



Pierre Bouguer

Marco Taddia

Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"

Università di Bologna

marco.taddia@unibo.it

## L'EQUAZIONE PER L'ASSORBIMENTO DELLA LUCE: ORIGINE DI UNA LEGGE CON MOLTI PADRI

*Chiamare legge di Lambert-Beer l'equazione che descrive l'assorbimento della radiazione elettromagnetica, vuol dire introdurre un'abbreviazione che, pur essendo di uso generalizzato, non tiene conto della storia della fotometria. Sarebbe preferibile, in accordo con la IUPAC, l'attribuzione a Beer-Lambert-Bouguer. Qui si spiega il perché, evidenziando il contributo di Pierre Bouguer (1698-1758), senza trascurare i predecessori.*

**L**a raccomandazione IUPAC 1988 relativa alla spettroscopia di assorbimento molecolare nell'UV/Vis [1] riporta la legge per l'assorbimento della radiazione elettromagnetica da parte di un singolo assorbitore, gassoso o in soluzione, nella forma

$$-\log_{10}(\Phi_t/\Phi_0) = -\log_{10}\tau_t = \varepsilon cb = A$$

dove  $\Phi_t, \Phi_0$  (oppure  $P_\lambda$  e  $P_\lambda^0$ ) sono rispettivamente la potenza radiante monocromatica trasmessa e quella incidente sul mezzo assorbente.

$\tau_t$ , la trasmittanza interna

$\varepsilon$ , il coefficiente di assorbimento molare (decadico)

$c$ , la concentrazione in quantità della sostanza (concentrazione molare)

$l$ , il cammino ottico di assorbimento

$A$ , l'assorbanza (decadica).

Il documento IUPAC la chiama legge di *Beer-Lambert-Bouguer* ricordando tuttavia che è generalmente nota come legge di *Beer-*

*Lambert*. Salvo il diverso ordine dei nomi, non vi è dubbio che l'abbreviazione è di larghissimo uso. Risulta infatti che circa 1.300 riassunti della banca data *SciFinder Scholar* citano Lambert-Beer e solo 70 Bouguer-Lambert-Beer. La IUPAC ha tenuto conto di una discussione iniziata almeno sessant'anni fa sull'origine della legge e, in particolare, sul ruolo di Bouguer [2-4]. Infatti, che tra i padri della legge, alla pari di Johann Heinrich Lambert (Mülhausen, Alsazia 1728 - Berlino, 1777) e August Beer (Treviri, 1825 - Bonn, 1863) vada annoverato almeno Pierre Bouguer (Le Croisic, Bretagna 1698 - Parigi, 1758) è storicamente dimostrato, così come appaiono ben distinti i contributi dei tre autori [5-7]. Ma, si sa, è difficile cambiare abitudini consolidate nell'impiego dei nomi e la puntualizzazione IUPAC è stata ignorata a lungo. Segnali positivi di cambiamento sono venuti da una nuova monografia sulle applicazioni della spettroscopia ottica [8], da un testo didattico americano [9] e da *columnist* di riviste da laboratorio di larga diffusione [10]. Nel presente articolo, frutto di ricerche su testi originali e in letteratura, si ripercorrerà l'iter della legge a vantaggio dei numerosi utilizzatori delle tecniche spettroscopiche.

## La fotometria prima di Bouguer

Esistono importanti studi in proposito [11, 12] dai quali si apprende che fin dagli inizi del secolo XVII gli studi sulla luce si orientarono sulle leggi dell'illuminazione. Johannes Kepler (Weil, 1751 - Ratisbona, 1630) nell'opera *Ad Vitellionem paralipomena quibus astronomiae pars optica traditur* (1604) enunciò la sua, senza tuttavia quantificare la diminuzione di intensità in funzione della distanza dalla sorgente. Anche Francesco Maurolico (Messina, 1494-1575) aveva intuito le leggi sull'illuminazione, come risulta dall'opera postuma *Photismi de lumine* (1611). Si deve invece al belga Francesco Aguilonius il primo tentativo coerente e organico di formularle. In termini quantitativi si espresse, per quanto riguarda la distanza dalla sorgente luminosa, padre Marin Marsenne (La Soultière, 1588 - Parigi, 1648). Nell'opera *Questions inouyes ou recreation des scavants* (Parigi, 1634), affermò esplicitamente che se a una certa distanza dal Sole o da altra sorgente, come una candela, la luce ha 64 gradi di forza, a distanza doppia la luce sarà quattro volte più debole e a distanza quadrupla sedici volte più debole. L'astronomo e ottico Ismael Bouilliau (Loudun, 1605 - Parigi, 1694), che diffuse in Francia i termometri fiorentini, ritornò sul quadrato della distanza nel *De Natura Lucis* (Parigi, 1638). Un testo che Bouguer citò è la lettera del 1665 di Adrien Auzout all'Abbé Charles sul "Ragguaglio di due nuove osservazioni, etc.", un lavoro dell'astronomo e fabbricante di cannocchiali

Giuseppe Campani. Come scrisse Bouguer, Auzout si lamentò che non si riuscisse ancora a valutare quanto una sorgente fosse più luminosa di un'altra, nonostante la certezza che una delle due fosse più forte. Sulla distanza dalla sorgente tornò, nel 1676, l'astronomo e filosofo della natura Geminiano Montanari (Modena, 1633 - Venezia, 1687).

Incaricato di studiare un corpo luminoso che passò sopra l'Italia la sera del 31 marzo 1676, Montanari, all'epoca professore a Bologna, raccolse le sue osservazioni ne *La Fiamma Volante*, *Gran Meteora* etc. (Bologna, 1676) per il marchese Federico Gonzaga. L'olandese Christiaan Huygens



Fig. 1 - Christiaan Huygens (1629-1695)

(L'Aja, 1629-1695) (Fig. 1) fu tra i primi a ideare un metodo per confrontare tra loro le intensità di due sorgenti luminose. Nel *Cosmotheoros* (1698) Huygens descrisse il confronto fra la luminosità di Sirio e quella del Sole. Osservando quest'ultimo attraverso un disco recante minuscoli forellini, vide che con quello avente un diametro pari a 28/1000 della superficie apparente del Sole si otteneva una luce come quella di Sirio. Ne dedusse che Sirio era 28.000 volte più lontano del Sole. Il padre Cappuccino François Marie (Fig. 2), inventò un "lucimetro". Lo descrisse nell'opera *Nouvelle découverte sur la lumière* (Parigi, 1700). François Marie propose di osservare la sorgente luminosa attraverso una serie di lastre di vetro ben pulite, appoggiate l'una all'altra entro un tubo di cartone o ferro bianco, in numero tale che si giungesse ad estinguere la luce. Della relazione fra luce e calore si occupò Jean-Jacques Dortous de Marain (Béziers, 1678 - Parigi, 1771). Egli dedusse che la variazione della luce nel corso delle stagioni era legata a quella del calore. Scrisse *Sur la cause générale du froid en hiver et de la chaleur en été* (1719), seguita, tre anni dopo, da alcuni *Éclaircissements*. Va ricordato anche l'astronomo Anders Celsius (Uppsala, 1701-1744) autore del *Nova Methodus distantiam solis a terra determinandi* (1730). Celsius fece notare che per distinguere piccoli oggetti, alcuni dei quali posti a distanza doppia, occorre illuminare questi ultimi 256 volte di più.

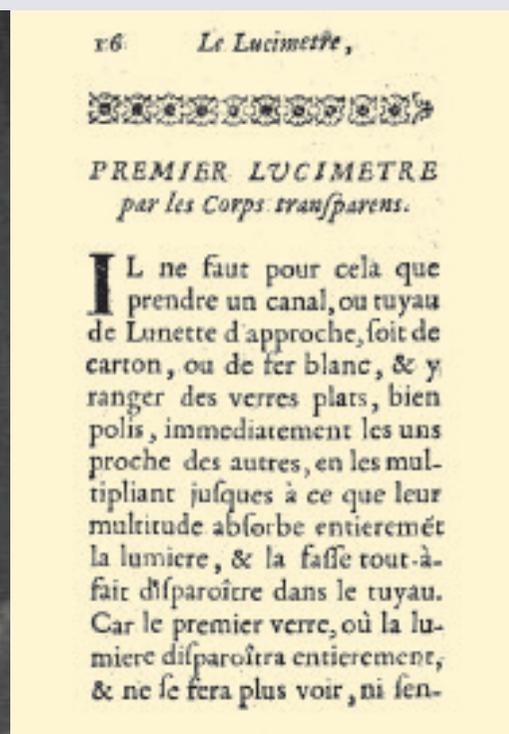


Fig. 2 - Descrizione del lucimetro di padre François Marie

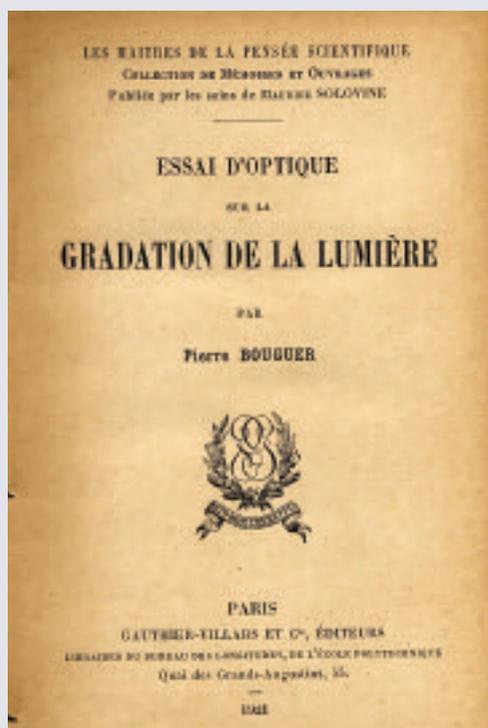


Fig. 3 - Frontespizio dell'Essai di Bouguer, edizione 1921

me, venne nominato professore d'idrografia all'età di poco più di 16 anni. Le vicende che portarono a questa nomina fulminea sono ricordate da Fauque [13]. Nonostante la giovane età, Pierre fu all'altezza del compito, mentre i suoi interessi si estesero dalla navigazione alla fisica, all'astronomia. Si trasferì poi a Havre de Grace, continuando gli studi. Premiato ripetutamente per i suoi lavori dall'*Académie de Sciences*, vi fu ammesso nel 1731. Quattro anni dopo, l'*Académie* lo incaricò, con Condamine, Godin e de la Saussure di misurare la lunghezza di un grado di meridiano in Perù e contribuire così agli studi sulla forma della Terra [14]. Tornato a Parigi, Bouguer pubblicò la sua relazione sui *Mémoire de l'Académie*. Nel 1757 prese parte con Pingré, Camus e Cassini alla verifica della misura del grado di meridiano fra Parigi e Amiens. Morì a Parigi il 15 agosto 1758. Fu un lavoratore infaticabile e scrisse parecchio, soprattutto di navigazione. Un suo trattato sull'argomento venne tradotto in italiano [15]. Fu però l'*Essai d'optique sur la gradation de la lumière* (1729) [16] (Fig. 3) che gli diede fama, senza dimenticare tuttavia, in campo geofisico, la scoperta della cosiddetta "anomalia" gravitazionale [14] che da lui prenderà il nome.

## L'Essai sur la gradation de la lumière

Nella prima sezione Bouguer sostiene che per confrontare due sorgenti luminose si dovrebbe variare la loro distanza dall'osservatore in maniera da farle apparire della stessa forza. Fatto ciò, dal rapporto fra le distanze si può ricavare quello fra le sorgenti. Così se una

## Pierre Bouguer

Nacque a Croisic in Bretagna il 16 febbraio 1698. Il padre Jean era professore d'idrografia, intesa come "arte di navigare secondo regole e principi". Avviò ben presto il figlio Pierre agli studi di matematica e ai problemi della navigazione poi, all'età di tredici anni, lo affidò al Collegio dei Gesuiti di Vannes, dove diede prova di capacità straordinarie in campo matematico. Jean Bouguer morì nel maggio 1714. Dieci giorni dopo la sepoltura, Pierre, sostenuto l'esame,

delle due si trova a 1/4 di distanza rispetto all'altra, vuol dire che è 16 volte più debole. Nel proporre il suo metodo, critica quello di Huygens. Se le sorgenti da confrontare non sono disponibili contemporaneamente, Bouguer propone di confrontarle separatamente con una sempre disponibile, per esempio quella di una candela. Bouguer presenta alcuni ingegnosi esperimenti eseguiti in tal modo. Nella seconda sezione, dopo aver esposto alcune idee sulle modalità di trasmissione della luce attraverso i corpi diafani, Bouguer si occupa degli aspetti quantitativi. Perciò assume come modello un corpo trasparente perfettamente omogeneo, suddiviso idealmente in più strati di uguale spessore (Fig. 4), illuminato da una sorgente a distanza infinita in modo che i raggi siano paralleli e, affidandosi al ragionamento, trae le sue conclusioni sul destino della luce. Posto che questa diminuisca solo a causa dell'interposizione del corpo, la sua forza, dopo l'attraversamento dei diversi spessori, corrisponde alle ordinate di una curva logaritmica che ha per (asse) ascissa lo spessore. I corpi, aggiunge Bouguer, daranno luogo a curve diverse a seconda che siano più o meno trasparenti. La restante parte del saggio è dedicata a calcoli matematici inerenti l'intera questione ed estesi anche alla trasparenza dell'atmosfera. Anche in quest'ultimo campo fu un pioniere [17]. Ma ciò che risalta maggiormente nel suo lavoro è l'innovazione metodologica relativa alla misurazione della luce. Le sue tecniche infatti rinunciano alla memoria visiva di Huygens e ai suoi inganni, introducendo la misurazione in contemporanea delle sorgenti, il punto "nullo" e la ripetibilità degli esperimenti [18]. L'*Essai* fu scritto a Croisic e là Bouguer non disponeva dei mezzi necessari per completare gli esperimenti. Solo negli ultimi due anni di vita, a Parigi, poté riprendere il lavoro e terminare il *Traité d'Optique* [19] (Fig. 5) pochi giorni prima di morire. L'opera, pubblicata postuma, è divisa in tre libri; il primo si occupa della misurazione della luce, il secondo della riflessione e il terzo della trasparenza e opacità dei corpi. Vengono descritti

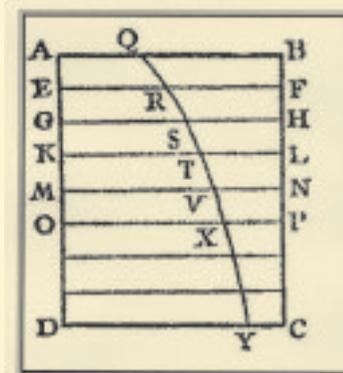


Fig. 4 - Curva di Bouguer che mostra l'assorbimento della luce

minuziosamente i diversi dispositivi di misurazione messi a punto da Bouguer, incluso il lucimetro, numerosi esperimenti e la risoluzione di problemi. Il *Traité* si conclude con la spiegazione del "colore" dell'atmosfera e di quello apparente delle ombre ed è corredato da numerose tavole (Fig. 6). Da notare che Celsius, Huygens e il P. François Marie, furono i soli autori citati da Bouguer nel *Traité d'Optique*, mentre nell'Essai riconobbe a De Mairan il merito di avergli suggerito come misurare la trasparenza di uno strato di atmosfera.

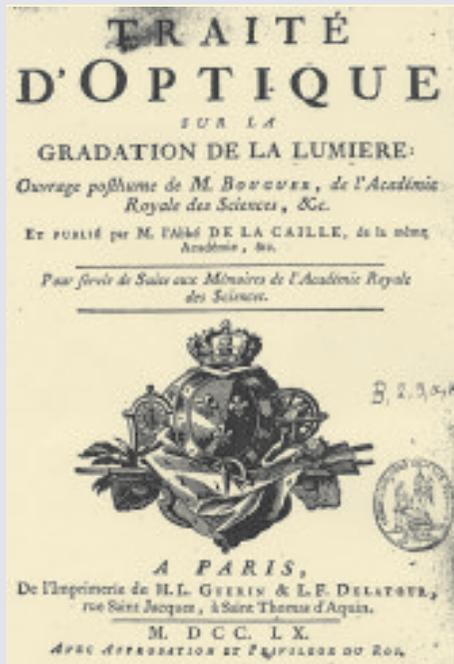


Fig. 5 - *Traité d'Optique* di Bouguer (postumo, 1760)

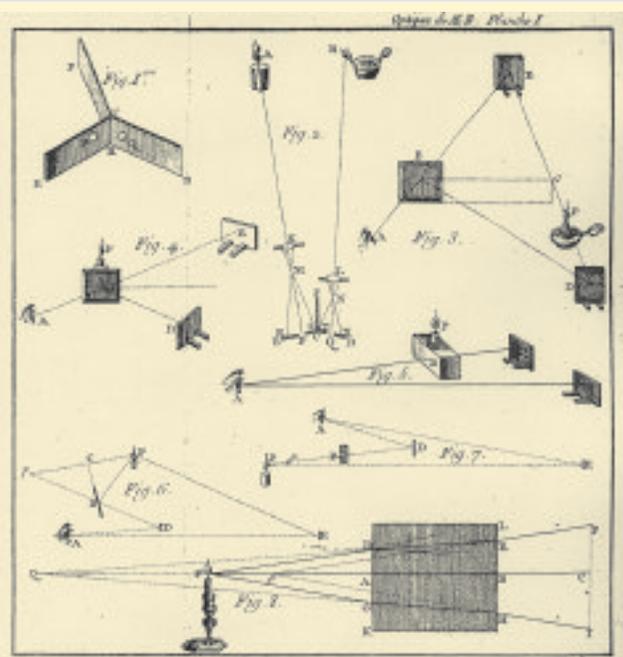


Fig. 6 - Tavola del *Traité* di Bouguer

## Johann Heinrich Lambert

Nato a Mülhausen, in Svizzera (ora Mulhouse, Francia), lasciò la scuola ad appena dodici anni per imparare il mestiere del sarto dal padre Lukas. Poco dopo però, abbandonata l'impresa dato che gli era subentrato il fratello più giovane, riprese gli studi come autodidatta. Nel 1743 s'impiegò come contabile e due anni dopo trovò lavoro a Basilea, con il prof. Jselin. Nel 1748 divenne insegnante privato a Chur (Svizzera), iniziando a fare ricerca ed a pubblicare. Nel frattempo gli aprirono le porte alcune accademie. Successivamente iniziò a viaggiare attraverso l'Europa. Nel 1860 pubblicò la *Photometria* [20] e nel 1779 la *Pyrometrie* [21]. Morì nello stesso anno. Lambert (Fig. 7) fu tra i primi a distinguere fra lo splendore della sorgente e l'illuminazione (*illuminatio*) che riguarda i corpi illuminati. Nella *Photometria* dimostrò appunto quattro teoremi relativi all'illuminazione. Secondo la versione propria di Lambert, per strati elementari di uguale spessore, se:

$v$  = luce incidente sullo strato elementare

$-dv$  = diminuzione della luce causata da ostacoli di densità  $\delta$ , che si trovano nello strato  $dx$ , si ha che:

$$-dv = v\delta \cdot dx$$

da cui

$$\log(1/v) = \int \delta dx$$

per strati elementari di uguale spessore

$$\log(1/v) = \delta x$$

## August Beer

Nato a Treviri nel 1825, compì studi tecnici e frequentò il ginnasio nella città natale. Nel 1845 si recò a Bonn per studiarvi matematica e scienze. Tra i suoi maestri ci fu Julius Plücker (Elberfeld 1801 - Bonn 1868) il celebre fisico-matematico noto per gli studi sulle scariche elettriche nei gas rarefatti. Ottenne il PhD nel 1848, anno in cui pubblicò il saggio *De situ axium opticorum in crystallis biaxibus*. Divenne *Privatdozenten* nel 1850 e quattro anni dopo pubblicò l'*Optik* [22]. Nel 1855 divenne professore di matematica a Bonn. Dopo la sua morte venne pubblicata, a cura di Plücker, l'*Electrostatik* [23]. Beer impiegò per i suoi esperimenti con la luce un fotometro di Arago modificato [5, 24], simile a quello di Martens descritto nei manuali universitari della prima metà del Novecento [25]. Beer usò un filtro rosso scuro e misurò l'attenuazione della luce, ad opera di soluzioni di sali rameici, di nichel, di cromo e ferro [24]. Egli vide che raddoppiando lo spessore attraversato oppure la concentrazione si otteneva lo stesso risultato, quindi il coefficiente di assorbimento rimaneva costante. Beer si limitò quindi a stabilire che il cammino ottico e la concentrazione influivano allo stesso modo sull'assorbimento della luce.

## Conclusioni

Trent'anni prima che J.H. Lambert esprimesse in termini precisi la legge dell'assorbimento mediante il calcolo differenziale, Pierre Bouguer dedusse che nell'attraversare un corpo trasparente la luce si attenuava secondo una curva logaritmica. A sua volta, per quan-



Fig. 7 - Johann Heinrich Lambert (1728-1777)

to riguarda la diminuzione dell'intensità luminosa con la distanza, lo stesso Bouguer era stato preceduto da numerosi altri che, a partire dagli anni Trenta del secolo XVII, in maniera più o meno chiara, si erano espressi per un andamento secondo progressione geometrica. Il contributo di Beer riguarda il comportamento delle soluzioni ed è più complesso da definire. La sua legge non contiene esplicitamente il termine concentrazione ma solo la quantità di sostanza assorbente. Egli utilizzò lo spessore di soluzione attraversato per correlare tra loro i dati ottenuti a differenti diluizioni, individuando un fattore di proporzionalità. In conclusione, denominare *legge di Beer-Lambert-Bouguer* l'equazione che descrive l'assorbimento della radiazione elettromagnetica significa chiamare le cose con il proprio nome e, in ambito didattico, far intravedere la complessità di una lunga e faticosa ricerca.

## Bibliografia

- [1] K. Laqua, W.H. Melhuish, M. Zander, *Pure Appl. Chem.*, 1988, **60**, 1449.
- [2] F.H. Perrin, *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, **38**, 72.
- [3] H.G. Pfeiffer, H.A. Liebhaftsky, *J. Chem. Ed.*, 1951, **28**, 123.
- [4] J.W.T. Walsh, *Am. J. Phys.*, 1958, **26**, 405.
- [5] D.R. Malinin, J.H. Yoe, *J. Chem. Ed.*, 1961, **38(3)**, 129.
- [6] R.B. Tagirov, L.P. Tagirov, *Russian Physics Journal*, 1997, **40(7)**, 664.
- [7] S.F. Johnston, *A history of light and colour measurement*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 2001.
- [8] W. Schmidt, *Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, p. 129.
- [9] D.C. Harris, *Chimica analitica quantitativa*, II Ed., Zanichelli, Bologna, 2005, p. 411, NR12.
- [10] A.M.C. Davies, T. Fearn, *Spectroscopy Europe*, 2007, **19(4)**, 24.
- [11] J.E. Morère, *Rev. Hist. Sci.*, 1965, **XVIII(4)**, 337.
- [12] P.E. Ariotti, F.J. Marcolongo, *Ann. Sci.*, 1976, **33**, 331.
- [13] D. Fauque, *Rev. Hist. Sci.*, 2001, **54(3)**, 351.
- [14] M. Terrall, *Isis*, 2006, **97**, 683.
- [15] P. Bouguer, *Trattato della nave della sua costruzione, e de' suoi movimenti*, Palese, Venezia, 1777.
- [16] P. Bouguer, *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, Jombert, Paris, 1729; Gauthier-Villars, Paris, 1921.
- [17] W.E. Knowles Middleton, *Appl. Opt.*, 1964, **3(5)**, 599.
- [18] M.J. Ratcliff, *Sciences Techniques Perspect.*, 1999, **3(2)**, 422.
- [19] P. Bouguer, *Traité d'optique sur la gradation de la lumière*, édition posthume par l'abbé La Caille, H.L. Guérin et L.-F. Delatour, Paris, 1760.
- [20] I.H. Lambert, *Photometria sive mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Christophori Petri Detleiffsen, 1760.
- [21] J.H. Lambert, *Pyrometrie; oder, Vom Maasse des Feuers und der Wärme mit acht Kupfertafeln*, Bey Haude & Spener, Berlin, 1779.
- [22] A. Beer, *Einleitung in die höhere Optik*, Braunschweig, 1853.
- [23] A. Beer, *Einleitung in die Electrostatik die lehre vom Magnetismus und die Elecktdynamik*, Braunschweig, 1865.
- [24] A. Beer, *Ann. Physik und Chemie (Poggendorff's)*, 1852, **86**, 78.
- [25] Ostwald, Luther, *Misure chimico-fisiche, teoria e pratica*, Hoepli, Milano, 1930, 598.

## ABSTRACT

### Equation with the Many Fathers. The Genesis of the Law of Light Absorption

The law describing absorption of electromagnetic radiation is generally attributed to Lambert-Beer without taking into account the history of photometry. Although abbreviations can save time for users, they can be misread. The present paper call to mind Pierre Bouguer (1698-1758) that stated empirically the relationship 30 years before Lambert's *Photometria*. Therefore, Beer-Lambert-Bouguer would be a more appropriate name as in IUPAC recommendation for molecular absorption spectroscopy. A brief account of Bouguer's predecessors is also presented.