankine, nel capitolo dedicato ai combustibili del suo ponderoso volume sul motore a vapore [19], con riferimento ai dati di Favre e Silberman, enuncia ancora le proposizioni di Dulong senza tuttavia usare l'espressione "legge di Dulong". Nel 1869, H. Sainte-Claire Deville nella sua memoria sul potere calorifico dei petroli e degli oli minerali [20] cita la legge di Dulong. La legge di Dulong (senza essere nominata) viene suggerita e utilizzata anche da Galloway [21]. Si ritrova la legge di Dulong, espressa sotto forma di formula nel libro di Scheurer-Kestner [22], poi tradotto ed ampliato da Poole [23]. Tuttavia, questo autore con esempi relativi a numerosi campioni di carbone, dimostra la non validità della legge di Dulong ed enumera ulteriori tentativi fatti successivamente da più ricercatori per apportare correzioni alla formula. Anche Gill [24] e Parr [25] riportano espressamente la formula di Dulong.

La legge o formula di Dulong è ancora presente e, spesso, consigliata per il calcolo del potere calorifico dei combustibili in numerosi trattati moderni o voci di enciclopedie (Fig. 2) [26].

Bibliografia

- [1] F. Arago, Dulong, in "Oeuvres complete", Vol. 3, Gide, Parigi, 1855, p. 581.
- [2] P. Lemay, R.E. Oesper, *Pierre Louis Dulong, his life and work, Chymia*, 1948, **1**, 171.
- [3] M. Crosland, The Society of Arcueil, Harvard University Press, Cambridge, 1967.
- [4] P. Cardillo, *Chimica no si può manipolare senza la pratica. Esplosioni storiche con protagonisti alcuni Padri della chimica, Riv. Combustibili*, 2003, **57**, 294.
- [5] P.L. Dulong, A.T. Petit, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur, Ann. Chim. Phys.*, 1819, **10**, 395.
- [6] P. Cardillo, *Affinità e calore - Origini e sviluppo della termochimica, Monografia, Stazione sperimentale per i Combustibili*, 2000.
- [7] F. Arago, *Communication relative aux travaux inédits de M. Dulong, C.R. Acad. Sci.*, 1838, **7**, 603.
- [8] F. Arago, *Sur la chaleur dégagée pendant la combustion de diverses substances simples ou composées (lettre de M. Hess), C.R. Acad. Sci.*, 1838, **7**, 871).
- [9] J.B. Dumas, *Recherches sur la chaleur (trouvées dans les papiers de M. Dulong, Ann. Chim. Phys.*, 1843, **8**, 180.
- [10] P.A. Favre, J.Th. Silberman, *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques, Ann. Chim. Phys.*, 1852, **34**(3), 428.
- [11] L. Medard, *La légende de la loi de Dulong, Rev. Hist. Sci.*, 1982, **35**(4), 321.
- [12] H.G. Söderbaum, *Correspondance entre Berzelius et Dulong, Accademia Reale delle Scienze, Uppsala*, 1915.
- [13] Anonimo, *Abstract of recent researches on the quantity of heat evolved in chemical combination, particularly those of MM. Dulong and Hess, Phil. Magazine*, 1841, **19**, 19.
- [14] P.L. Dulong, *Mémoire sur la chaleur animale, Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*, 1842, **18**, 327.
- [15] A.L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie* (1789), Copia anastatica, Éditions Jacques Gabay, Sceaux, 1992.
- [16] C. Grassi, *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la combinaison chimiques, J. Pharm. et Chim.*, 1845, **8**, 170.
- [17] C. Grassi, *Sur la chaleur animale, J. Pharm. et Chim.*, 1845, **8**, 258.
- [18] P.A. Favre, J.Th. Silberman, *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques, C.R. Acad. Sci.*, 1845, **20**, 1734.
- [19] W.J.M. Rankine, *A Manual of the Steam Engine and Other Prime Movers*, 3^a Ed., Griffin, Londra, 1866, p. 271.
- [20] H. Sainte-Claire Deville, *Deuxième mémoire sur le propriétés physique et le pouvoir calorique des pétroles et huiles minérale, C.R. Acad.Sci.*, 1869, **68**, 349.
- [21] R. Galloway, *A Treatise on Fuel*, Trübner, Londra, 1880.
- [22] A. Scheurer-Kestner, *Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux*, Masson, Parigi, 1896.
- [23] H. Poole, *The Calorific Power of Fuel*, Wiley, New York, 1898.
- [24] A.H. Gill, *Gas and Fuel Analysis for Engineers*, 8^a Ed, Wiley, New York, 1917, p. 100.
- [25] S.W. Parr, *The Analysis of Fuel, Gas, Water and Lubrificants*, 3^a Ed., McGraw-Hill, New York, 1922, p. 37.
- [26] A. Girelli, P. Cardillo, *Combustibili in "Enciclopedia della chimica", Vol. III, Uses Edizioni Scientifiche, Firenze*, 1973.