

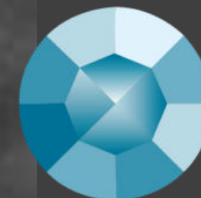
Eric JACQUES (AHP-UR-EST)

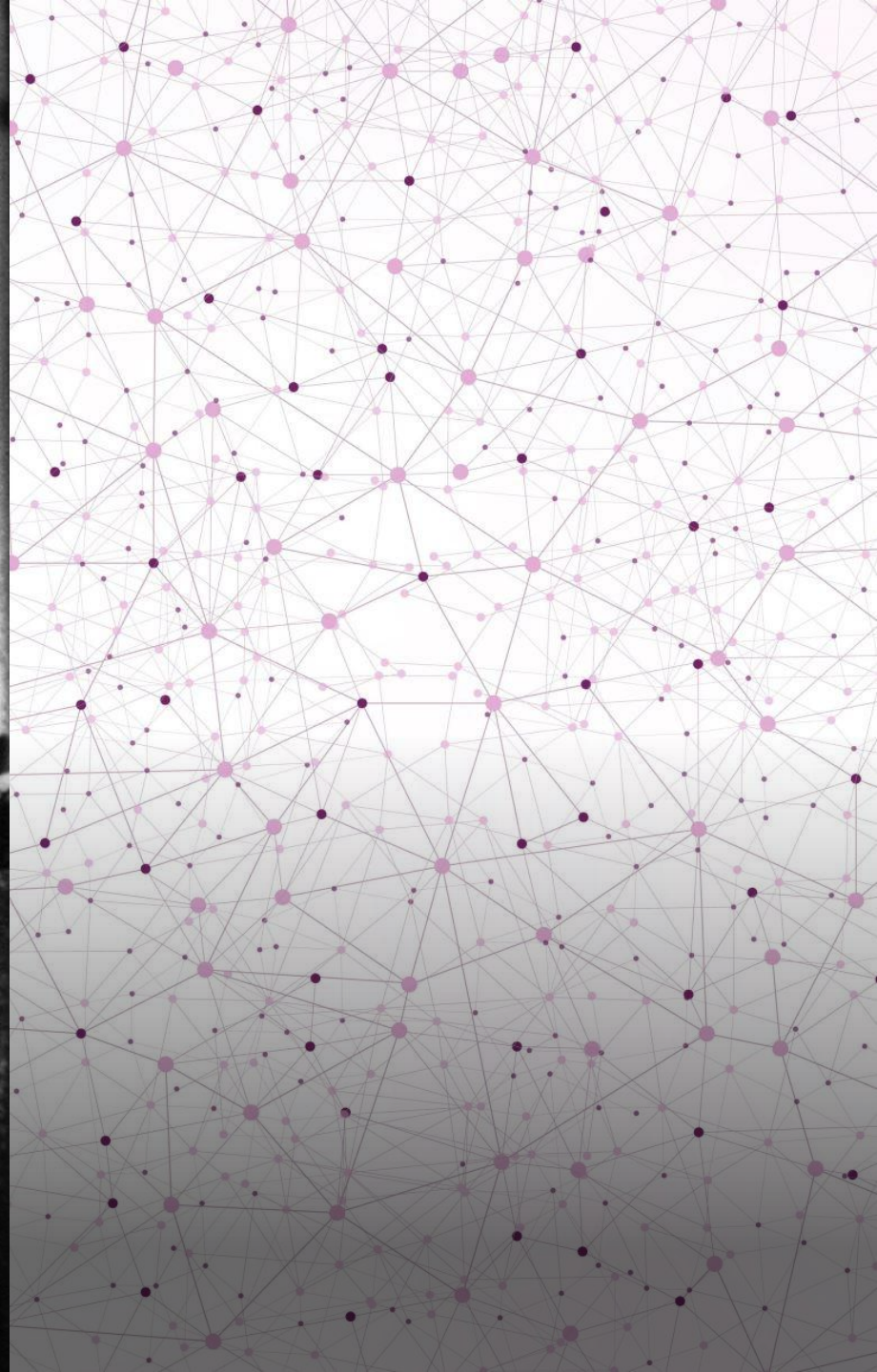
Sur quelques contributions majeures
de G. N. LEWIS (1875-1946) à la
physico-chimie du XX^e siècle
Les apports remarquables d'un « touche-à-
tout »

SFHC, 8 mars 2024



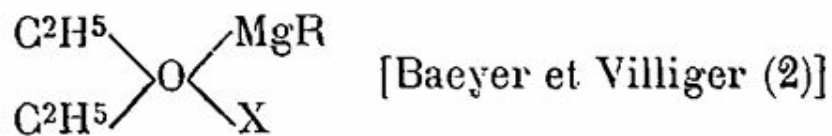
SLTC



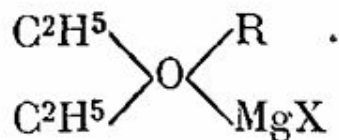


N° 37. — Sur la constitution des combinaisons amino et éthéro-organomagnésiennes, par M. V. GRIGNARD.

On sait qu'à la suite de ses importantes recherches sur les organomagnésiens, Tschelinzeff a pu conclure que les amines tertiaires jouaient vis-à-vis de ces composés organométalliques le même rôle que les éthers oxydes, l'azote trisubstitué pouvant, comme l'oxygène lui-même et avec plus de facilité encore, manifester deux valences supplémentaires qui permettent la copulation de l'organomagnésien. Les constitutions de ces deux groupes de complexes doivent donc être parallèles et pourront être représentées par l'un des deux types :



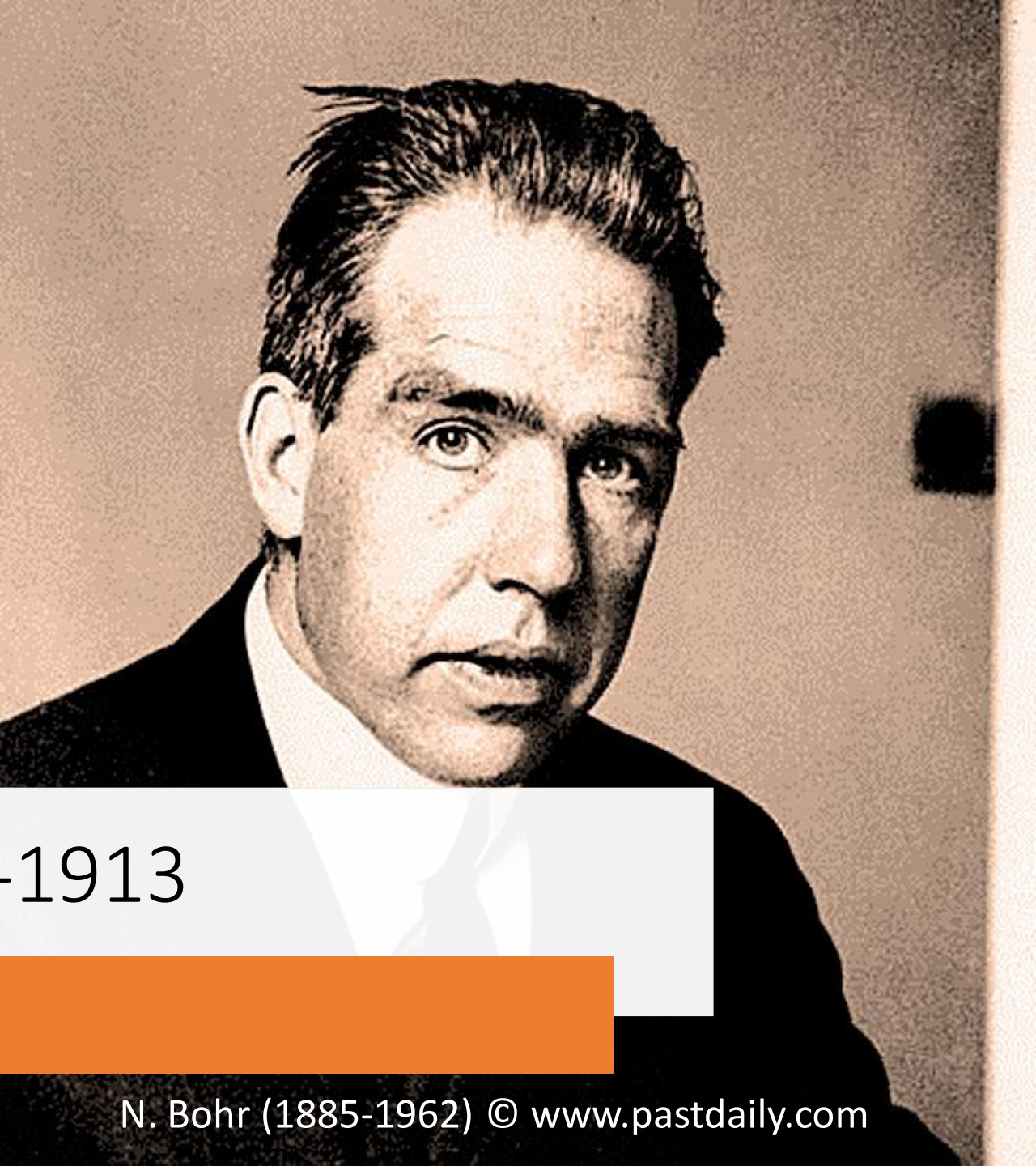
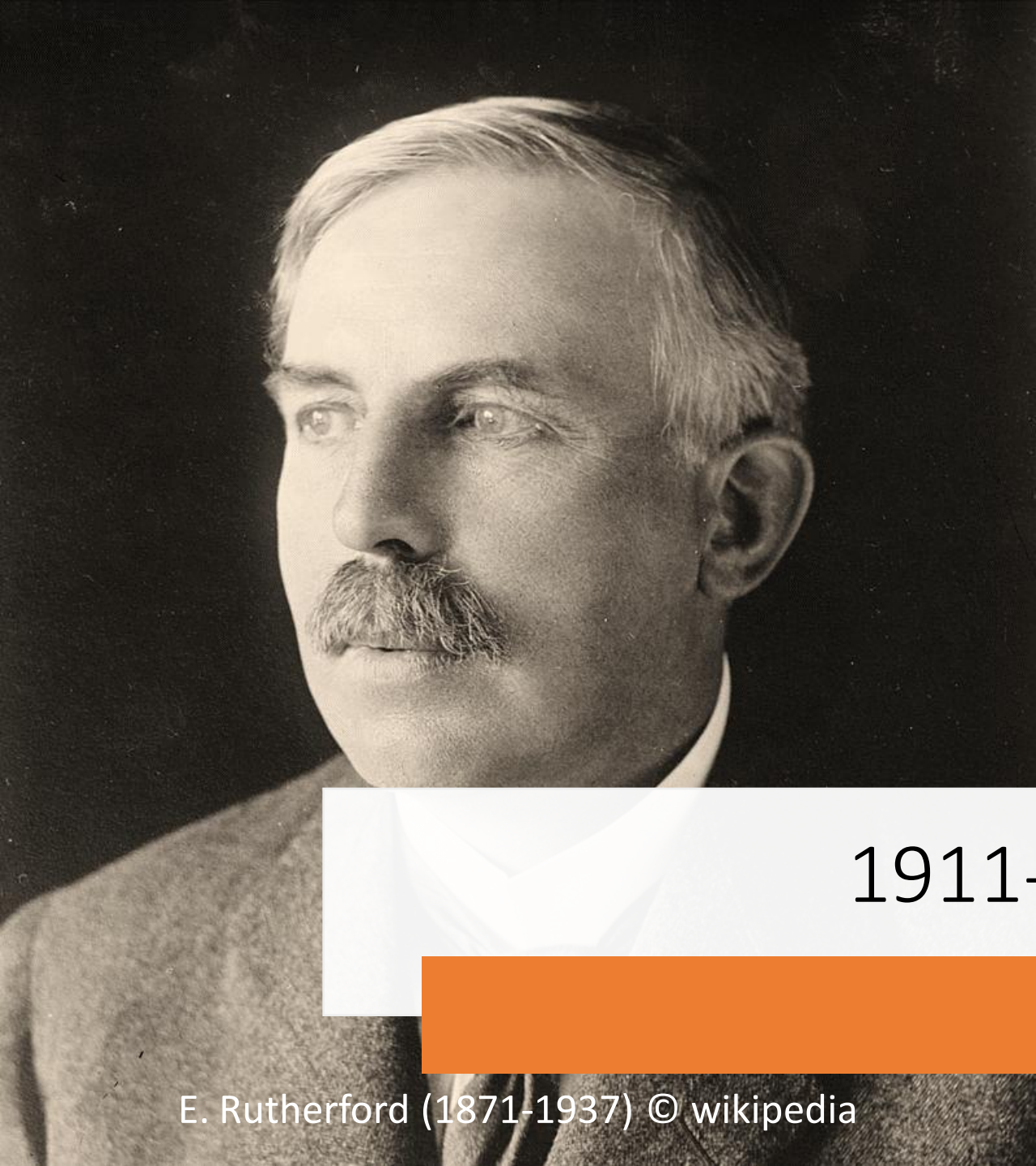
ou



(1) A. Stock. *C. R.*, t. 130, p. 516.

(2) *D. ch. G.*, 1902, p. 1201.

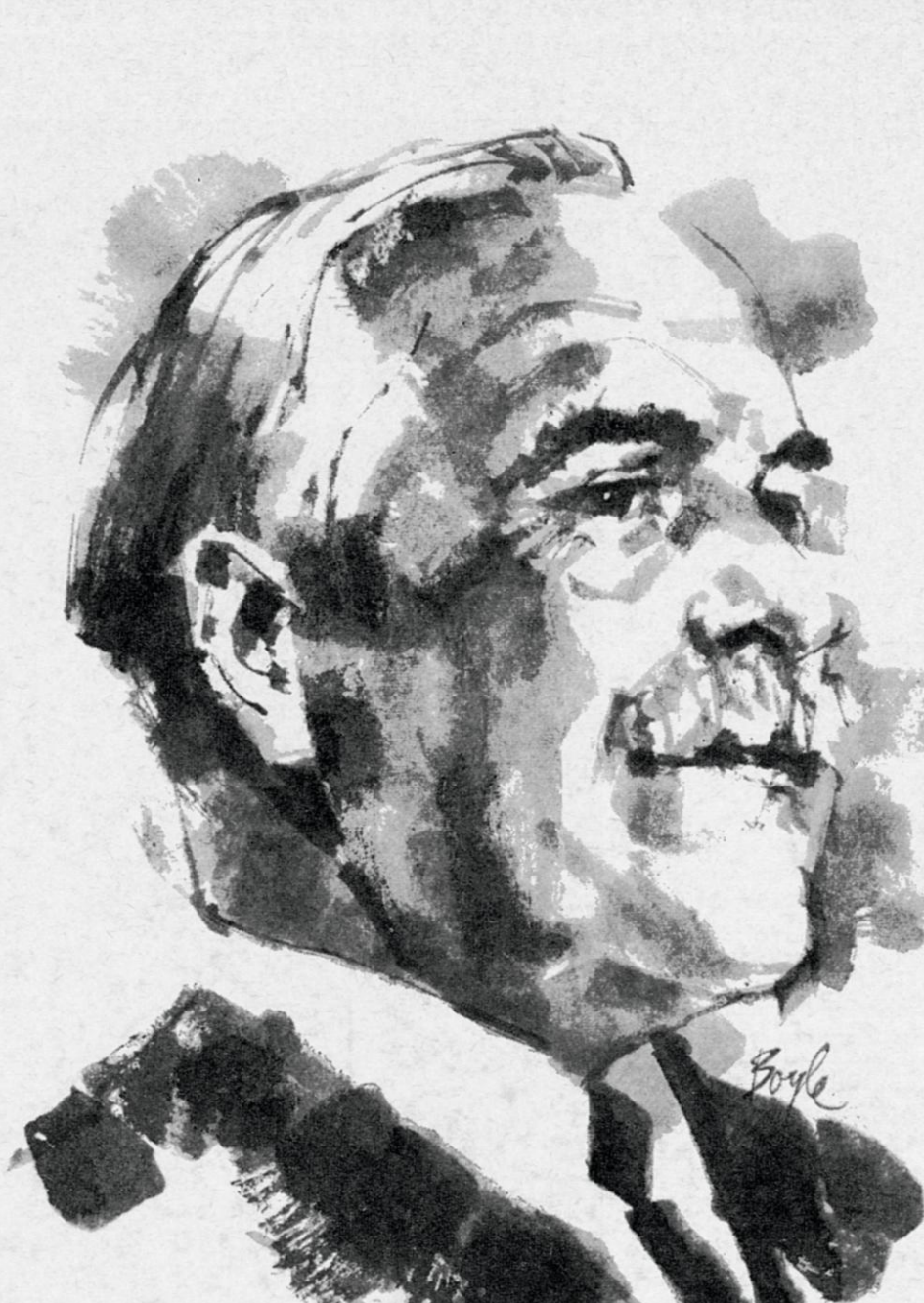
Prologue



1911-1913

E. Rutherford (1871-1937) © wikipedia

N. Bohr (1885-1962) © www.pastdaily.com



Formation et Enseignement

Master of Arts

Leipzig (Ostwald)

M.I.T.

1898

1899

1901

1901

1905

1912

Doctor of
Philosophy

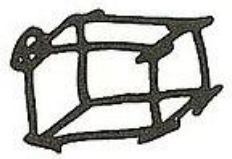








Göttingen (Nernst)

Université de
Californie

I. L'atome cubique et son importance

1916, The Atom and The Molecule, *Journal of American Chemical Society*



Li  *Helium* 
Be Mg  *and the*
B Al  *ways*
C Si  *face of Na row*
N P  *Probably some kernel inside the atom thus*
O S  
F Cl 

(a) $\overset{+}{\text{Na}}$ $\overset{++}{\text{Mg}}$ - - $\overset{++++}{\text{Cl}}$

(b) $\overset{---}{\text{Na}}$ $\overset{---}{\text{Mg}}$ $\overset{-}{\text{Cl}}$

The Cubical Atom.

A number of years ago, to account for the striking fact which has become known as Abegg's law of valence and countervalence, and according to which the total difference between the maximum negative and positive valences or polar numbers of an element is frequently eight and is in no case more than eight, I designed what may be called the theory of the cubical atom. This theory, while it has become familiar to a number of my colleagues, has never been published, partly because it was in many respects incomplete. Although many of these elements of incompleteness remain, and although the theory lacks to-day much of the novelty which it originally possessed, it seems to me more probable intrinsically than some of the other theories of atomic structure which have been proposed, and I cannot discuss more fully the nature of the differences between polar and nonpolar compounds without a brief discussion of this theory.

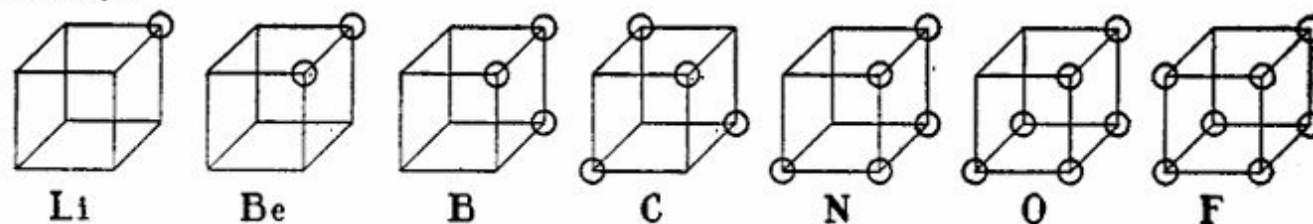


Fig. 2.

The pictures of atomic structure which are reproduced in Fig. 2,¹ and in which the circles represent the electrons in the outer shell of the

¹ These figures are taken from a memorandum dated March 28, 1902, together with the models are notes concerning different types of chemical compounds; the various possible arrangements of electrons in the outer atom and the possibility of intra-atomic

We may go further and give a complete formula for each compound by using the symbol of the kernel instead of the ordinary atomic symbol and by adjoining to each symbol a number of dots corresponding to the number of electrons in the atomic shell. Thus we may write $\mathbf{H}:\mathbf{H}$, $\mathbf{H}:\ddot{\mathbf{O}}:\mathbf{H}$, $\mathbf{H}:\ddot{\mathbf{I}}:$, $:\ddot{\mathbf{I}}:\ddot{\mathbf{I}}:$, but we shall see that in many cases such a formula represents only one of the numerous extreme tautomeric forms. For the sake of simplicity we may also use occasionally formulae which show only those electrons concerned in the union of two atoms, as in the preceding paragraphs.

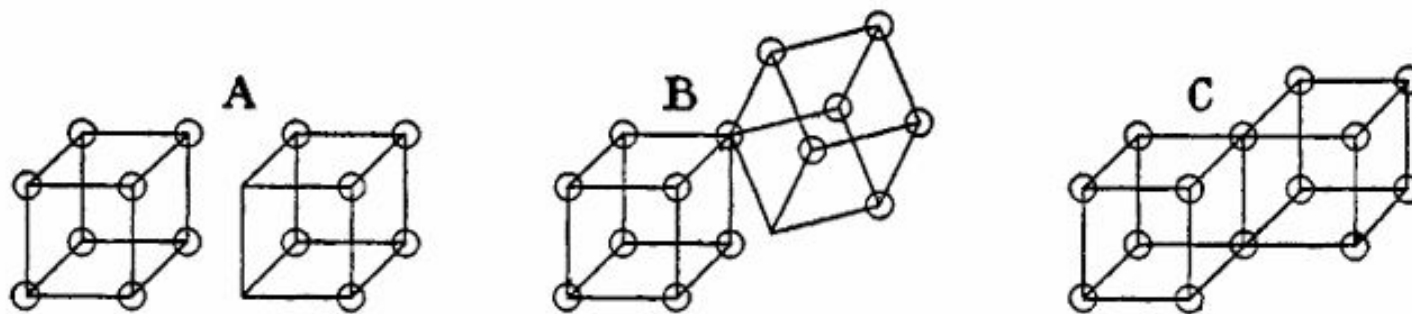
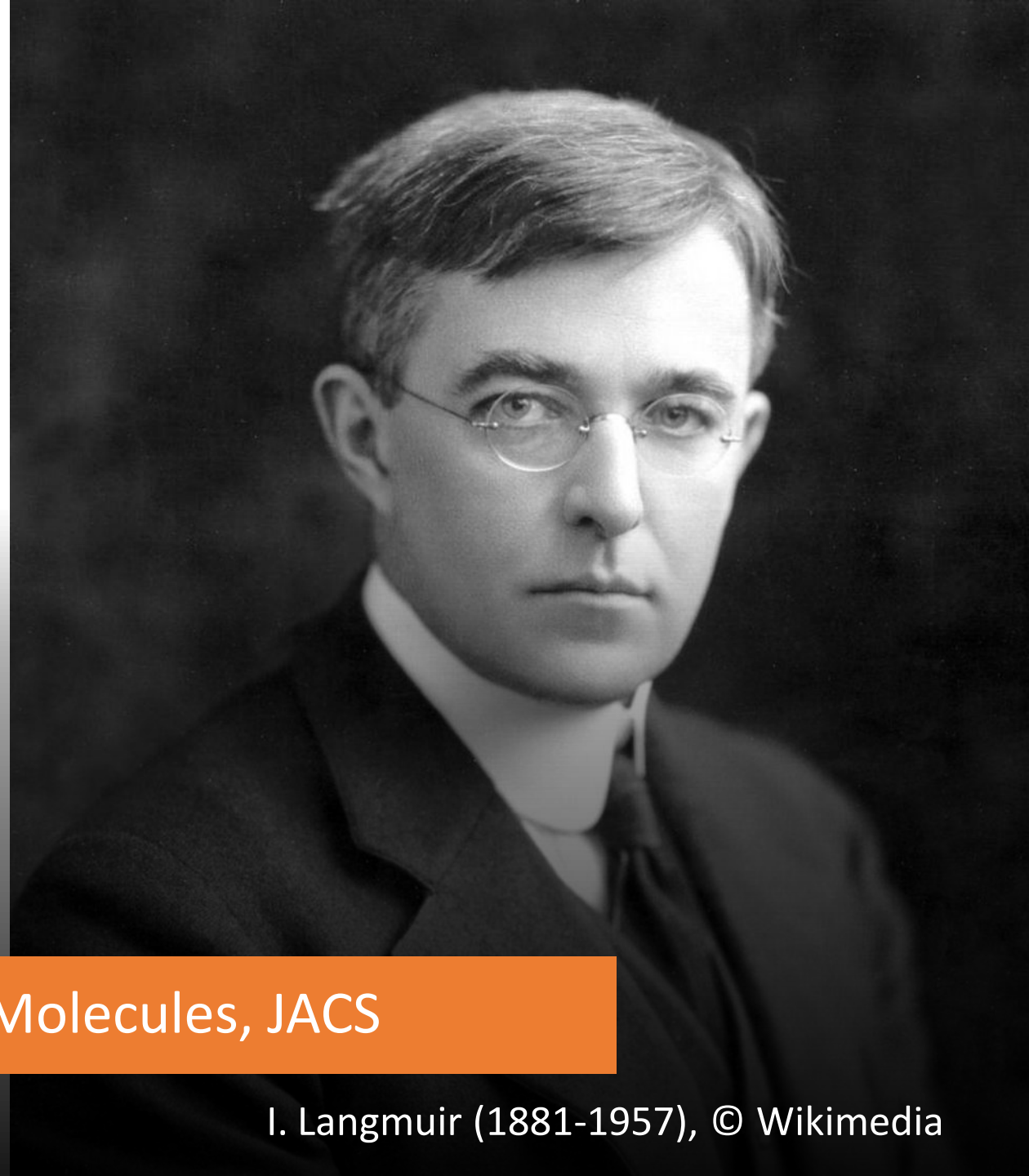
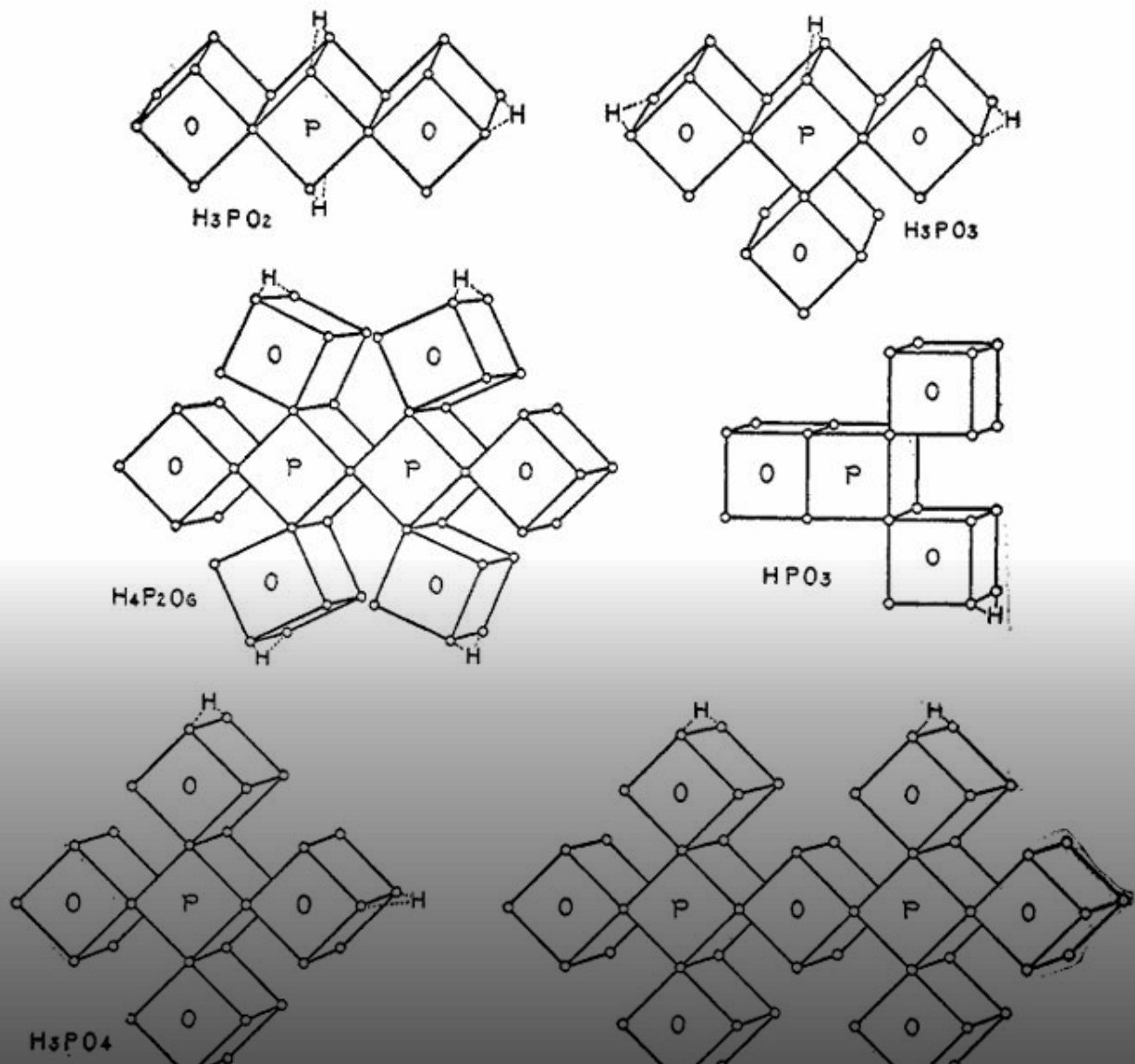


Fig 3.

« Nous pouvons montrer comment une même molécule peut, selon son milieu, passer de la forme polaire extrême à la forme non polaire extrême, [...] **dès que nous admettons qu'un électron peut être la propriété commune de deux couches atomiques** »

other atoms precisely as ethylene forms addition compounds. These two forms of oxygen (which, of course, may merge into one another by continuous gradations) can be represented as $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$ and $:\ddot{\underset{\cdot}{\text{O}}}::\ddot{\underset{\cdot}{\text{O}}}:,$ and

the two forms of ethylene¹ as $\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}::\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}::\text{H}$ and $\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}::\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}::\text{H}.$



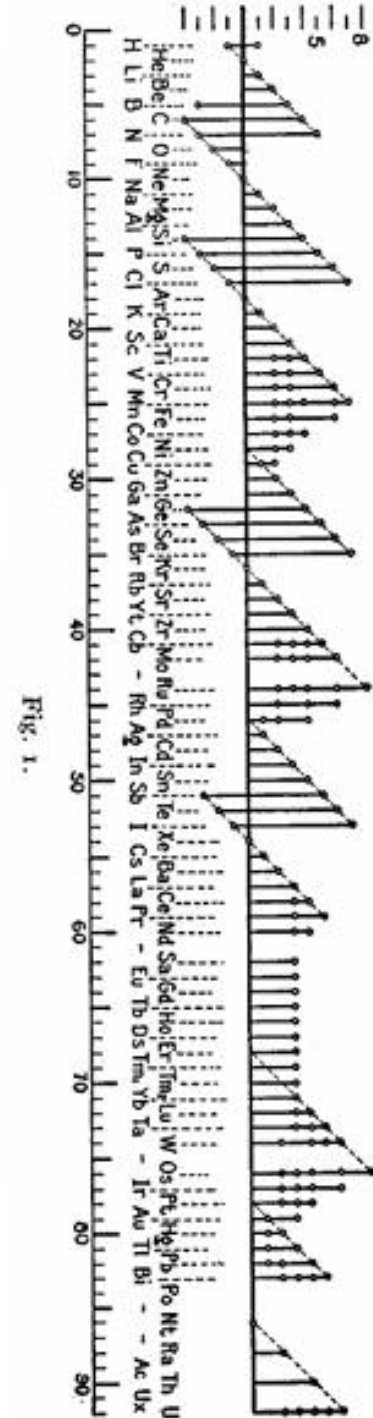
1919, The arrangement of Electrons in Molecules, JACS

I. Langmuir (1881-1957), © Wikimedia

Postulate 9.—The pair of electrons in the helium atom represents the most stable possible arrangement. A stable pair of this kind forms only under the direct influence of positive charges.

Postulate 10.—After the very stable pairs (Postulate 9) the next most stable arrangement of electrons is the group of 8 such as forms the outside layer in atoms of neon and argon. We shall call this stable group of 8 electrons the “octet.” Any atom up to argon having more than two positive charges on its kernel tends to take up electrons to form an octet. The greater the charge on the kernel the stronger is this tendency. In exceptional cases, the octet can form about a complex kernel, that is, about a structure containing the kernels of two atoms bound together by a pair of electrons (Postulate 9d).

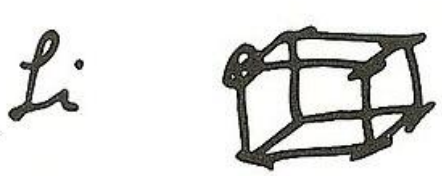
The arrangement of electrons in atoms and molecules, JACS, 1919, p. 868-934



Valence, Coördination Number and Covalence.

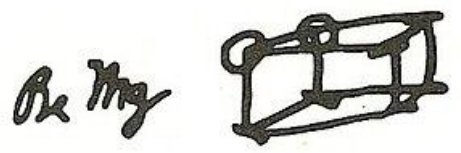
According to the octet theory each carbon atom in a molecule of an organic substance has an octet and shares all 4 pairs of its electrons with adjacent atoms. For organic compounds, therefore, a pair of electrons held in common by two atoms corresponds exactly to the bond in the ordinary valence theory. Among other compounds, however, this relationship does not hold. Thus the octet theory indicates that the nitrogen atom in nitric acid shares 4 pairs of electrons with the oxygen atoms, in other words, the valence of nitrogen is 4. To distinguish between the valence thus found and that assumed in the ordinary valence theory we shall denote by the term "covalence" the number of pairs of electrons which a given atom shares with its neighbors.

The arrangement of electrons in atoms and molecules, JACS, 1919, p. 868-934

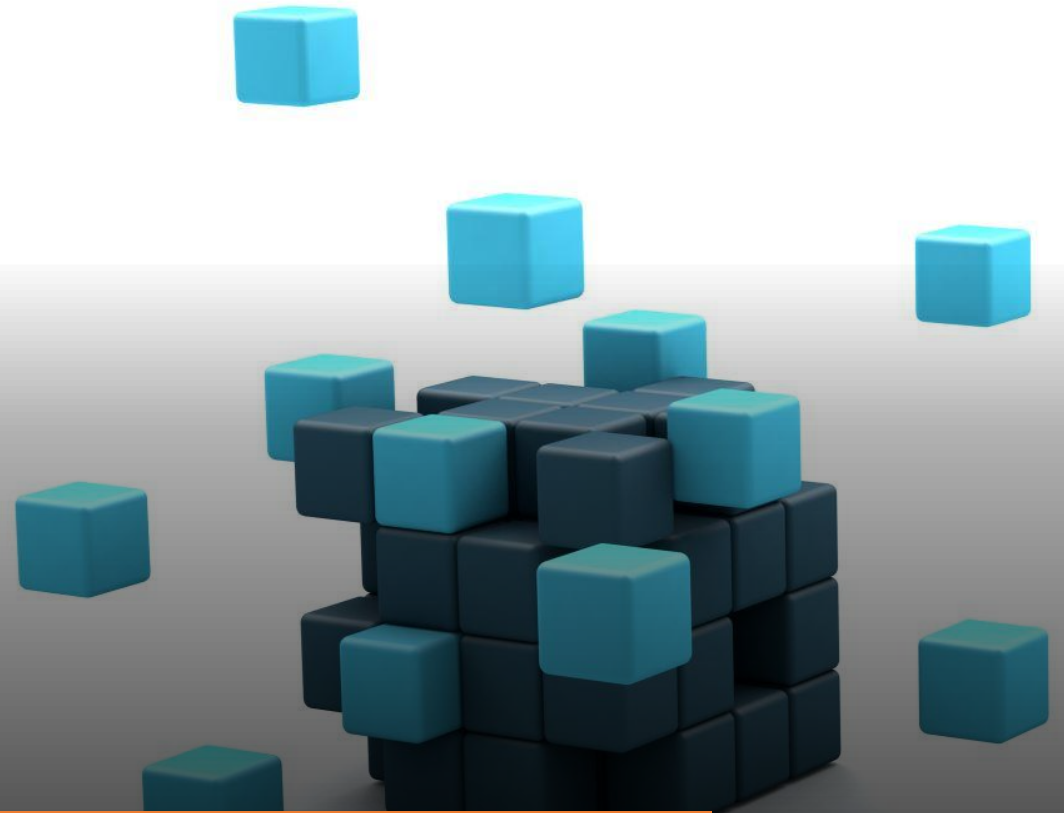
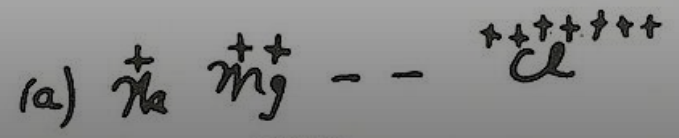
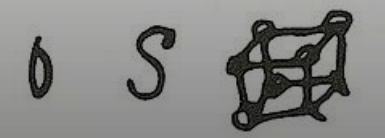


Helium

 and the
 next
 two of Na row



Probably some kernel inside the atom thus



1923, Lewis, Valence and the Electron, JACS



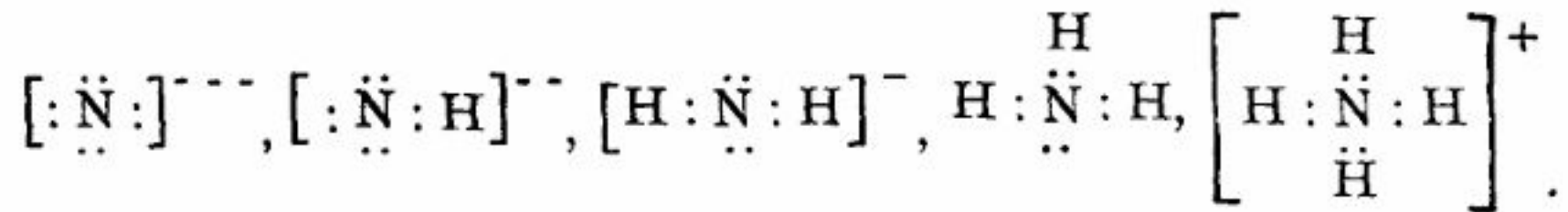
INTRODUCTORY ADDRESS: VALENCE AND THE ELECTRON.

BY GILBERT N. LEWIS.

Received July 9th, 1923.

« La prédominance de ce groupe de huit électrons dans les couches de valence est si prononcée que la nouvelle théorie de la valence a parfois été appelée la théorie de l'octet, mais cela donne une importance excessive à un phénomène très important mais néanmoins secondaire. **Le phénomène cardinal de toute chimie est la formation de la paire d'électrons.** »

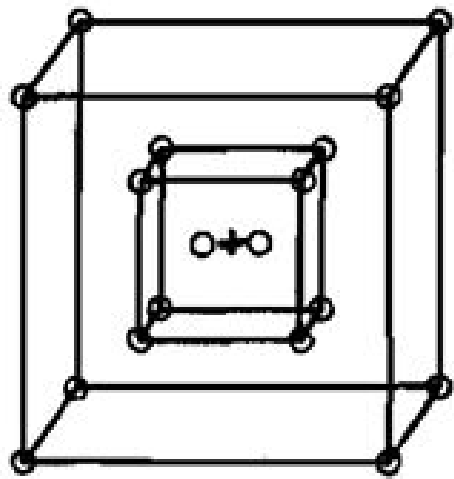
Each addition of hydrogen has converted a free electron pair into a chemical bond.



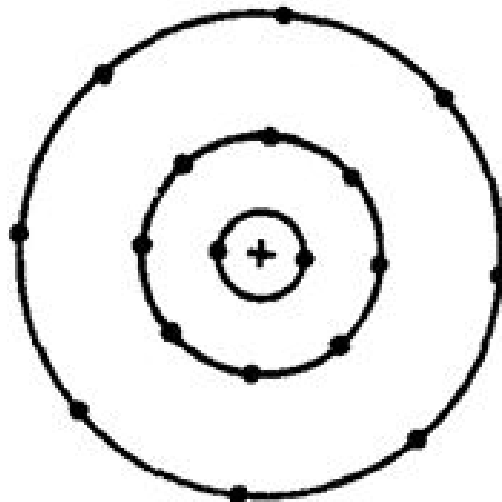


II. Acides et bases de Lewis

De l'importance du doublet d'électrons

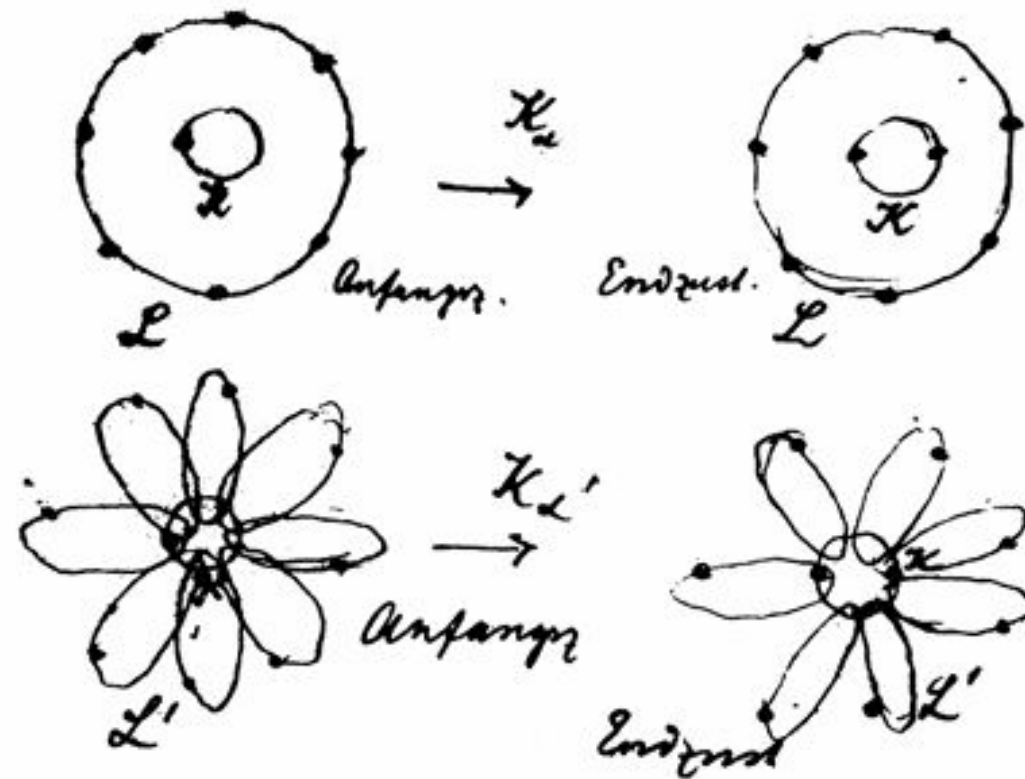


Lewis, 1916



Kossel, 1916

FIG. 4.—Two Models of the Argon Atom.



G.N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, 1923, p. 33

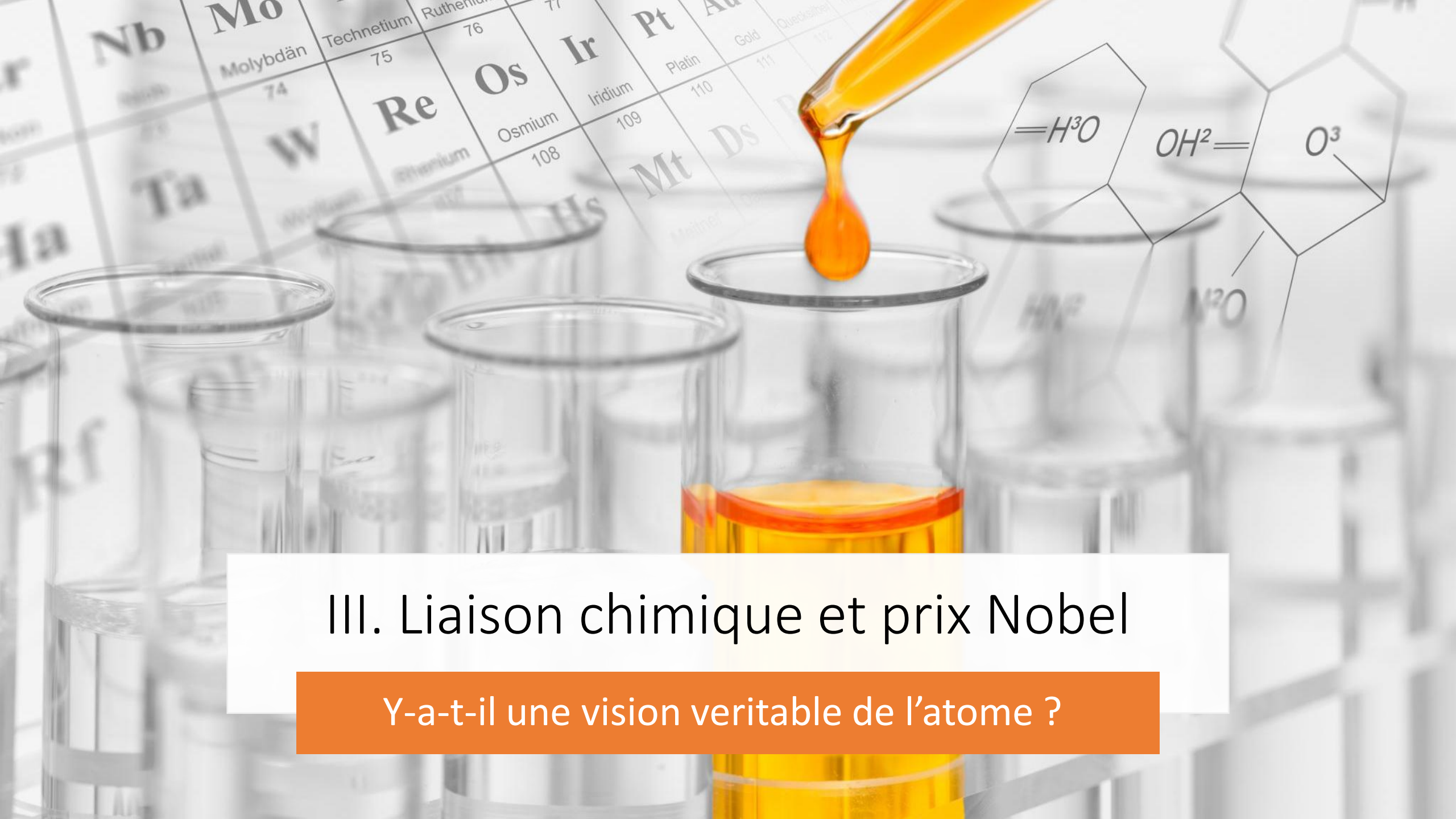
J. L. Heilbron, The Kossel-Sommerfeld Theory and the Ring Atom, Isis, 1967, 58, p. 450-485

The Definition of Acids and Bases.

L'hydrogène étant un constituant de la plupart de nos solvants électrolytiques, la définition d'un acide ou d'une base comme une substance qui abandonne ou absorbe l'ion hydrogène serait plus générale que celle que nous utilisions auparavant, mais elle ne sera pas universelle.

Un acide est une substance qui dégage le cation ou se combine avec l'anion du solvant ; Une base est une substance qui dégage l'anion ou se combine avec le cation du solvant. **Ainsi, l'amidure de potassium est une base dans l'ammoniac, tandis que le chlorure de potassium serait également appelé une base dans l'acide chlorhydrique liquide.**

Même cette définition très large n'est pas entièrement satisfaisante. Nous sommes enclins à penser que les substances possèdent des propriétés acides ou basiques, sans avoir de solvant particulier à l'esprit. Il me semble qu'en toute généralité, nous pouvons dire qu'une substance basique est une substance qui a une seule paire d'électrons qui peut être utilisée pour compléter le groupe stable d'un autre atome, et qu'une substance acide est une substance qui peut employer une paire isolée d'une autre molécule pour compléter le groupe stable de l'un de ses propres atomes. **En d'autres termes, la substance basique fournit une paire d'électrons pour une liaison chimique, la substance acide accepte une telle paire.**




III. Liaison chimique et prix Nobel

Y-a-t-il une vision véritable de l'atome ?

Biographie bibliographique

- 1907, Outlines of a new system of thermodynamic chemistry
- 1913, Valence and tautomerism
- 1916, The atom and the molecule
- 1916, Steric hindrance and the existence of odd molecules (free radicals)
- 1921, the activity of strong electrolytes
- 1923, Valence and the Structure of atoms and molecules
- 1924, the magnetochemical theory
- 1926, The nature of light
- 1926, the conservation of photons
- 1933, spin of hydrogen isotope
- 1934, Some properties of pure deutacetic acid

J.H. Hildebrand, G.N. Lewis, Obituary Notices of Fellows of the Royal Society, The Royal Society Publishing, 1947, Vol. 5, No. 15, pp. 491-506

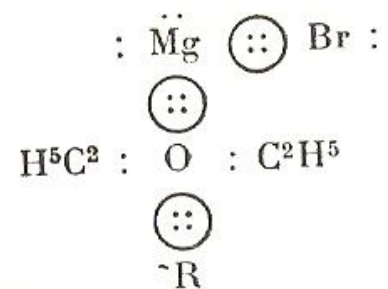


Physico-chimie de l'atome



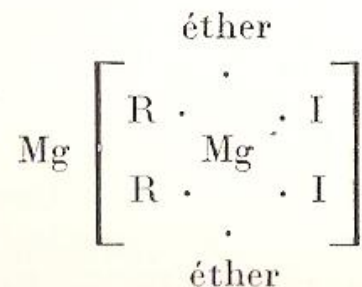
N. Bohr (1885-1962), www.pastdaily.com

Disons ici que Prévost, se basant sur la théorie de l'octet, émet une hypothèse nouvelle pour rendre compte de la possibilité de combinaisons moléculaires instables. Il propose pour les composés d'addition d'éther et d'organomagnésien la formule :



dans laquelle les ions mettent en commun deux doublets, non pour former une double liaison, mais une liaison d'un type nouveau, interprétée facilement dans l'hypothèse d'une attraction électro-magnétique des orbites électroniques ⁽⁶⁷⁾.

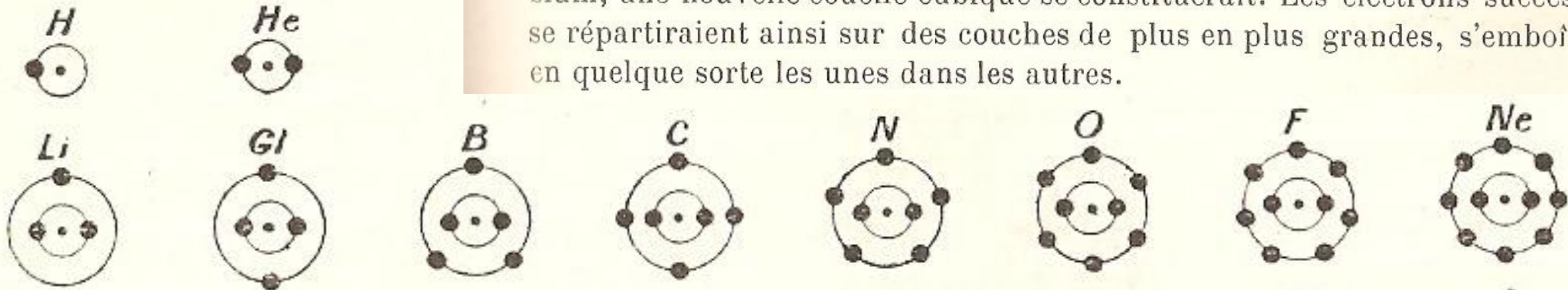
En ce qui concerne les diéthérates de magnésiens, pour compléter ce que nous avons dit lors de l'étude des différentes formes d'organomagnésiens, il convient de signaler la formule de Terentieff ⁽⁶⁸⁾, basée sur les conceptions de Werner :



Epilogue

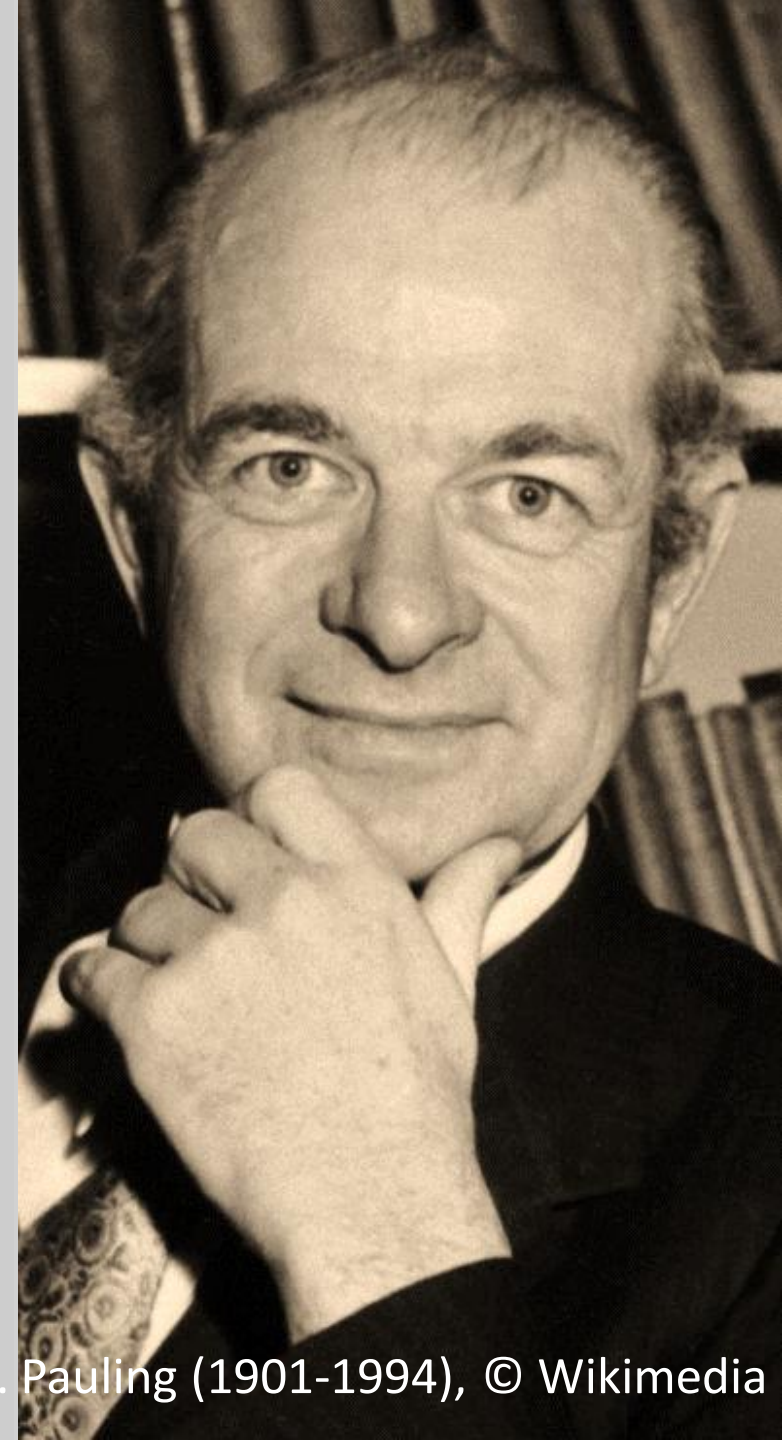
172. *L'atome cubique de Lewis et Langmuir.* — La complexité des trajectoires des électrons planétaires a rendu jusqu'à ce jour le modèle atomique de Bohr difficilement utilisable pour l'interprétation des propriétés chimiques de l'atome. Celles-ci s'expliquent beaucoup plus aisément avec des modèles *statiques* dans lesquels les électrons planétaires sont, ou bien immobiles, ou bien animés de mouvements qui n'altèrent pas la symétrie de leur arrangement.

Dans la théorie de Lewis et Langmuir, développée vers 1920, les électrons périphériques de l'atome se disposeraient, à partir du lithium, troisième élément de la classification périodique, aux huit sommets d'un cube ou *octet*. Le premier octet, complet quand on arriverait au néon, se doublerait d'un second dans les huit éléments suivants. L'argon porterait ainsi une paire d'électrons sur chacun des sommets de la couche cubique. A partir du potassium, une nouvelle couche cubique se constituerait. Les électrons successifs se répartiraient ainsi sur des couches de plus en plus grandes, s'emboîtant en quelque sorte les unes dans les autres.

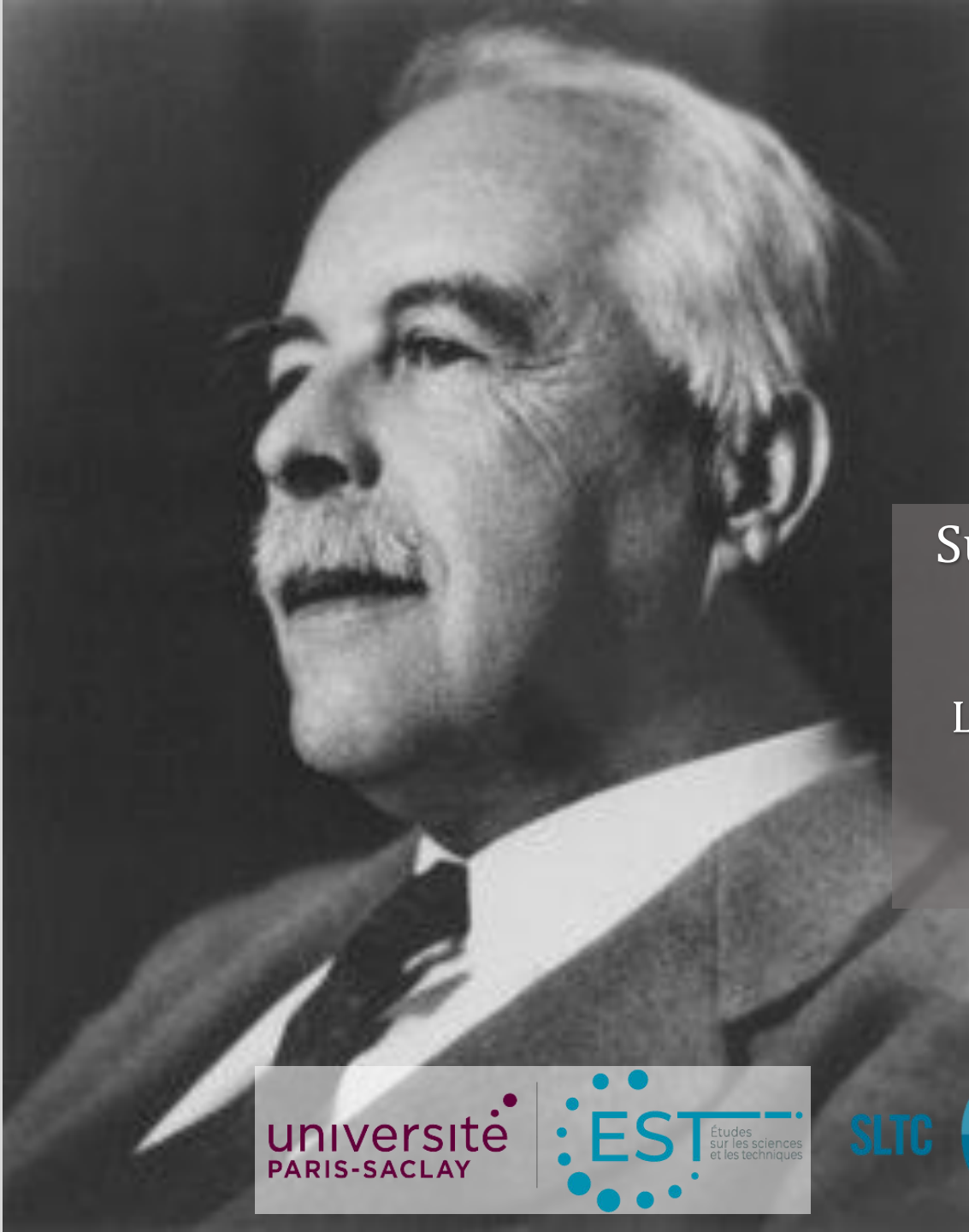




Conclusion



L. Pauling (1901-1994), © Wikimedia



Eric JACQUES (AHP-UR-EST)

Sur quelques contributions majeures
de G. N. LEWIS (1875-1946) à la
physico-chimie du XX^e siècle
Les apports remarquables d'un « touche-à-
tout »

SFHC, 8 mars 2024



SLTC

