

Woda jako główny składnik
moszczu i wina oraz
dysocjacja elektrolityczna
kwasów

dr inż. Jarosław Kliks

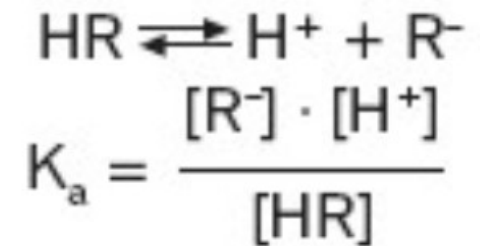
Dysocjacja elektrolityczna

- Proces rozpadu cząsteczki na jony (dodatnie = kationy oraz ujemne = aniony) pod wpływem polarnego rozpuszczalnika najczęściej wody.



Dysocjacja elektrolityczna

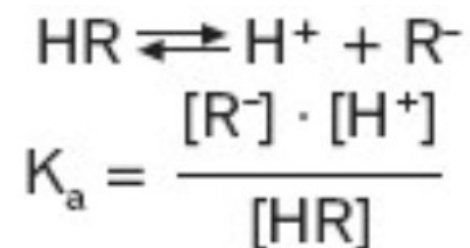
- Dysocjacja zachodzi dwukierunkowo. Jest to nieustanny proces dla którego w roztworze ustala się równowaga.
- Równowagę tę opisuje się jako stałą stężeniową. K_a



gdzie: K_a – stała dysocjacji słabego kwasu
 $[H^+]$, $[R^-]$, $[HR]$ – równowagowe stężenia molowe

Reguła przekory – Reguła Le'Chateliera

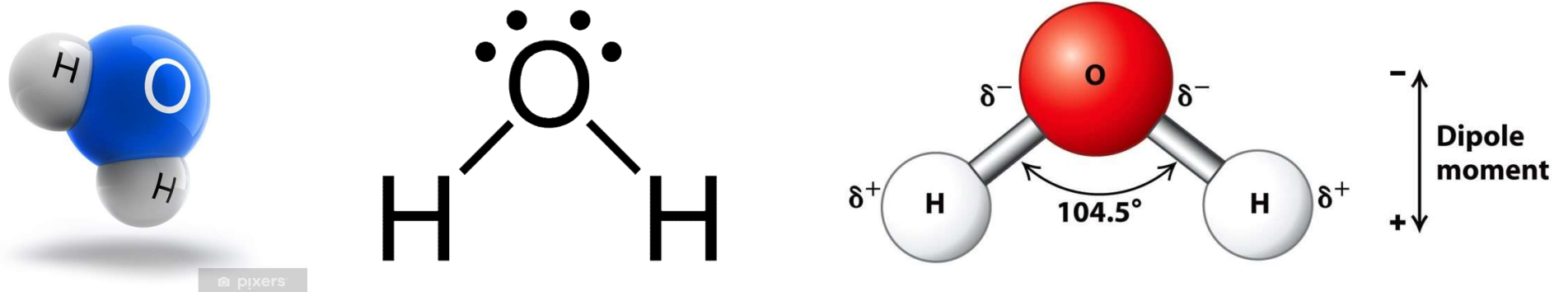
- Jeżeli mamy do czynienia z ułamkiem którego wartość jest stała. To zmiana któregokolwiek składnika tego ułamka spowoduje że pozostałe składniki się „dostosują” aby zachować stałą wartość ułamka.
- Np. jeżeli zwiększymy stężenie $[HR]$ to wartości $[R^-]$ oraz $[H^+]$ odpowiednio wzrosną aby wartość K_a pozostała bez zmian.



gdzie: K_a – stała dysocjacji słabego kwasu
 $[H^+]$, $[R^-]$, $[HR]$ – równowagowe stężenia molowe

Woda jako rozpuszczalnik

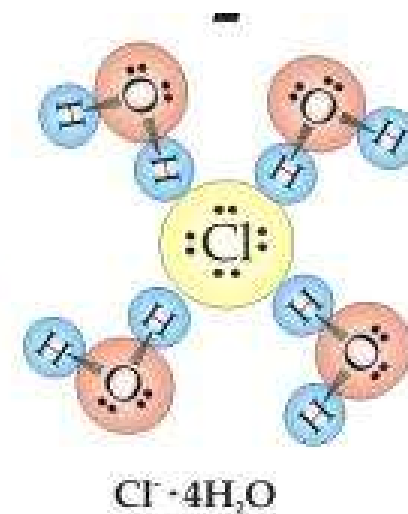
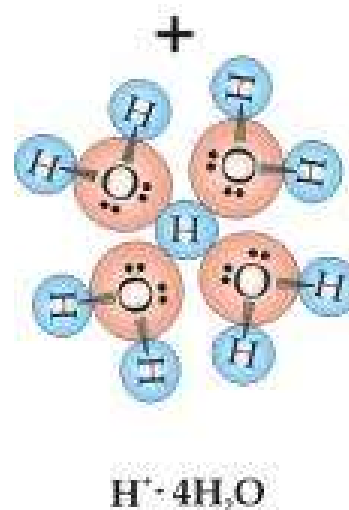
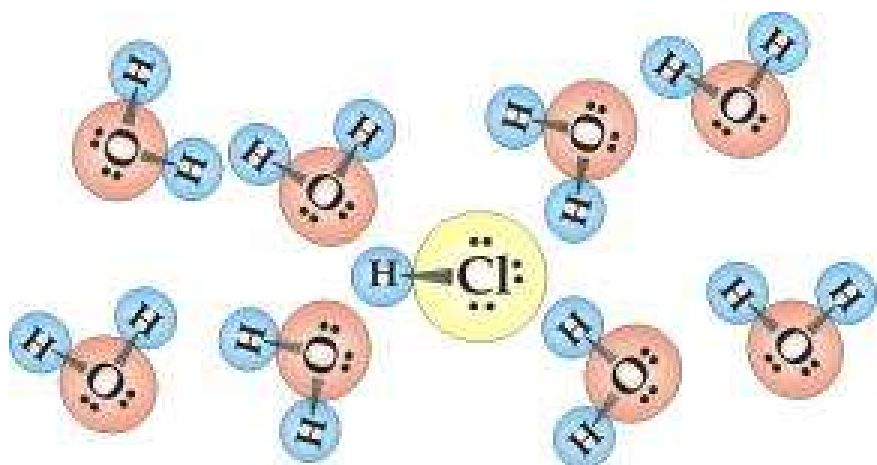
- Budowa cząsteczki wody ma kluczowe znaczenie dla istnienia życia na ziemi oraz dla większości zachodzących procesów biochemicznych.



- Elektroujemność atomu tlenu jest większa niż wodorów stąd wspólne pary elektronowe są przesunięte w stronę tlenu, dając efekt polarności.

Biegunowość wody i jej właściwości

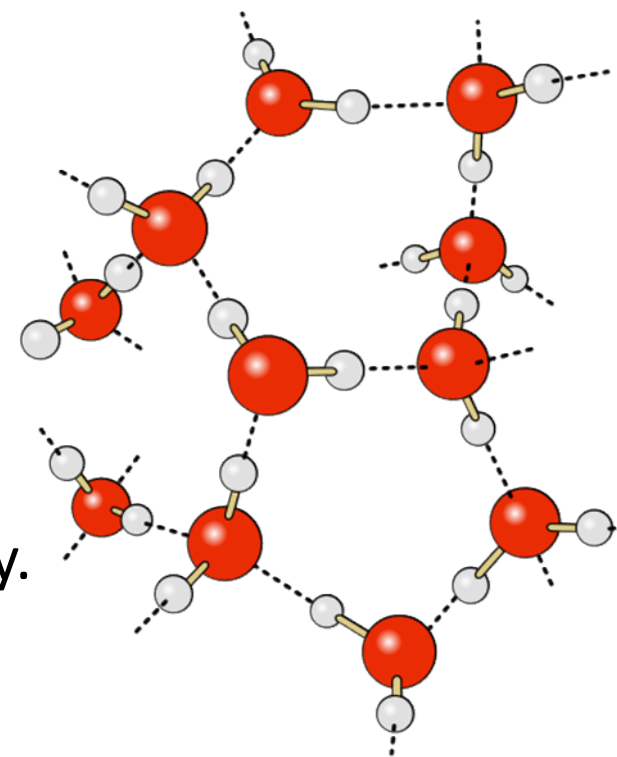
- Cząsteczki wody w roztworze organizują się wokół drobin które rozpuszczają. W taki sposób że ujemny biegun cząsteczki wody zwraca się ku jonom dodatnim, natomiast dodatni biegun cząsteczek wody zwraca się ku jonom ujemnym.



Lód jako forma krystaliczna wody

- Obniżenie temperatury roztworu powoduje wzrost zorganizowania cząsteczek wody w formę krystaliczną.
- Kryształy cechują się swoją charakterystyczną budową tzw. Siatką krystaliczną czyli układem przestrzennym.

Objętość formy krystalicznej jest większa niż cieczi – dlatego lód unosi się na powierzchni wody.



Woda wolna i woda związana

- Ogólna ilość wody jaka jest w winie nie jest w całości dostępna dla drobnoustrojów.
- Każda cząsteczka substancji rozpuszczonej w roztworze wodnym „angażuje” jakąś ilość cząsteczek wody aby ją otoczyły. Cząsteczki te nie są ze sobą związane chemicznie jednak oddziaływania międzycząsteczkowe występujące między nimi powodują że woda ta nie może zostać wykorzystana przez drobnoustroje ani przez enzymy do realizacji ich procesów biochemicznych.

Aktywność wody jako parametr opisujący bezpieczeństwo mikrobiologiczne żywności

- Aktywność wody opisuje ilość wody „biologicznie dostępnej” jest to ułamek definiowany jako:

- $A_w = \frac{n_{H_2O}}{\sum n_i}$ gdzie:

- n – ilość moli wody
- $\sum n_i$ - suma ilości moli wszystkich składników mieszaniny.

Wartości graniczne aktywności wody dla wzrostu drobnoustrojów

-

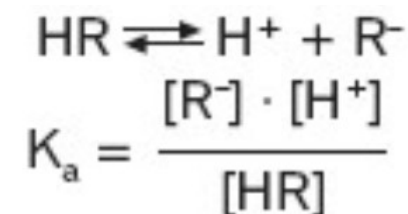
$a_w = 0.91 \dots 0.95$	= większość bakterii
$a_w = 0.88$	= większość drożdży
$a_w = 0.80$	= większość pleśni
$a_w = 0.75$	= bakteria słonolubne
$a_w = 0.70$	= drożdże
$a_w = 0.65$	= pleśnie kserofityczne

Stała dysocjacji kwasu „K_a”

- Stała stężeniowa reakcji dysocjacji jest wielkością fizyczną charakterystyczną dla danego kwasu.

Jest to ułamek który opisuje proporcję pomiędzy ilością niezdisocjowanych cząstek kwasu a ilością cząstek zdisocjowanych.

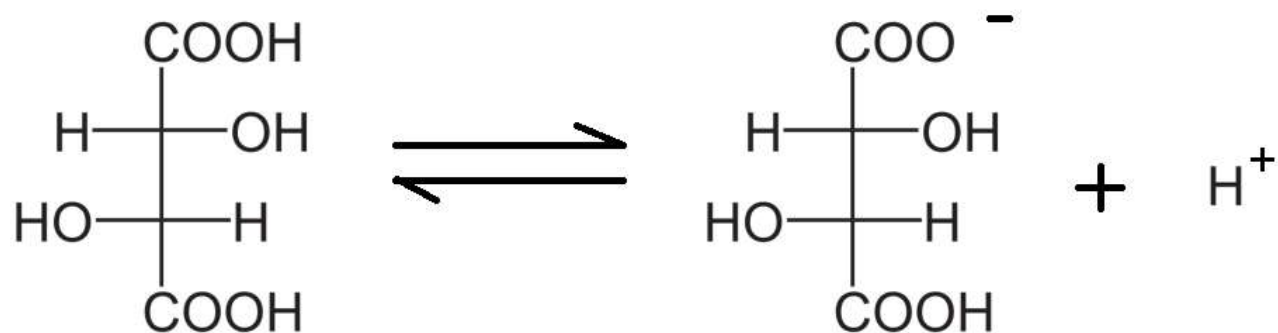
- K_a dla prostego kwasu HR przyjmuje postać.



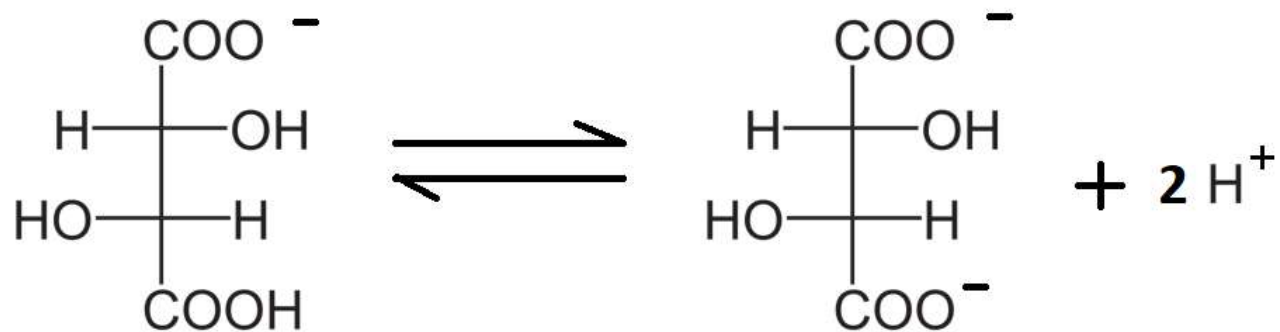
gdzie: K_a – stała dysocjacji słabego kwasu
[H⁺], [R⁻], [HR] – równowagowe stężenia molowe

Kwas Winowy (Tartaric acid) i jego dysocjacja

Pierwszy stopień



Drugi stopień



Dysocjacja kwasu winowego zapis uproszczony

- $\text{H}_2\text{T} \rightarrow \text{H}^+ + \text{T}^-$
- Stała dysocjacji $K_{a_1} = 6,8 \cdot 10^{-4}$

- $\text{HT}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{T}^-$
- Stała dysocjacji $K_{a_2} = 1,2 \cdot 10^{-5}$

Wodorowinian potasu

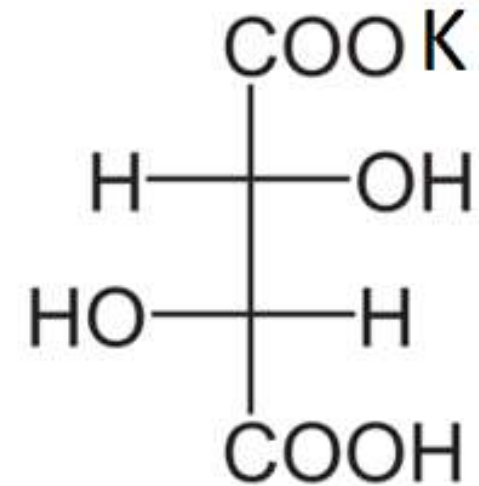
Sól potasowa kwasu winowego, słabo rozpuszczalne krystaliczne ciało stałe.

Kryształy wodorowinianu potasu mają kształt rombów, są bezbarwne, mogą przyjąć barwę roztworu z którego wykrystalizowały.

Wodorowinian potasu dobrze rozpuszcza się w kwaśnych roztworach (moszcz gronowy) jednak zdecydowanie słabo rozpuszcza się w mieszaninach wodno-alkoholowych.

Iloczyn rozpuszczalności wodorowinianu potasu wynosi:

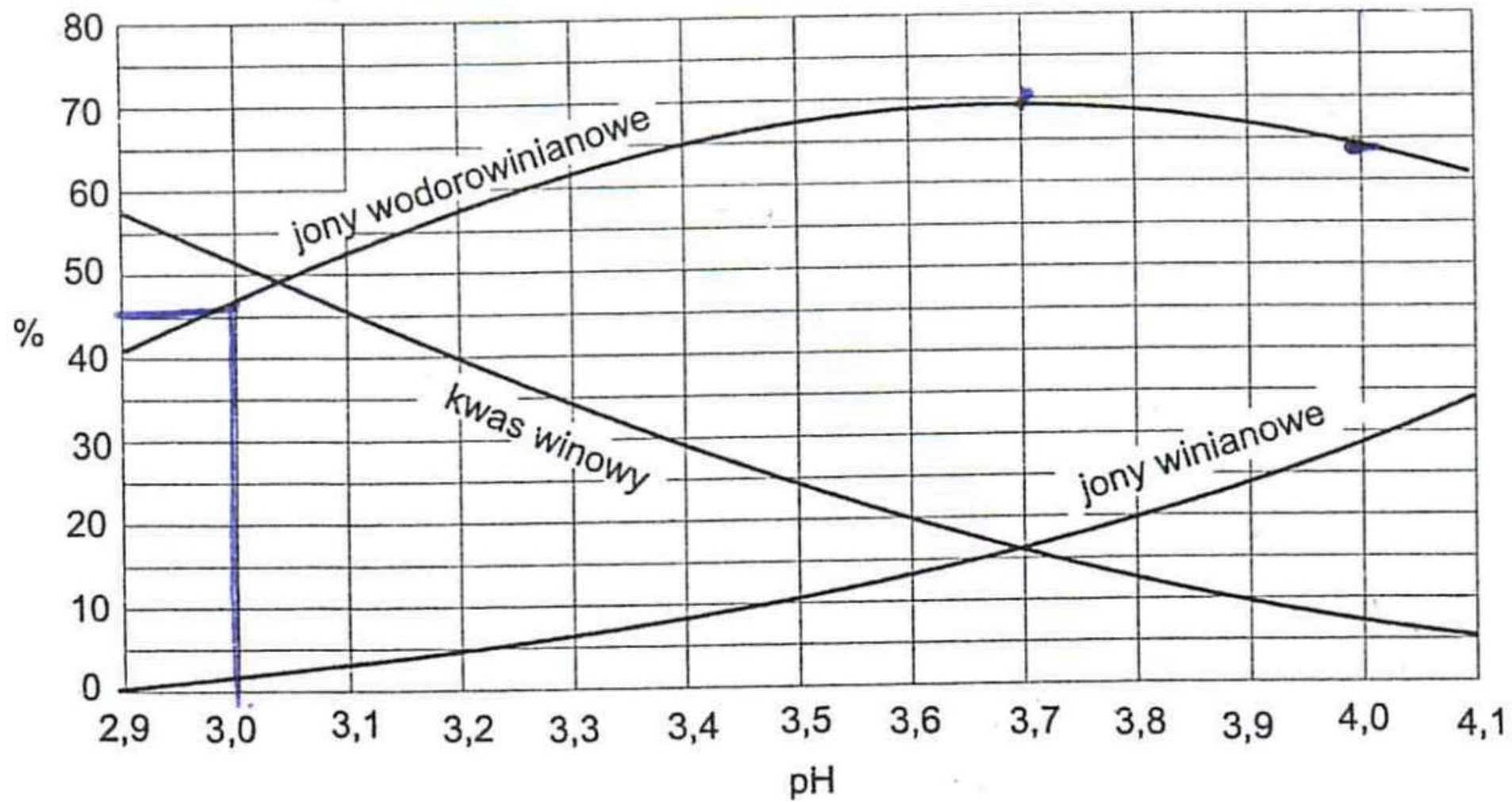
$$I_r = 9,0 \times 10^{-4}$$



Iloczyn rozpuszczalności

- Iloczyn rozpuszczalności jest wielkością fizyczną charakterystyczną dla trudno rozpuszczalnych kwasów, wodorotlenków oraz soli. Jest to iloczyn równowagowych stężeń molowych w nasyconym roztworze trudno rozpuszczalnej substancji.
- Po przekształceniach oraz odpowiednich wyprowadzeniach dla soli jaką jest wodorowinian potasowy I_s (iloczyn stężeń) można obliczyć ze wzoru:
- $I_s = [K^+] \cdot [H_2T] \cdot [f]$ gdzie:
- $[K^+]$ – stężenie molowe jonów potasu
- $[HT^-]$ – stężenie molowe kwasu winowego (Tartaric Acid – stąd literka T, natomiast H od 2 atomów wodoru)
- $[f]$ – współczynnik odczytany z wykresu zależny od pH roztworu

Zawartość składników kwasu winowego w zależności od pH w temp. 25°C



Kryterium rozpuszczalności

- Osad jest rozpuszczalny wtedy kiedy Iloczyn stężeń (I_s) jest mniejszy od iloczynu rozpuszczalności (I_r):
 - $I_s < I_r$
- Jeżeli w roztworze $I_s = I_r$ jest to układ w stanie równowagi.
- Jeżeli $I_s > I_r$ to jest to układ przesycony i najmniejsze zaburzenie równowagi może spowodować krystalizację.

Studium przypadku

- Należy oznaczyć w winie zawartość kwasu winowego, stężenie potasu oraz pH.
- Dla przykładu:
 - [K⁺] – 1200mg/dm³
 - [H₂T] – 8g/dm³
 - pH – 3,4

Krok 1. Obliczenie stężeń molowych

- Dla potasu:

$$\bullet C_m = \frac{\text{zawartość potasu w g/dm}^3}{\text{masa molowa potasu}} = \frac{1,2 \text{ g/dm}^3}{40 \text{ g/mol}} = \frac{1,2 \text{ g/dm}^3}{40 \text{ g/mol}} = 0,03 \text{ mol/dm}^3$$

Krok 2 – obliczenie stężenia molowego kw. winowego

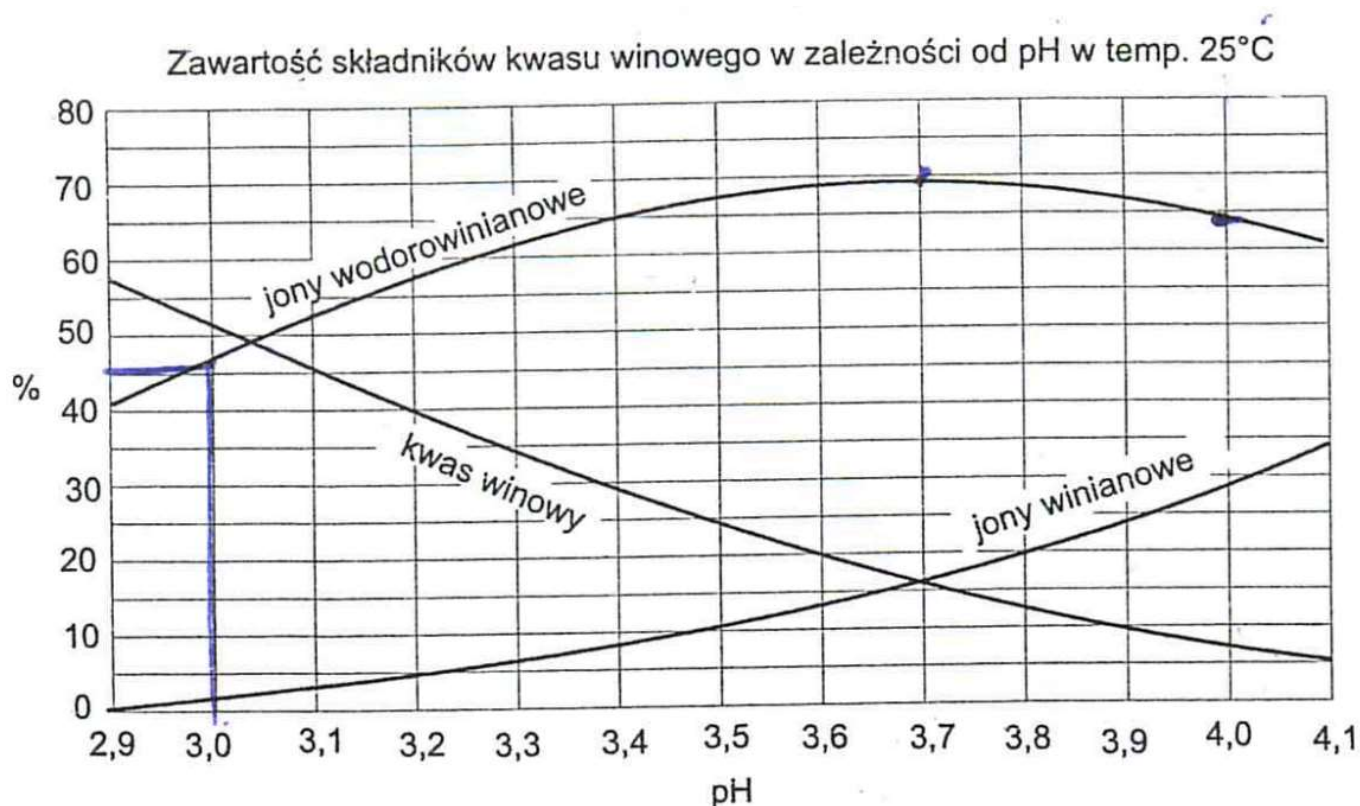
- $$C_m = \frac{\text{Stężenie kwasu winowego w g/dm}^3}{\text{masa molowa kwasu winowego}} = \frac{8 \text{ g/dm}^3}{150 \text{ g/mol}} = 0,0533 \text{ mol/dm}^3$$

Krok 3. odczytanie współczynnika F z wykresu

Jak widać dla wina o pH 3,4
Współczynnik [f] wynosi 65%

Zapisujemy go do obliczeń w
ułamku dziesiętnym czyli:

0,65



Krok 4. Obliczenie iloczynu stężeń

- $I_s = [K^+] \cdot [H_2T] \cdot [f]$

- $I_s = 0,03 \cdot 0,0533 \cdot 0,65 = 1,03935 \times 10^{-3}$

Krok 5. Porównanie iloczynu stężeń z wartością iloczynu rozpuszczalności

- $I_r = 9 \times 10^{-4}$
- $I_s = 1,03935 \times 10^{-3}$
- $I_s > I_r$
- Wniosek: roztwór nie jest stabilny – łatwo wytrącić go z równowagi.

Metody stabilizacji

- $I_s = [K^+] \cdot [H_2T] \cdot [f]$
- Wpłygnięcie na stan któregokolwiek z 3 wyżej wymienionych składników równania będzie dawało efekt zmiany I_s .
- Współczynnik $[f]$ maleje nam wraz ze spadkiem pH, zakwaszenie wina (obniżenie pH) w przypadkach gdzie różnica pomiędzy I_s a I_r jest niewielka spowoduje stabilizację wina.

Metody stabilizacji

- Temperatura jest istotna ze względu że iloczyn rozpuszczalności jest uzależniony od temperatury (wyższa T tym wyższy I_r).
- Najprostszą metodą jest obniżenie temperatury, uzyskany wtedy efekt:
 - $I_s \gg I_r$
- Powoduje intensywną krystalizację. Można ją indukować zarodkami krystalizacji.

Metody stabilizacji – krystalizacja w niskiej temperaturze

- Wspomniany wodorowinian potasu ma budowę krystaliczną, ale w roztworze przesyconym należy krystalizację zaindukować.
- (ultradźwięki, wstrząs, zarodki krystalizacji – bentonit lub zarodki krystalicznego wodorowinianu potasu).
- Po wrzuceniu do roztworu zarodka krystalizacji na jego strukturę narastają kolejne warstwy kryształu. Proces wzrostu kryształu trwa ok. 3 tygodni.

Metody stabilizacji – krystalizacja w niskiej temperaturze

- W efekcie krystalizacji z roztworu wydzielili się część jonów winianowych (obniżenie kwasowości ogólnej).
- Zmniejszy się ilość jonów HT^- oraz wydzielonych wraz z nimi jonów potasu co spowoduje zmniejszenie wartości I_s i da szansę na uzyskanie porządanego stanu: $I_s = I_r$ lub $I_s < I_r$
- Zmniejszenie kwasowości ogólnej będzie skutkowało wzrostem pH i wiążącym się z nim zmianom organoleptycznym.

Metody stabilizacji – krystalizacja w niskiej temperaturze 0 - -5°C

- Efekt zabiegu termicznego jest uzależniony od wielu czynników min, od zawartości innych kwasów, alkoholu oraz polifenoli.
- Te ostatnie mają charakter stabilizujący KHT (wodorowinian potasu).
- Stąd w winach o wysokiej taninie KHT może być stabilny w roztworze pomimo stabilizacji niskotemperaturowej (głównie wina czerwone). W tym przypadku pomimo zabiegu termicznego nadal może być sytuacja $I_s > I_r$ jednocześnie wino może pozostawać stabilne do czasu utlenienia lub polikondensacji tanin.

Pomiar przewodnictwa elektrycznego jako metoda szybkiej kontroli

- Aby roztwór przewodził prąd elektryczny muszą być w nim rozpuszczone jony dodatnie oraz ujemne (czysta chemicznie woda nie przewodzi prądu).
- Pomiar przewodnictwa elektrycznego jest prosty i szybki a przewodnictwo jest wprost proporcjonalne do ilości rozpuszczonych w roztworze jonów.
- Wraz ze zmniejszaniem się stężenia jonów winianowych (w wyniku krystalizacji) maleć będzie przewodnictwo elektryczne roztworu.



Konduktometr przenośny

Metody stabilizacji – Jony Wapnia

- Dodatek wapnia w postaci węglanu ma działanie odkwaszające, przy jednoczesnym promowaniu tworzenia winianu wapnia.
- Winian wapnia jest bardzo trudno rozpuszczalny w zależności od formy izomerycznej:
 - DL- winian – 30mg/L
 - L- winian- 300mg/L
- Naturalny kierunek przemian jest taki: Winian L → Winian DL
- Co powoduje że w okresie kilku – kilkunastu miesięcy następuje krystalizacja.

Metody stabilizacji – Jony Wapnia

- Wapń może być stosowany w białych winach które nie są przeznaczone do przechowywania w okresie dłuższym niż 2 lata.
- Wina czerwone bogate w taninę są bardziej tolerancyjne i zachowują stabilność.
- Dodatek 100 – 500mg/L kwasu winowego DL, przyspiesza krystalizację winianu wapnia.

Metody stabilizacji – kwas metawinowy

- W przypadku win o wątpliwej stabilności możliwy jest dodatek kwasu metawinowego 100 – 150mg/L
- Kwas ten niegdyś pozyskiwało się poprzez ogrzewanie kwasu winowego do temperatury 170°C, studzenie oraz mielenie produktu. Dozowanie do wina w formie stężonego roztworu wodnego lub w niewielkiej porcji wina.
- Obecnie można go zakupić w sklepach winiarskich jako środek stabilizujący wino.
- Kwas metawinowy ulega w roztworze rozkładowi na kwas winowy. Czas rozpadu uzależniony jest od temperatury przechowywania wina.

