

Corrigé exercice 11

CARACTÈRE HYDROPHILE ET LIPOPHILE

1) Formules semi-développées :

Eau : H_2O

Octan-1-ol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Méthanol : $\text{CH}_3\text{-OH}$

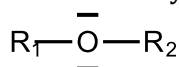
Propan-1-ol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Butan-1-ol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Pentan-1-ol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

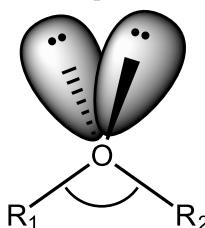
Éthoxyéthane : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$

Toutes ces molécules possèdent un atome d'oxygène lié par deux liaisons simples soit à des atomes de carbone, soit à des atomes d'hydrogène. Au niveau de l'oxygène, la structure de Lewis est :

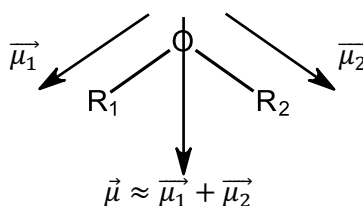


... où R_1 ou R_2 sont soit des atomes H, soit des chaînes carbonées.

On en déduit que la géométrie autour de l'atome O est de type VSEPR AX_2E_2 dans tous les cas, c'est-à-dire que toutes les molécules de l'exercice possèdent **la même géométrie coudée** au niveau de l'oxygène, avec des angles $\widehat{\text{R}_1\text{OR}_2}$ de mesures très proches, légèrement inférieures à 109° :



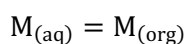
Comme les électronégativités de C et de H sont très proches, on peut négliger les moments dipolaires des éventuelles liaisons C-C ou C-H présentes dans R_1 et R_2 . Le moment dipolaire de toutes les molécules est donc sensiblement égal à la somme des moments dipolaires des liaisons O- R_1 et O- R_2 :



En conclusion, dans toutes les molécules de l'exercice, les normes des vecteurs $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ sont très voisines et, la géométrie des molécules étant la même, l'angle que forment ces vecteurs est sensiblement le même : leur somme $\vec{\mu}$ est donc sensiblement la même.

Toutes les molécules de l'exercice ont sensiblement le même moment dipolaire $\vec{\mu}$.

2) Soit une espèce M figurant dans le tableau. Lorsqu'on met en présence une solution de M dans l'eau (phase aqueuse) avec une solution de M dans l'octan-1-ol (phase organique), par exemple dans une ampoule à décanter, M peut passer d'une phase à l'autre, selon une réaction modélisée par l'équation :



On appelle constante de partage de M entre l'eau et l'octan-1-ol la **constante d'équilibre** de cette réaction. Elle est donc égale au quotient réactionnel lorsque l'équilibre est atteint, soit :

$$P = \frac{[M_{(org)}]_{eq}}{[M_{(aq)}]_{eq}}$$

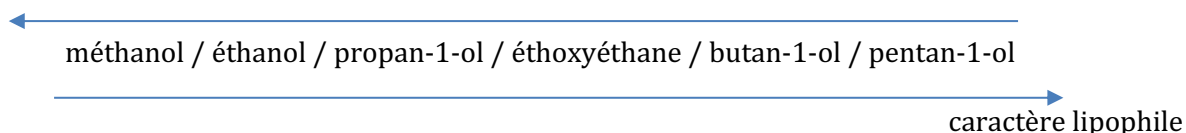
Remarque : La réaction est bien $M_{(aq)} = M_{(org)}$ et non pas $M_{(org)} = M_{(aq)}$, car on voit dans le tableau que plus la chaîne carbonée est longue, plus $\log P$ donc P augmente. Or une molécule à longue chaîne est plus soluble dans l'octan-1-ol et moins dans l'eau selon le principe « qui se ressemble s'assemble ». Voir la question 4 pour une interprétation plus détaillée.

3) Le caractère **hydrophile** d'une espèce traduit son affinité pour l'eau.

Le caractère **lipophile** d'une espèce traduit sa faible affinité pour l'eau et, au contraire, son affinité pour les molécules comportant des zones peu polaires, notamment celles possédant **de longues chaînes carbonées**, ici l'octan-1-ol.

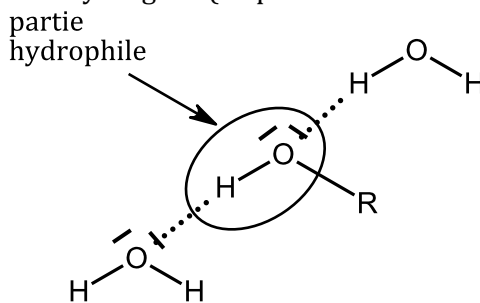
Une valeur de $\log P$, donc de P , plus grande, traduit une augmentation du rapport $\frac{[M_{(org)}]_{eq}}{[M_{(aq)}]_{eq}}$ à l'équilibre, donc une solubilité de plus en plus grande de M dans l'octan-1-ol, molécule à longue chaîne carbonée, par rapport à l'eau. Autrement dit, **plus $\log P$ est grande, plus M est lipophile et moins M est hydrophile** :

caractère hydrophile



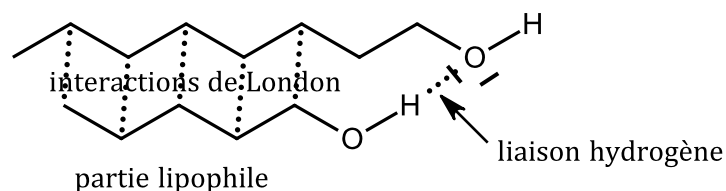
4) Toutes les molécules de l'exercice ayant sensiblement le même moment dipolaire, on signale tout d'abord que les interactions de van der Waals de type Keesom seront sensiblement de même intensité entre molécules d'eau, entre molécules d'octan-1-ol, entre molécules M et molécules d'eau, et entre molécules M et molécules d'octan-1-ol. Ce n'est donc pas ce type de forces qui permettra d'interpréter les différences.

En revanche, on sait que les molécules d'eau sont essentiellement liées les unes aux autres par des **liaisons hydrogène**. Tous les alcools M du tableau possèdent un groupe hydroxyle O-H, qui est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène (en pointillés sur le schéma ci-dessous) :



Cette partie hydrophile est permet au groupe OH de s'insérer facilement entre deux molécules de solvant. En revanche, le groupe R s'insère difficilement entre molécules d'eau, car celles-ci doivent se séparer les unes des autres pour l'accueillir... **Plus la chaîne carbonée R est longue, plus le caractère hydrophobe augmente.**

Concernant l'octan-1-ol, il peut donner et recevoir des liaisons hydrogène avec les groupes O-H des alcools M , mais, **en plus**, sa propre chaîne carbonée peut réaliser des **interactions de van der Waals de type London** avec la chaîne carbonée de M :



Ainsi, plus la chaîne carbonée est longue, plus l'alcool M « ressemble » à l'octan-1-ol. Les interactions de London sont ainsi de plus en plus nombreuses tout le long des chaînes.

La conclusion est donc l'inverse de celle donnée pour l'eau : **plus la chaîne carbonée est longue, plus le caractère lipophile augmente.**

Le cas de l'éthoxyéthane est intermédiaire : il est accepteur mais pas donneur de liaison hydrogène et possède deux chaînes carbonées : il est donc très peu hydrophile, a priori moins que le butan-1-ol qui a aussi 4 atomes de carbone.

L'éthoxyéthane a une partie lipophile semblable au butan-1-ol, mais il a sans doute un peu moins d'affinité que lui avec l'octan-1-ol car il ne peut réaliser de liaison hydrogène.

On trouve finalement une valeur de $\log P$ assez proche de celle du butan-1-ol...