

Gilbert Newton Lewis

Enseigner ses apports à la chimie :
une approche pédagogique

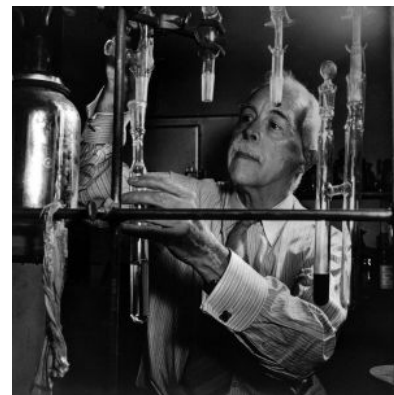
Groupe Histoire de la Chimie, Société chimique de France



Julien Lalande – 8 mars 2024



- 1 Lewis et la thermodynamique
 - Avant lui...
 - Fugacité d'une espèce gazeuse (1901)
 - Activité d'une espèce (1907,1923)
- 2 My name is Bond ; Covalent Bond
 - Au programme ?
 - Avant Lewis
 - Lewis et la paire d'électrons partagés
- 3 Acides et bases de Lewis
 - Définitions, exemples
 - Applications en catalyse



1 Lewis et la thermodynamique

- Avant lui...
- Fugacité d'une espèce gazeuse (1901)
- Activité d'une espèce (1907,1923)

2 My name is Bond ; Covalent Bond

- Au programme ?
- Avant Lewis
- Lewis et la paire d'électrons partagés

3 Acides et bases de Lewis

- Définitions, exemples
- Applications en catalyse



Nernst et « The Ionists »



Walther Nernst

Photograph by Nicola
Perscheid 1906.

Photogravure published by
Photographische
Gesellschaft Berlin
(<http://nernst.de>)

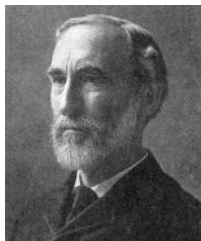


Figure 1-9. Ostwald, Arrhenius, and van't Hoff. Photos by Nicola Perscheid.
Edgar Fahs Smith Collection, University of Pennsylvania Library.

Cathedrals of Science, P. Coffey
Oxford University Press – 2008



J. W. Gibbs



Josiah
Willard
Gibbs
repris de
Wikipedia

- Enthalpie libre (*free energy*) ζ – aujourd'hui notée G

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv \quad (G = U + pV - TS)$$

- Potentiel chimique μ (1876) (qu'il appelle alors tout simplement « potentiel »)

$$\mu_j = \left. \frac{\partial U}{\partial m_j} \right|_{(S, V, \{m_i\}_{i \neq j})} = \dots = \left. \frac{\partial G}{\partial m_j} \right|_{(T, p, \{m_i\}_{i \neq j})}$$

(Grandeur massique, à l'époque, ou molaire)

Plus généralement, en parallèle avec Nernst et Duhem, il pose les bases de la thermodynamique des systèmes chimiques.



Gibbs, le père du potentiel (chimique)

- Première (?) mention du potentiel (chimique)

during its change of state. But if we consider the matter in the mass as variable, and write $m_1, m_2, \dots m_n$ for the quantities of the various substances $S_1, S_2, \dots S_n$ of which the mass is composed, ε will evidently be a function of $\eta, v, m_1, m_2, \dots m_n$, and we shall have for the complete value of the differential of ε

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 \dots + \mu_n dm_n \quad (12)$$

$\mu_1, \mu_2, \dots \mu_n$ denoting the differential coefficients of ε taken with respect to $m_1, m_2, \dots m_n$.

- Uniformité du potentiel chimique d'une substance dans un système en équilibre de phases

have the conditions characteristic of chemical equilibrium. If we call a quantity μ_s , as defined by such an equation as (12), the *potential* for the substance S_s in the homogeneous mass considered, these conditions may be expressed as follows:

The potential for each component substance must be constant throughout the whole mass.

J. W. Gibbs, *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 1876, Vol III



Gibbs, le père du potentiel (chimique)

- Première expression du potentiel chimique (soluté dans une solution diluée en ce soluté)

Hence, if the independently variable components of any body are S_a, \dots, S_g , and S_h, \dots, S_k , the quantities of the latter being very small as compared with the quantities of the former, and are incapable of negative values, we may express approximately the values of the potentials for S_h, \dots, S_k by equations (subject of course to the uncertainties of the assumptions which have been made) of the form

$$\mu_h = A_h \log \frac{C_h m_h}{v}, \quad (217)$$

· · · · ·

$$\mu_k = A_k \log \frac{C_k m_k}{v}, \quad (218)$$

in which $A_h, C_h, \dots, A_k, C_k$ denote functions of the temperature, the pressure, and the ratios of the quantities m_a, \dots, m_g .

- Expression du potentiel chimique d'un gaz parfait :

$$\mu = A + \left(B + C \ln T/T_1 + D \ln \frac{p}{E} \right) T$$

Tout est dit... ou presque !



L'état des lieux

- Différentes « lois » de l'équilibre chimique, par exemple :
 - la « loi d'action des masses » de Guldberg et Waage
 - la relation de Van't Hoff
- Conditions d'évolution spontanée
- Loi de Van't Hoff sur la pression osmotique
- Des expressions du potentiel chimique (dans des cas limites – gaz parfait, soluté infiniment dilué)
- Les lois de Raoult et de Henry
- ...



L'état des lieux

- Différentes « lois » de l'équilibre chimique, par exemple :
 - la « loi d'action des masses » de Guldberg et Waage
 - la relation de Van't Hoff
- Conditions d'évolution spontanée
- Loi de Van't Hoff sur la pression osmotique
- Des expressions du potentiel chimique (dans des cas limites – gaz parfait, soluté infiniment dilué)
- Les lois de Raoult et de Henry
- ...

« Lois » établies dans le cas de **modèles de description**
(gaz parfaits, solutions infiniment diluées)...



Les difficultés...

Yet the application of this method has been unsystematic and often inexact, and has produced a large number of disconnected equations, largely of an approximate character. An inspection of any treatise on physical chemistry shows that the majority of the laws and equations obtained by the application of thermodynamics, are qualified by the assumption that some vapor behaves like a perfect gas, or some solution like a perfect solution.¹ As examples may be cited the mass law, the law of change of solubility with the temperature, the law of the lowering of vapor pressure by a solute, the law of Nernst for the electromotive force of a concentration cell, and many other equally important generalizations.

It is probable that no one of these laws is ever strictly true. As approximations to the truth they have been of the greatest service. But now that their utility has been demonstrated, the attention of a progressive science cannot rest upon their acknowledged triumphs, but must turn to the investigation of their inaccuracies and their limitations. From the study of the deviations from the simple gas laws

G. N. Lewis – Outlines of a New System of Thermodynamic Chemistry
Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1907, 43, pp 259–293 ;
<https://www.jstor.org/stable/20022322>



Par exemple : loi de dilution d' Ostwald

It has long been recognized that the formulas which first sprang from Arrhenius' theory of electrolytic dissociation, and which very satisfactorily accounted for the behavior of weak electrolytes, were by no means adequate to account for the behavior of strong electrolytes. This was particularly the case with the Ostwald dilution law,

$$\frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}\right)^2 \cdot m}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}} = K_A, \quad (1)$$

where Λ and Λ° are the equivalent conductivities at the molality² m , and at zero molality, and K_A must be a constant if two assumptions are correct: (1) that the molality of each ion is independent of the concentration, and (2) that for each substance concerned the molality is proportional to the "active mass" or, as we should now say, to the activity.

To those who have not examined this question closely it may be surprising to learn how far K_A is from being a constant. For potassium chloride, at three concentrations, $m = 0.001$, 0.01 and 0.1 , K_A is 0.046 , 0.148 and 0.528 , respectively.

The activity coefficient of strong electrolytes, G. N. Lewis et M. Randall
J. Am. Chem. Soc. 1921, 43, p 1112–1154. DOI : 10.1021/ja01438A014



Solution : la fugacité ou « escaping tendency »

- Principe de base : les milieux « réels » rejoignent les modèles
 - à pression nulle pour les gaz

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\mathcal{P}_{\text{GR}}(p, T)}{\mathcal{P}_{\text{GP}}(p, T)} = 1 \quad \text{ou} \quad \lim_{p \rightarrow 0} [\mathcal{P}_{\text{GR}}(p, T) - \mathcal{P}_{\text{GP}}(p, T)] = 0$$

- à dilution infinie pour les mélanges

$$\lim_{(\sum_{\text{solutés}} x_i) \rightarrow 0} \frac{\mathcal{P}_{\text{SR}}}{\mathcal{P}_{\infty}} = 1 \quad \text{ou} \quad \lim_{(\sum_{\text{solutés}} x_i) \rightarrow 0} [\mathcal{P}_{\text{SR}} - \mathcal{P}_{\infty}] = 0$$

- Introduction de la **fugacité** f dès 1901 à partir de l'enthalpie libre molaire partielle (le potentiel chimique) :

$$F = RT \ln f + B(T) \quad (\text{notations de Lewis})$$

G. N. Lewis – The Law of Physico-Chemical Change
Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1901, 37, pp 47–69



Solution : la fugacité ou « escaping tendency »

Propriétés (notations plus actuelles) :

- la fugacité d'une espèce est uniforme dans un système polyphasé à l'équilibre ;
- la fugacité ψ d'un gaz parfait est égale à sa pression (partielle en mélange) ;
- si le gaz n'est pas parfait : c'est la pression qu'aurait le gaz si il était parfait (dans les mêmes conditions de température et de pression)

- $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\psi(p, T)}{p} = 1$



Potentiel chimique du corps pur gazeux parfait

$$\mu_{\text{GP}}^*(T, p) = \mu_{\text{GP}}^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

avec

$$\mu_{\text{GP}}^\circ(T) = \mu_{\text{GP}}^*(T, p^\circ)$$

potentiel chimique

- du corps pur gazeux parfait
- à T
- sous $p^\circ = 1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$



Potentiel chimique d'un corps pur gazeux quelconque

$$\mu_G^*(T, p) = \mu_{GP}^*(T, \psi(T, p))$$

soit

$$\mu_G^*(T, p) = \mu_{GP}^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{\psi(T, p)}{p^\circ}$$

ou encore

$$\mu_G^*(T, p) = \mu_{GP}^*(T, p) + RT \ln \frac{\psi(T, p)}{p}$$

avec

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\psi(T, p)}{p} = 1 \quad \text{ou} \quad \lim_{p \rightarrow 0} (\mu_G^*(T, p) - \mu_{GP}^*(T, p)) = 0$$



Potentiel chimique d'un corps pur gazeux quelconque

Et, finalement :

$$\mu_G^*(T, p) = \mu_G^\circ(T) + RT \ln \frac{\psi(T, p)}{p^\circ}$$

avec

$$\mu_G^\circ(T) = \mu_{GP}^\circ(T) = \mu_{GP}^*(T, p^\circ)$$

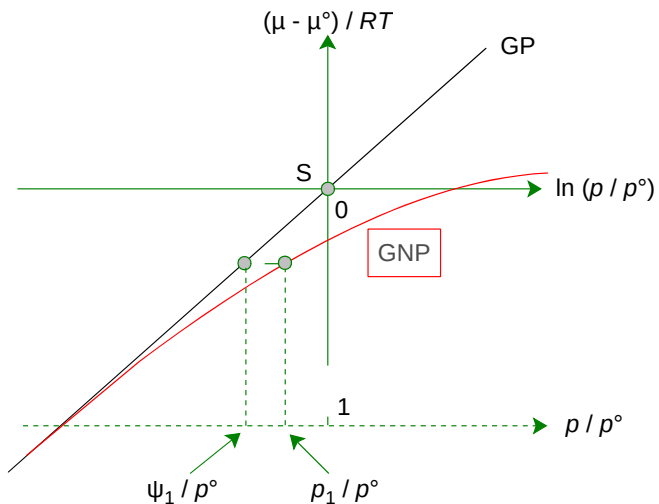
(GP : gaz parfait **virtuel** associé au gaz étudié,
composé des mêmes espèces chimiques
mais privées de leur taille et de toutes leurs interactions)



Lecture graphique

$$\ln \frac{\psi}{p} = \int_0^p \left(\frac{Z - 1}{p'} \right) dp'$$

avec $Z = pV_m/RT$

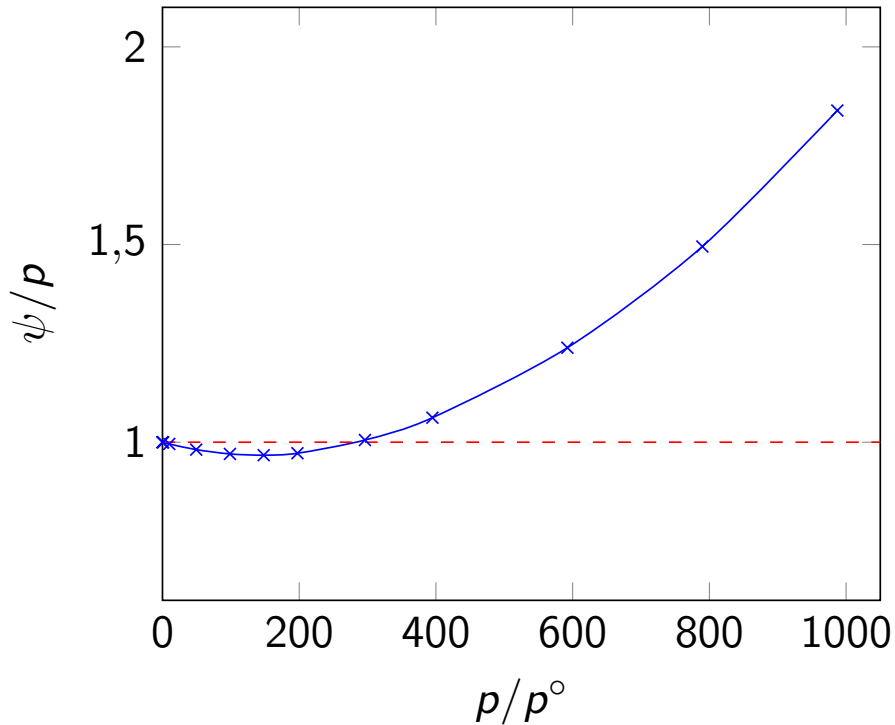


$$\frac{\mu - \mu^\circ}{RT} = \ln \frac{\psi}{p^\circ}$$

S : état standard du gaz parfait associé et, par conséquent, du gaz non parfait étudié



Exemple de comportement : le diazote N_2



$$\ln \frac{\psi}{p} = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p'} \right) dp'$$

avec

$$Z = pV_m/RT$$



Potentiel chimique d'une espèce gazeuse en mélange

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{\psi_i(T, p, \{n_j\})}{p^\circ}$$

avec

$$\mu_i^\circ(T) = \mu_{i,GP}^*(T, p^\circ)$$

et $\psi_i = y_i p$ si l'espèce est un gaz parfait en mélange parfait



Expression générale (en phase gazeuse) de l'affinité chimique

Pour une transformation modélisée
par une unique réaction d'équation $\sum \nu_i B_i = 0$,
avec les notations d'aujourd'hui :

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i$$



Théophile De Donder

Mélange parfait de gaz parfaits

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) - RT \sum_i \nu_i \ln \frac{y_i p}{p^\circ}$$

Mélange gazeux quelconque

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) - RT \sum_i \nu_i \ln \frac{\psi_i}{p^\circ}$$

ou encore $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln Q_r$ avec $Q_r = \prod_{\text{gaz}} \left[\frac{\psi_i(T,p)}{p^\circ} \right]^{\nu_i}$



Condition d'équilibre et condition d'évolution

Pour une transformation modélisée par une unique réaction
d'équation $\sum \nu_i B_i = 0$:

$$Q_r = \prod_{\text{gaz}} \left(\frac{\psi_i(T, p)}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = K^\circ(T) \quad (\text{condition d'équilibre})$$

et

$$\mathcal{A} \cdot d\xi > 0 \quad \text{avec} \quad \mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ(T)}{Q_r} \quad (\text{condition d'évolution})$$

que les gaz soient parfaits ou non !



Préambule : fugacité d'une espèce en phase condensée

- Définition : $\psi_L = \psi_G$ à l'équilibre L/V
- En pratique : $\psi_G \approx p$ (sinon, on fait l'étude du gaz)
- Exemple donné par Lewis : le dichlore liquide $\text{Cl}_2(\ell)$ à $\theta = 25^\circ\text{C}$

À l'équilibre L/V :

$$p^*(\text{Cl}_2(\text{g})) = 7,63 \text{ atm} \quad \psi^*(\text{Cl}_2(\text{g})) = 6,99 \text{ atm}$$

Donc

$$\psi^*(\text{Cl}_2(\ell)) = 6,99 \text{ atm}$$

- Problème : comment faire quand la substance n'est pas du tout volatile ???



De la fugacité à l'activité

Première approche : « activité absolue » (1907, *op. cit.*)

- Pour une espèce en mélange (gazeux) : $a = \frac{\psi}{RT}$
de sorte que, en phase gaz parfaite :

$$a = c = \frac{n}{V}$$

- Pour une espèce en solution « parfaite » (au sens mélange idéal ou soluté en solution infiniment diluée) :

$$a = c = \frac{n}{V}$$

Lewis retrouve les lois des systèmes modèles et les étend aux systèmes réels.



De la fugacité à l'activité

Deuxième approche : « activité relative »

(Lewis et Randall, *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, McGraw-Hill 1923)

- À partir de l'expression de μ :

$$\mu = B(T) + RT \ln \psi \quad \text{on obtient} \quad \mu - \mu' = RT \frac{\psi}{\psi'}$$

- Lewis définit « l'activité relative » (comprendre : relativement à un « état standard » qu'il ne détaille pas) :

$$a = \frac{\psi}{\psi^\circ} \quad \text{avec} \quad \mu - \mu^\circ = RT \ln \frac{\psi}{\psi^\circ} = RT \ln a$$

À peu de choses (...) près, c'est la formulation actuelle, en remplaçant « état standard » par « état de référence ».



États standard (état de référence, plutôt...)

- Pour un gaz, voir plus haut : **gaz parfait pur**

Attention !

La notion même d'activité pour un gaz est contestée par les thermodynamiciens les plus fins (école de Nancy, par exemple). Il vaut mieux utiliser la fugacité pour exprimer le potentiel chimique.

- Pour le **solvant** dans une solution : **solvant pur** ($x = 1, a/x = 1$)
- Pour un **soluté** dans une solution diluée : **soluté infiniment dilué dans le solvant**, avec

$$\lim_{x_{\text{solvant}} \rightarrow 1} \frac{a}{x} = 1$$

- Pour un **soluté** en solution aqueuse (échelle des **molalités**) : **soluté infiniment dilué dans l'eau**, avec

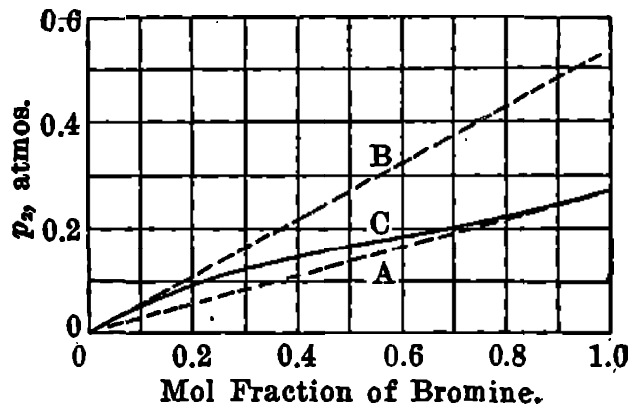
$$\lim_{x_{\text{solvant}} \rightarrow 1} \frac{a}{\bar{m}} = 1 \quad \bar{m} = m / \text{mol kg}^{-1}$$



Détermination graphique de l'activité en phase liquide

Mélange dibrome Br_2 / tétrachlorocarbone CCl_4 (25°C?)

(repris de Lewis et Randall, *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, 1923)



A : loi de Raoult

$$p_R(\text{Br}_2) = p^*(\text{Br}_2) \cdot x(\text{Br}_2(\ell))$$

B : loi de Henry

$$p_H(\text{Br}_2) = h \cdot x(\text{Br}_2(\ell))$$

C : courbe expérimentale

Deux états de référence différents (pur vs dilution infinie),
deux activités différentes... mais proportionnelles à T donnée!

$$a_R/a_H = h/p^*$$



Aujourd'hui...

- Une expression simple (en apparence !) et **uniforme** du potentiel chimique

$$\mu = \mu_{\text{réf}}(T, p) + RT \ln \beta$$

- Plus simplement (phases condensées sans volume molaire) :

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \beta(T, p, \{x_i^{\varphi}\})$$

- Issue de celle (facile à établir) du gaz parfait
- Généralisée à partir de résultats expérimentaux (mélanges idéaux, lois de Raoult et Henry)
- Avec des états de référence et des états standard bien identifiés – voir le tableau « de Xavier » :)
- Existence de modèles de calcul de l'activité en solution aqueuse (Debye et Hückel, 1923) – Lewis avait pressenti l'importance de la « force ionique »...



Expression générale de l'affinité chimique

Pour une transformation modélisée par une unique réaction d'équation $\sum \nu_i B_i = 0$, avec les notations d'aujourd'hui :

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

soit

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) - RT \ln \left(\prod_{\text{gaz}} \left[\frac{\psi_j}{p^\circ} \right]^{\nu_j} \cdot \prod_{\text{ph. cond.}} a_j^{\nu_j} \right)$$

ou encore, avec $\mathcal{A}^\circ = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln Q_r \quad \text{avec} \quad Q_r = \prod_{\text{gaz}} \left[\frac{\psi_j(T, p)}{p^\circ} \right]^{\nu_j} \cdot \prod_{\text{ph. cond.}} a_j^{\nu_j}$$



Conclusion partielle

et l'on retrouve les conditions classiques des systèmes « idéaux »

- d'équilibre chimique $Q_r = K^\circ(T)$
- d'évolution $\mathcal{A} \cdot d\xi > 0$

sous une **forme** indépendante du système !



- 1 Lewis et la thermodynamique
 - Avant lui...
 - Fugacité d'une espèce gazeuse (1901)
 - Activité d'une espèce (1907,1923)

- 2 My name is Bond ; Covalent Bond
 - Au programme ?
 - Avant Lewis
 - Lewis et la paire d'électrons partagés

- 3 Acides et bases de Lewis
 - Définitions, exemples
 - Applications en catalyse



Quoi ça ?

- Dès la seconde (générale, tronc commun) – observation

Molécules. Modèle de Lewis de la liaison de valence, schéma de Lewis, doublets liants et non-liants. Approche de l'énergie de liaison.	Décrire et exploiter le schéma de Lewis d'une molécule pour justifier la stabilisation de cette entité, en référence aux gaz nobles, par rapport aux atomes isolés ($Z \leq 18$). Associer qualitativement l'énergie d'une liaison entre deux atomes à l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison.
--	---

- En première (Spé PC) – construction exigible

Schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion mono ou polyatomique. Lacune électronique. Géométrie des entités.	Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : $O_2, H_2, N_2, H_2O, CO_2, NH_3, CH_4, HCl, H^+, H_3O^+, Na^+, NH_4^+, Cl^-, OH^-, O^{2-}$. Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis.
--	---

- Généralisation en Terminale (Spé PC) et en PCSI à d'autres entités moléculaires ou chargées, idem en STL



Quoi ça ?

- Dès la seconde (générale, tronc commun) – observation

Molécules. Modèle de Lewis de la liaison de valence, schéma de Lewis, doublets liants et non-liants. Approche de l'énergie de liaison.	Décrire et exploiter le schéma de Lewis d'une molécule pour justifier la stabilisation de cette entité, en référence aux gaz nobles, par rapport aux atomes isolés ($Z \leq 18$). Associer qualitativement l'énergie d'une liaison entre deux atomes à l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison.
--	---

- En première (Spé PC) – construction exigible

Schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion mono ou polyatomique. Lacune électronique. Géométrie des entités.	Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : $O_2, H_2, N_2, H_2O, CO_2, NH_3, CH_4, HCl, H^+, H_3O^+, Na^+, NH_4^+, Cl^-, OH^-, O^{2-}$. Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis.
--	---

- Généralisation en Terminale (Spé PC) et en PCSI à d'autres entités moléculaires ou chargées, idem en STL

Schéma de Lewis d'un ion monoatomique ? ? ? ?



L'état des lieux (avant 1916)

- Spectroscopie atomique X – Moseley, 1913
- Classification périodique (2/8/8/18/32...)
- Existence de l'électron (Thomson, 1899, prix Nobel)
- Découverte des gaz monoatomiques (nobles ?) – lord Rayleigh, W. Ramsay (1894 – 1899)
- Atome « planétaire » (Rutherford)
- « Stabilité du groupe de huit électrons » – Abegg dès 1904
- Propriétés « magnétiques » de l'électron – Parson, 1915
- Modèle de l'atome en couches (circulaires) – Kossel, 1916 : pour l'argon, 2 puis 8, puis 8 électrons
- Modèle polaire de la liaison (Abegg, Thomson) – échange d'électrons entre deux atomes, conduisant à deux ions à huit électrons externes



Fondements du modèle de Lewis pour la liaison chimique

- Faits expérimentaux
 - L'immense majorité des molécules possède un nombre pair d'électrons
 - Les molécules à nombre impair d'électrons se dimérisent (NO_2 vs N_2O_4)
 - Les gaz monoatomiques (nobles) sont stables
- Modélisation
 - Dans le cadre d'un modèle atomique « en couches » (atome « cubique » puis, plus tard, à symétrie tétragonale)
 - Électrons de cœur vs électrons de **valence** – seuls les derniers comptent
 - Les électrons sont partagés entre deux atomes sous forme de paires électroniques (**rule of two**)
 - Dans une entité (molécule, ion), chaque atome acquiert la configuration (huit électrons de valence – **rule of eight**) du gaz monoatomique le plus proche



Première mise en œuvre

When two atoms of hydrogen join to form the diatomic molecule, each furnishes one electron of the pair which constitutes the bond. Representing each valence electron by a dot, we may therefore write as the graphical formula of hydrogen $H:H$. So when the atom of hydrogen with its one electron unites with the atom of chlorine with its seven electrons, they produce the molecule represented by $H:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$.

Two chlorine atoms form the molecule $:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$.

To represent the complete structure of the chlorine molecule with its two nuclei and its thirty-four electrons we might draw such a picture as that shown in Figure 22. However, such a two-dimensional representation cannot adequately show the spatial configuration of

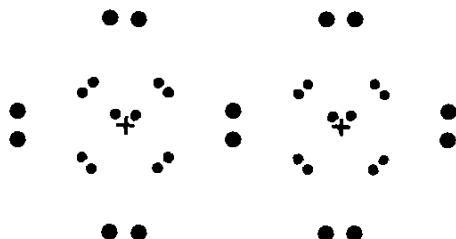
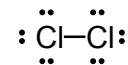


Fig. 22.—The Arrangement of Electrons in the Chlorine Molecule. (The Large Circles Represent the Valence Electrons.)

the molecule, nor can we yet locate with any degree of finality the electrons which compose the atomic kernels. We may be sure, however, that each of the outer shells should be represented by a pair of electrons at each corner of a tetrahedron. Such a tetrahedron would



Les prémisses
 de la VSEPR ??

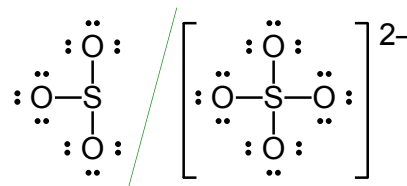
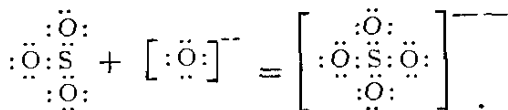
Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, 1923, p 82



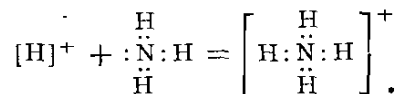
Vous en reprendrez encore ?

Un peu de « chimie » et pas de charges formelles !

trioxide as in the following scheme, which expresses the union of sulfur trioxide and oxide ion to form sulfate ion:



In a similar way sulfur trioxide reacts with ammonia. These are all typical examples of reactions between molecules which have unbonded electron pairs, and molecules which contain uncompleted octets. Such processes are very much like the one which occurs in the formation of ammonium ion from ammonia and hydrogen ion. Here the nitrogen furnishes the pair of electrons to complete the stable group of hydrogen, which in this case is not a group of eight but a group of two. Thus



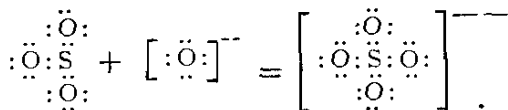
op. cit, p100



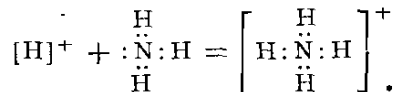
Vous en reprendrez encore ?

Un peu de « chimie » et pas de charges formelles !

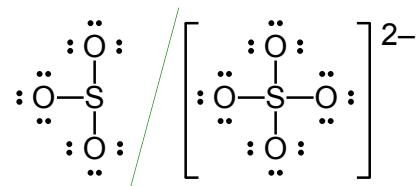
trioxide as in the following scheme, which expresses the union of sulfur trioxide and oxide ion to form sulfate ion:



In a similar way sulfur trioxide reacts with ammonia. These are all typical examples of reactions between molecules which have unbonded electron pairs, and molecules which contain uncompleted octets. Such processes are very much like the one which occurs in the formation of ammonium ion from ammonia and hydrogen ion. Here the nitrogen furnishes the pair of electrons to complete the stable group of hydrogen, which in this case is not a group of eight but a group of two. Thus



op. cit, p100



- Pas de charges formelles sur les atomes !
- Les prémisses de l'acidobasicité au sens de Lewis...



Alors, ces charges formelles ?

- Aucune représentation ne fait apparaître de charges formelles sur les atomes dans les écrits de Lewis :)
- Mieux : dans *Valence and the structure of atoms and molecules*, page 134 (je cite) :
« In a **purely formal** way we **could** in other cases assign to an atom one electron from each of its bonds and thus obtain a value for the electric charge of each atom. **But this would be an entirely arbitrary proceeding**, taking no cognizance of the shifting of electrons which we must always consider when the two sides of the bond are not identical, and which undoubtedly occurs in some molecules even of a symmetrical type, due to thermal agitation. Even this formal method of assigning electrons to the individual atoms would result often in ascribing charges to certain atoms. »
- On y reviendra plus loin...



Un peu de questionnement...

- Imperfections du modèle
 - nécessite la connaissance de l'enchaînement des atomes
⇒ (comme pour toute méthode !)
 - inapplicable aux complexes des métaux de transition
⇒ (statut des électrons d ?)
 - localise les électrons **entre** les atomes (liaisons) ou **sur** les atomes (« lone pairs »)
⇒ incompatible avec les spectres de photoélectrons
 - que dire
 - de O_2 (paramagnétique) mais liaison « forte » ?
 - de H_2^+ (un seul électron) ?
 - de CH_5^+ (8 électrons / 5 « liaisons ») ?
 - de B_2H_6 (seulement 6 paires d'électrons...)?
 - de He_2 ($d \approx 5$ nm, $E_L < 1,5$ meV mais 1 % dans $He(\ell)$) ?
- Pourquoi les électrons s'apparient-ils ???
- Et la répulsion internucléaire ?
- Et la quantique ?



Exemple de mise en œuvre : SOCl_2

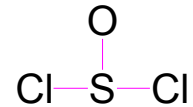
Un algorithme parmi d'autres...

- Définir l'enchaînement atomique ;
- Décompter les électrons de **valence** ;
S(6) ; O(6) ; Cl(7) ; Cl(7)
soit 26 électrons et 13 doublets à répartir.
- Répartir les doublets autour des atomes
 - relier les atomes par au moins un doublet d'électrons (3 au minimum – hypervalence ? pas chez Lewis...)
 - pour les doublets restant :
 - ⇒ respecter un maximum de 4 doublets sur O et Cl (impératif !)
 - ⇒ éviter au mieux les lacunes
 - ⇒ respecter (au mieux...) l'octet sur S



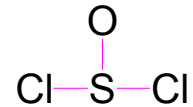
Exemple de mise en œuvre : SOCl_2

- Définir l'enchaînement atomique :
- Décompter les électrons de **valence** :
26 (13 doublets)



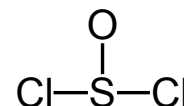
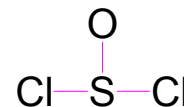
Exemple de mise en œuvre : SOCl_2

- Définir l'enchaînement atomique :
- Décompter les électrons de **valence** :
26 (13 doublets)



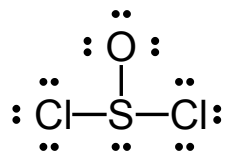
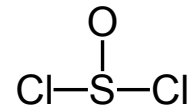
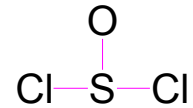
Exemple de mise en œuvre : SOCl_2

- Définir l'enchaînement atomique :
- Décompter les électrons de **valence** :
26 (13 doublets)
- Relier les atomes (3 doublets au minimum) :

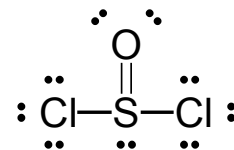


Exemple de mise en œuvre : SOCl_2

- Définir l'enchaînement atomique :
- Décompter les électrons de **valence** :
26 (13 doublets)
- Relier les atomes (3 doublets au minimum) :
- Compléter l'environnement électronique
des atomes (10 doublets)

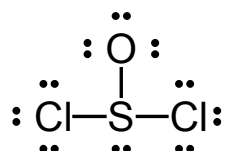
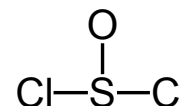
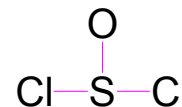


ou bien

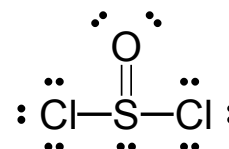


Exemple de mise en œuvre : SOCl_2

- Définir l'enchaînement atomique :
- Décompter les électrons de **valence** :
26 (13 doublets)
- Relier les atomes (3 doublets au minimum) :
- Compléter l'environnement électronique des atomes (10 doublets)



ou bien



- Que choisir ? Hypervalence ou non ? Pas simple...
(distance internucléaire S–O voisine de 143 pm, assez courte...
plus courte que dans l'ion sulfite SO_3^{2-} (151 pm) où les trois atomes O
sont équivalents – et dans SO – 148 pm)

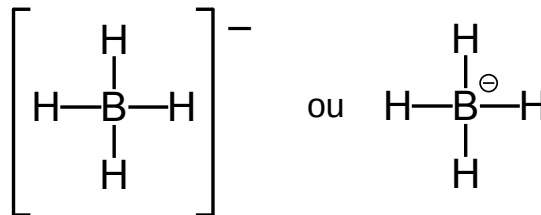


Charges formelles

- Usage quasi universel, qui se perpétue, mais pas dû à Lewis...
- Elles résultent d'un décompte **formel** des électrons
 - qui relocalise sur les atomes – **symétriquement** – les électrons partagés
 - donc différent du précédent

- Ce qui fait qu'on écrira plutôt : $\begin{array}{c} \ominus \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ | \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\overset{\oplus}{\text{S}}\text{--}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \end{array}$

- Mais... l'ion BH_4^- ?



De la nécessité – ou non ? – de ces charges formelles

- Qu'en déduire ? polarité de l'entité ? réactivité ?
force de la « liaison » ?
- Pour BH_4^- (tétrahydroborate, en nomenclature usuelle) : ce sont les atomes H (plus électronégatifs que B) qui portent la réactivité nucléophile et la densité électronique, pas l'atome de bore...
- Pour CO : $|\text{C}\equiv\text{O}|$ ou ${}^\ominus|\text{C}\equiv\text{O}|{}^\oplus$? $\mu = 0,12$ D...
- Pour $(\text{CN})^-$: $(|\text{C}\equiv\text{N}|)^\ominus$ ou ${}^\ominus|\text{C}\equiv\text{N}|$? quasi équirépartition de la charge négative (49/51) sur les deux atomes, caractère nucléophile ambident de l'anion cyanure...
- Plus généralement : que veut-on faire dire au modèle ?



« How realistic are formal charges ? » (Anslyn)

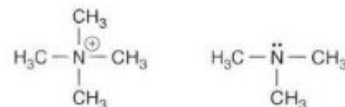
Revenons aux sources ?

Going Deeper

How Realistic are Formal Charges?

Formal charge is more or less a bookkeeping tool. For the tetramethylammonium ion, for example, we draw a positive charge on the nitrogen because it is tetravalent. However, it is now possible to develop very accurate descriptions of the electron distributions in molecules using sophisticated computational techniques (Chapter 14). Such calculations indicate that a much more reasonable model for the tetramethylammonium ion describes the N as essentially neutral. The positive charge resides on the methyls, each carrying one-fourth of a charge. What is going on here? Looking ahead to Section 1.1.8, we know that N is more electronegative than C, so it should have more negative charge (less positive charge) than C. Indeed, in trimethylamine there is a substantial negative

charge on the N. On going from trimethylamine to tetramethylammonium the N does become more positive than in a neutral molecule. It is just that it goes from partial negative to essentially neutral, rather than from neutral to positive, as implied by the formal charge symbolism. Beyond bookkeeping, formal charge is really only useful for indicating the charge on the *molecule*, not on individual atoms.



Formal charge on
quaternary ammonium

(Anslyn, E. V. ; Dougherty, D. A. – *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2004)



De l'usage d'un modèle...

- Qu'écrire pour Na^+ ? 4 lacunes ? 4 doublets (de la couche 2) ?
- Plus généralement, quelle est l'utilité du « schéma de Lewis » d'un ion monoatomique ou d'un atome ?
- Mais, une première approche de la structure électronique des entités, universellement enseignée...
- Ceci dit, quelle compétence valide-t-on dans la construction d'un schéma de Lewis ?
- Aller plus loin :
 - VSEPR et ses limites,
 - quantique sous différentes formes (OM, VB) ? Pour quoi faire ?
- Plus généralement : que veut-on faire dire au modèle ?



- 1 Lewis et la thermodynamique
 - Avant lui...
 - Fugacité d'une espèce gazeuse (1901)
 - Activité d'une espèce (1907,1923)
- 2 My name is Bond ; Covalent Bond
 - Au programme ?
 - Avant Lewis
 - Lewis et la paire d'électrons partagés
- 3 Acides et bases de Lewis
 - Définitions, exemples
 - Applications en catalyse



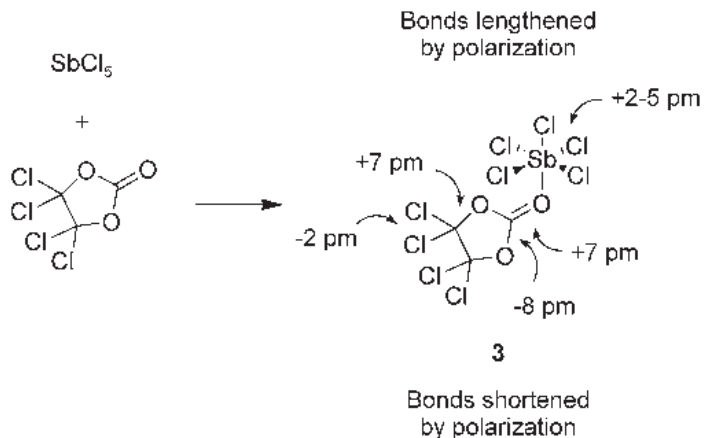
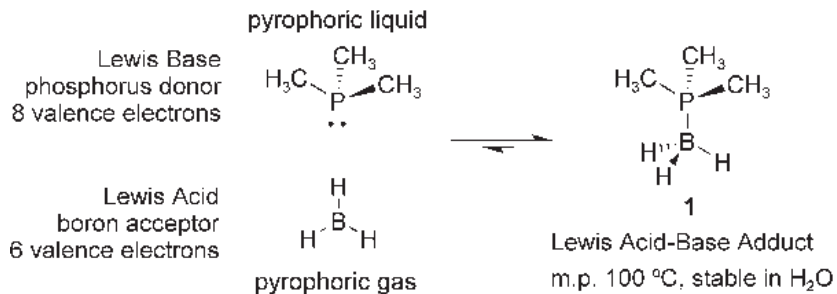
Définition

- À l'époque : un acide est un donneur d'ion hydrogène H^+ , une base un accepteur d'ion hydrogène (Bronsted-Lowry)
- Première évocation par Lewis dans *Valence and ...* p 143 (*op. cit*) :
« It seems to me that with complete generality we may say that a **basic** substance is one which has a **lone pair of electrons** which may be used to complete the stable group of another atom, and that an **acid** substance is one which can **employ a lone pair from another molecule** in completing the stable group of one of its own atoms. In other words, the basic substance furnishes a pair of electrons for a chemical bond, the acid substance accepts such a pair. »
Tout est dit... ou presque !
- Développement ultérieur dans l'article fondateur paru en 1938 (*Journal of the Franklin Institute*, p293–313)



Des exemples...

Scott E. Denmark and G. L. Beutner, Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, p 1560–1638



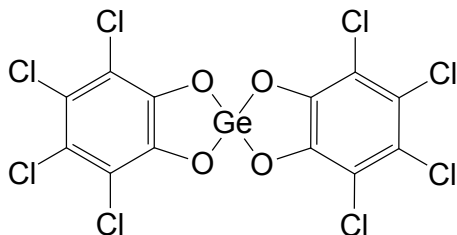
Une certaine complexité...

- Une grande difficulté : comment les classer (il n'y a pas d'échelle unique du caractère donneur ou accepteur)
 - affinité pour l'ion fluorure (acides dits « durs » – peu polarisables, petits, fortement chargés) : BF_3 , SbF_5
 - affinité pour l'ion hydrure (acides dits « mous » – polarisables, volumineux, peu ou pas chargés) : $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
- Inconvénient majeur des acides de Lewis « puissants » : très grande réactivité avec l'eau, l'air – et, bien sûr, toutes les bases de Lewis (alcools, amines, carbonylés, ...) !



Des acides de Lewis stables dans l'eau !

- Classique : le triflate de scandium $\text{Sc}(\text{O}_2\text{C}-\text{CF}_3)_3$ ou les triflates de lanthanoïdes hydratés $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_9](\text{OTf})_3$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}$
- On développe aujourd'hui des « superacides de Lewis » :
 - À la fois durs et mous (très forte affinité aussi bien pour F^- que H^-)
 - Stables dans l'eau (ils y sont recristallisables !)
- Un exemple : le bis(perchlorocatecholato)germane

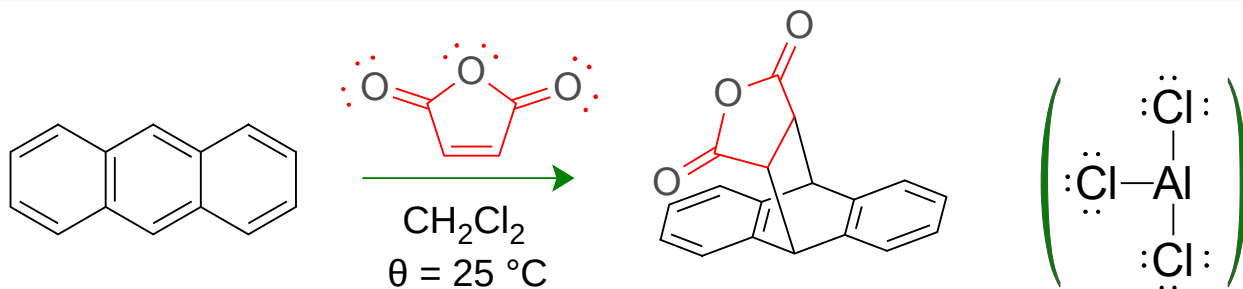


affinité pour F^- supérieure à celle de SbF_5
affinité pour H^- supérieure à celle de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Bis(perchlorocatecholato)germane : Hard and Soft Lewis Superacid with Unlimited Water Stability,
[L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, p 20930–20934]



Catalyse de réactions de Diels-Alder par les acides de Lewis



En présence de AlCl_3 (1 éq. mol.)

rdt 95 % en 90 secondes

En l'absence de AlCl_3

rdt 95 % au bout de 200 jours

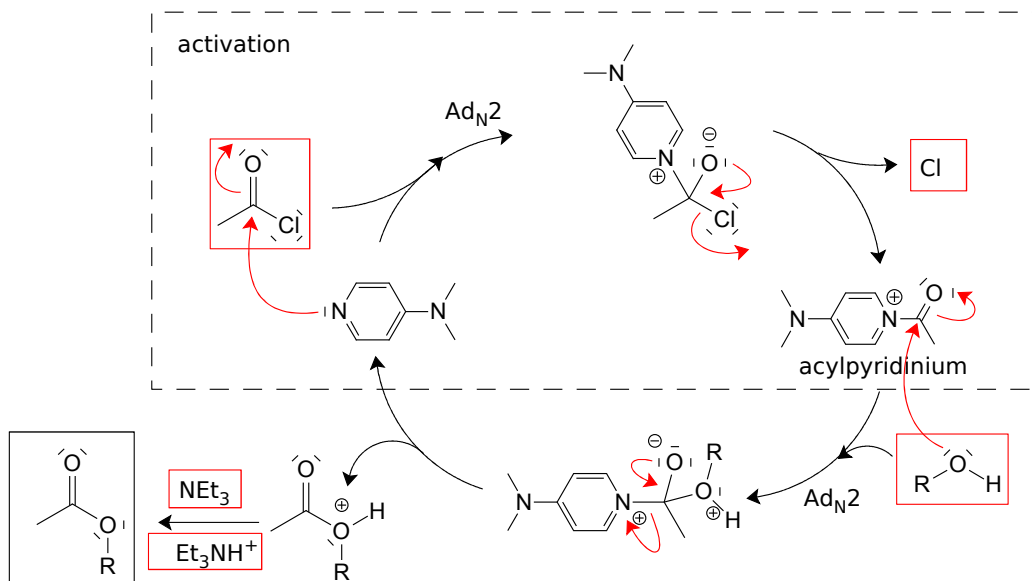
- Formation d'un complexe par réaction donneur/accepteur de doublet entre l'acide de Lewis et la base de Lewis (l'anhydride)
- D'où un abaissement considérable du niveau énergétique de la BV de l'anhydride et une meilleure interaction frontalière

Yates, P., Eaton, P., Acceleration of the Diels-Alder reaction by aluminum chloride, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, (16), p 4436–4437. DOI : 10.1021/ja01501a085



Catalyse par les bases de Lewis

Un seul exemple (il y en a une quasi infinité...) : l'acylation des alcools, catalysée par la *N,N*-diméthylaminopyridine :

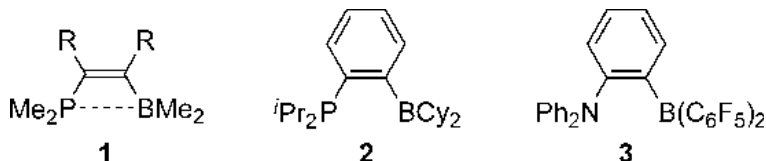


L'ion acylpyridinium est plus électrophile que le chlorure d'acyle apporté.



Ouverture : les paires de Lewis frustrées

- Oui, la frustration existe chez les acides et les bases de Lewis
- Une « paire frustrée » : un acide et une base compatibles...
- Connue depuis Brown (1942), Wittig (1959)
⇒ $[\text{Ph}_3\text{P} / \text{BPh}_3]$; $[(\text{Ph}_3\text{C}^- / \text{BPh}_3)]$
- Les deux sites dans la même molécule ? Tout est possible...



Scheme 1. Molecules containing Lewis acid and base sites. Cy = cyclohexyl.

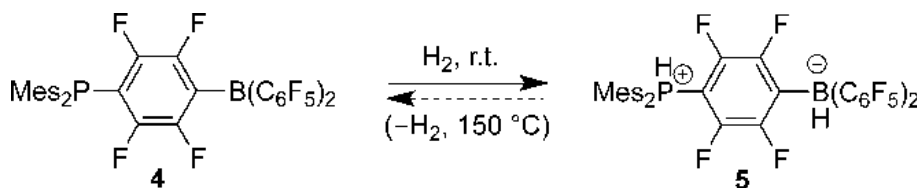
Frustrated Lewis Pair Chemistry : Development and Perspectives, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, p 6400-6441 ; DOI : 10.1002/anie.201409800



Ouverture : les paires de Lewis frustrées

- Raison de la frustration : rencontre impossible pour des raisons stériques et/ou électroniques
- Applications nombreuses dans l'activation de petites molécules comme H_2 , CO_2 , etc. (Stephan et Erker, *op. cit.*)

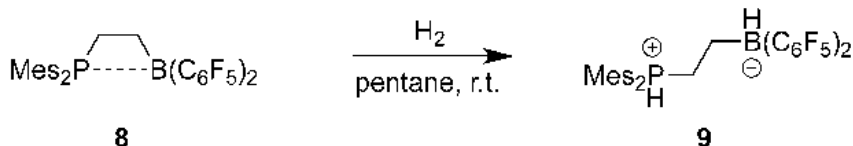
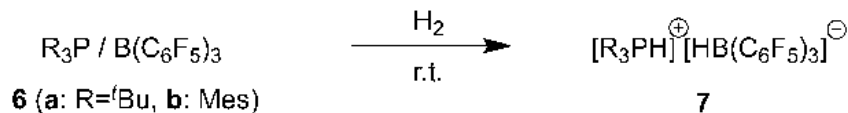
1



f

>

>



Pour conclure...

There are ancient cathedrals which, apart from their consecrated purpose, inspire solemnity and awe. Even the curious visitor speaks of serious things, with hushed voice, and as each whisper reverberates through the vaulted nave, the returning echo seems to bear a message of mystery. The labor of generations of architects and artisans has been forgotten, the scaffolding erected for the toil has long since been removed, their mistakes have been erased, or have become hidden by the dust of centuries. Seeing only the perfection of the completed whole, we are impressed as by some superhuman agency. But sometimes we enter such an edifice that is still partly under construction ; then the sound of hammers, the reek of tobacco, the trivial jests bandied from workman to workman, enable us to realize that these great structures are but the result of giving to ordinary human effort a direction and a purpose.

Science has its cathedrals, built by the efforts of a few architects and many workers...

Gilbert Newton Lewis, extrait de la préface de son ouvrage *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*

