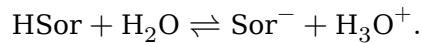


Le sorbate, conservateur sous contrôle du pH

Terminale spécialité Physique-Chimie · Force des acides et des bases

1. Couple et force de l'acide sorbique

Le couple est $\boxed{\text{HSor}/\text{Sor}^-}$. L'acide sorbique réagit avec l'eau selon :



Si l'acide était fort, sa réaction avec l'eau serait totale et l'on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_1$, soit

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{c_1}{c^\circ}\right) = 2,00.$$

Or le pH mesuré vaut 3,39 : la concentration en ions oxonium est nettement inférieure à la concentration apportée. L'acide sorbique est donc un **acide faible** et sa réaction avec l'eau est **limitée**.

2. Estimation de la constante d'acidité

La mesure donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-3,39} = 4,07 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour un volume V de solution, le tableau d'avancement est :

État	avancement	HSor	+ H ₂ O	$\rightleftharpoons$ Sor ⁻	+ H ₃ O ⁺
Initial	0	$c_1 V$	excès	0	$\simeq 0$
Équilibre	x_f	$c_1 V - x_f$	excès	x_f	x_f

Ainsi :

$$[\text{Sor}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,07 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{HSor}] = c_1 - [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,000 \times 10^{-2} - 4,07 \times 10^{-4} = 9,59 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La soustraction se fait au rang le moins précis, celui de c_1 : le résultat conserve trois chiffres significatifs.

On obtient alors :

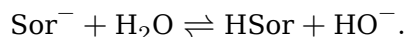
$$K_A = \frac{[\text{Sor}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSor}]c^\circ} = \frac{(4,07 \times 10^{-4})^2}{9,59 \times 10^{-3}} = 1,73 \times 10^{-5},$$

soit

$$\boxed{\text{p}K_A = -\log K_A = 4,76.}$$

3. État final de la solution de sorbate de potassium S_2

La dissolution du sorbate de potassium est totale. Elle apporte initialement c_2 en ions K^+ et c_2 en ions Sor^- . L'ion potassium est spectateur. L'ion sorbate réagit avec l'eau selon :



Pour un volume V de solution, le tableau d'avancement est :

État	avancement	Sor^-	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons HSor$	$+ HO^-$
Initial	0	$c_2 V$	excès	0	$\simeq 0$
Équilibre	x_f	$c_2 V - x_f$	excès	x_f	x_f

Notons K la constante d'équilibre de cette réaction. Son équation ajoutée à celle de l'acide sorbique avec l'eau donne l'autoprotolyse de l'eau. Les constantes vérifient donc $K K_A = K_e$, d'où :

$$K = \frac{K_e}{K_A} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,73 \times 10^{-5}} = 5,8 \times 10^{-10}.$$

Le produit ionique n'étant connu qu'à deux chiffres significatifs, K et tout ce qui en découle le seront aussi.

En posant $y = [HO^-] = [HSor]$ à l'équilibre, on a $[Sor^-] = c_2 - y$, puis :

$$K = \frac{y^2}{(c_2 - y)c^\circ}.$$

L'équation numérique est du second degré (fiche **M4**) :

$$y^2 + K y - K c_2 = 0, \quad \text{soit} \quad y^2 + 5,8 \times 10^{-10} y - 1,4 \times 10^{-12} = 0.$$

Son discriminant vaut :

$$\Delta = K^2 + 4Kc_2 = (5,8 \times 10^{-10})^2 + 4 \times 5,8 \times 10^{-10} \times 2,50 \times 10^{-3} = 5,8 \times 10^{-12},$$

le terme K^2 étant négligeable devant l'autre. Les deux racines sont :

$$y_{\pm} = \frac{-K \pm \sqrt{\Delta}}{2} = \frac{-5,8 \times 10^{-10} \pm 2,4 \times 10^{-6}}{2}.$$

La racine $y_- \simeq -1,2 \times 10^{-6}$ est négative : une concentration ne peut pas l'être, elle est donc rejetée. La solution physique est la racine positive :

$$y = [HO^-] = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

qui vérifie bien $0 \leq y \leq c_2$. La composition finale est donc, aux chiffres significatifs utiles :

$$\begin{aligned} [K^+] &= 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \\ [Sor^-] &= 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \\ [HSor] &= [HO^-] = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Le produit ionique de l'eau donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e(c^\circ)^2}{[\text{HO}^-]} = 8,3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

d'où :

$$\text{pH} = 8,08.$$

Enfin :

$$\tau = \frac{y}{c_2} = 4,8 \times 10^{-4} = 0,048 \, \%.$$

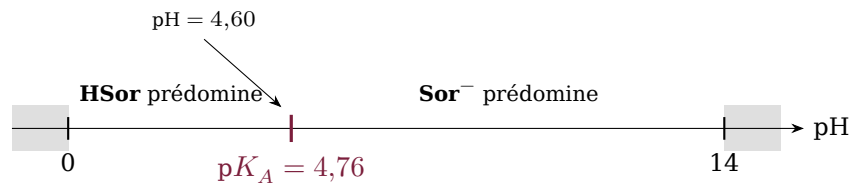
La réaction de l'ion sorbate avec l'eau est très limitée, mais elle rend la solution légèrement basique.

4. Comparaison des deux acides

La question 2 a donné $\text{p}K_A(\text{HSor}/\text{Sor}^-) = 4,76$. Comme $\text{p}K_A(\text{HBz}/\text{Bz}^-) = 4,20 < 4,76$, l'acide benzoïque est plus fort que l'acide sorbique.

5. Diagramme de prédominance du couple HSor/Sor^-

La frontière du diagramme se place à $\text{pH} = \text{p}K_A = 4,76$: à gauche, la forme acide HSor prédomine ; à droite, la base conjuguée Sor^- .



Le pH documentaire vaut 4,60. Comme $4,60 < 4,76$, il se situe dans le domaine de prédominance de la forme acide :

à pH = 4,60, la forme HSor prédomine.

Le pH imposé est cependant très proche du $\text{p}K_A$: prédominer ne signifie pas être seul, et la question suivante quantifie cette proportion.

6. Recommandation au service de formulation

Pour un couple AH/A^- , notons $r = [\text{A}^-]/[\text{AH}]$. Alors :

$$r = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + r}.$$

À pH = 4,60, pour l'acide sorbique :

$$r_{\text{Sor}} = 10^{4,60 - 4,76} = 0,69, \quad \frac{[\text{HSor}]}{[\text{HSor}] + [\text{Sor}^-]} = \frac{1}{1 + r_{\text{Sor}}} = 0,59,$$

soit environ 59 %. Pour l'acide benzoïque :

$$r_{\text{Bz}} = 10^{4,60-4,20} = 2,5, \quad \frac{[\text{HBz}]}{[\text{HBz}] + [\text{Bz}^-]} = \frac{1}{1 + r_{\text{Bz}}} = 0,29,$$

soit environ 29 %. Selon le seul critère retenu dans l'énoncé, à ce pH, **l'acide sorbique** offre donc la plus grande proportion de forme acide non dissociée.

L'affirmation des 90 % est fausse : à pH = 4,60, cette proportion n'est que d'environ 59 %. Pour atteindre au moins 90 % d'acide sorbique non dissocié :

$$\frac{[\text{HSor}]}{[\text{HSor}] + [\text{Sor}^-]} \geq 0,90 \iff \frac{[\text{Sor}^-]}{[\text{HSor}]} \leq \frac{0,10}{0,90} = \frac{1}{9}.$$

Ainsi :

$$10^{\text{pH}-4,76} \leq \frac{1}{9} \implies \text{pH} \leq 4,76 + \log\left(\frac{1}{9}\right) = 3,81.$$

Le service peut retenir l'acide sorbique parmi les deux candidats, mais l'objectif de 90 % exige un pH final **au plus égal à 3,81**. Le seuil documentaire 4,60 ne suffit donc pas, à lui seul, à garantir cette proportion.

7. Le diagramme de distribution

a. Les deux lignes à écrire

La première est le rapport des deux formes, celui de la question 6 ; la seconde en tire la proportion de forme acide, $1/(1 + r)$, exprimée en pourcentage :

$$\begin{aligned} F &= 10^{**}(\text{pH} - \text{p}K_A) \\ p &= 100 / (1 + F) \end{aligned}$$

Les deux lignes gardent leur indentation de quatre espaces, à l'intérieur de la boucle `while` : elles doivent être recalculées à chaque pH. Deux fautes fréquentes : écrire `100 / 1 + F`, que Python lit `100/1 + F` faute de parenthèses, et intervertir les termes de l'exposant, qui doit être `pH - pKA` et non l'inverse.

b. L'ordonnée à pH = pK_A

À pH = pK_A, on a $F = 10^0 = 1$, donc :

$$\frac{100}{1 + 1} = \boxed{50 \%}.$$

Les deux formes sont alors présentes en proportions égales. C'est exactement le sens de la frontière tracée à la question 5 : le diagramme de prédominance n'est que la lecture en tout ou rien du diagramme de distribution, et la frontière est l'abscisse où les deux courbes se croisent à 50 %. De part et d'autre, la prédominance est d'autant plus marquée que l'on s'éloigne du pK_A — à une unité de pH, le rapport vaut déjà 10, soit 91 % pour la forme prédominante.

c. La courbe de la base conjuguée

Les deux proportions se complètent à 100 % : il suffit de retrancher la valeur qui vient d'être calculée, sans nouvelle puissance de dix. Après avoir créé la liste par `liste_Sor = []` à côté des deux autres, on ajoute dans la boucle :

```
liste_Sor.append(100 - p)
```

Écrire `100 - liste_HSor[-1]` revient au même, `[-1]` désignant le dernier élément ajouté à la liste. En revanche, `100 - 100 / (1 + F)` recalcule ce qui vient de l'être, et `100 * F / (1 + F)` — également juste — repasse par le rapport au lieu d'utiliser la complémentarité demandée.