

“碘 - 淀粉溶液”颜色变化的探析

江苏省徐州市铜山中学 221000 杨芙蓉

一、碘 - 淀粉溶液的显色机理

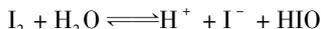
碘 - 淀粉溶液(实际上是淀粉胶体)的显色机理有两种说法:一是“吸附”说,即淀粉对碘的吸附,使碘吸收可见光波长向短的波长方向移动,致使棕色碘变为蓝色。二是“包含”说,即碘分子嵌入由 α -葡萄糖缩合而成的螺旋状长长的螺旋体中,碘处于轴心部位,碘包含其中,该生成物称为碘包合物。碘包合物因淀粉链的聚合度不同而呈现不同颜色,直链淀粉的碘包合物为蓝色,支链淀粉的碘包合物的颜色随聚合度减小而逐渐变浅,出现“蓝色 \rightarrow 紫色 \rightarrow 红色 \rightarrow 淡红 \rightarrow 无色”的颜色变化趋势(见表 1)。

表 1 淀粉聚合度和生成碘包合物的颜色

葡萄糖单元 的聚合度	3.8	7.4	12.9	18.3	20.2	29.3	34.7
包合物的颜色	无色	淡红	红	棕红	紫色	蓝紫色	蓝色

二、影响碘 - 淀粉溶液颜色变化的因素

不论是“吸附”说还是“包含”说,碘 - 淀粉溶液中均存在两种平衡:一是碘与水反应的化学平衡:



二是碘与淀粉的“吸附”平衡或“包含”平衡。因此,改变影响平衡的某些外界条件,其溶液的颜色将发生变化。

▶ 简析 解答此问题的时候,可以建立以水的电离方程式、水的离子积常数以及某些物质水溶液的有关特性为类比模型,再通过分析推理引出结论。由题意并联系所学的化学知识,可以搜索出以下的类比信息:

(1) 纯 H_2SO_4 或者纯 HNO_3 的自身电离类似于 H_2O 的自身电离,即为



(2) $K(H_2SO_4)$ 和 $K(HNO_3)$ 类似于水的离子积常数足 K_w 。并且在同温条件下,若某种纯物质的电离程度大,导电性强,对应此物质的离子积常数也就将会越大。

(3) 纯 H_2SO_4 的电离能力比纯 HNO_3 和水的

色将发生变化。对此分析可由实验得到证明:向 30 mL 悬浊少量淀粉的溶液中滴加 5 滴 ~ 8 滴橙红色饱和碘水(加 KI 使 I_2 溶解量增大的碘水),振荡,液体呈蓝色。然后取该液体分别做以下探究实验。

1. 温度

取上述配制的碘 - 淀粉溶液 1 mL ~ 2 mL 于试管中,然后置于酒精灯上加热,一段时间后,溶液由蓝色逐渐变为无色,用温度计测该无色液体的温度,其值约为 $60^\circ C$ 。值得注意的是,这种褪色是不可逆的,即褪色的溶液冷却至室温时仍为无色。碘 - 淀粉溶液的蓝色褪去的原因可从以下两方面进行分析:(1) 升高温度,增大了碘、淀粉分子的动能,使吸附作用减弱,甚至消失;(2) 生成的 HI 在加热时催化了淀粉的水解,使淀粉聚合度减小,直至其最终水解为葡萄糖。

2. 酸碱度

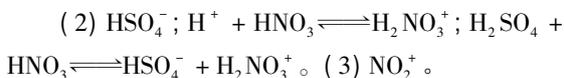
取上述配制的碘 - 淀粉溶液各 2 mL 于 4 支试管中,分别标号 1、2、3、4,向试管 1 中滴加体积比为 1:4 的硫酸溶液 2 滴 ~ 4 滴,观察到碘 - 淀粉溶液蓝色加深。这与碘和水反应的化学平衡有关,即加入强酸时,溶液中 $c(H^+)$ 增大,碘和水反应

电离能力都强。如果把水当成一种弱酸(因为能电离出 H^+) ,那么,纯 H_2SO_4 和纯 HNO_3 的混合液就类似于水和某种电离能力比水强的物质(如 HF 或者 HAc 或者 H_2S) 的混合液。其中的水相当于 HNO_3 ,而 HF(或者 HAc 或 H_2S) 相当于 H_2SO_4 。则由



可类推 H_2SO_4 和 HNO_3 之间存在的平衡式。

参考答案:

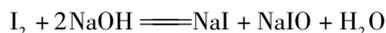


(收稿日期:2018 - 09 - 10)

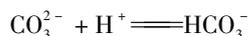
的化学平衡向生成 I₂ 的方向移动,使生成碘的包合物的量增多,从而导致溶液的蓝色加深。向试管 2 中滴加浓硝酸 2 滴~4 滴,振荡,碘-淀粉溶液的蓝色消失。这与硝酸的强氧化性有关,即硝酸将碘氧化为碘酸:



碘不复存在。向试管 3 中滴加 10% 的 NaOH 溶液 2 滴~4 滴,振荡,碘-淀粉溶液的蓝色褪去,其主要原因是碘与碱发生歧化反应而消耗了碘:



向试管 4 中滴加饱和 Na₂CO₃ 溶液 2 滴~4 滴,振荡,碘-淀粉溶液的蓝色也褪去了,这与 CO₃²⁻ 具有较强的结合 H⁺ (质子) 的能力有关,即



致使碘与水反应的化学平衡向右移动,直至碘被完全消耗。由此说明,淀粉-碘包合物或淀粉吸附碘的吸附物在酸性溶液中能暂时存在(较长时间时,酸催化淀粉水解而褪色),在强氧化性酸及碱性溶液中则不能存在,吸附平衡或包含平衡被破坏,碘最终被反应掉,致使其溶液蓝色褪去。

3. 有机溶剂

取上述配制的碘-淀粉溶液各 2 mL 于 4 支试管中,分别标号为 1、2、3、4,向其中分别滴加 1 mL 的 CCl₄、苯、裂化汽油和乙醇,分别振荡,静

置。观察到试管 1 中上层(水层)溶液蓝色褪为无色,下层(CCl₄油层)溶液微显紫红色(萃取出少量的碘),油层与水层界面上悬浮着少量蓝色淀粉小颗粒。试管 2 中上层(苯层)液体呈微弱橙色(萃取出少量的碘),下层液体(水层)蓝色褪去变为无色,静置,沉积在试管底部的少量淀粉呈无色。上述碘-淀粉溶液颜色变化原因是:碘在有机溶剂(CCl₄、苯)中溶解度比在水中大得多,水中少量碘在振荡时进入有机溶剂中,使碘与淀粉的吸附平衡或包含平衡被破坏,碘最终大部分或全部进入有机溶剂中。试管 3 与试管 2 现象几乎相同,虽然碘与裂化汽油中的不饱和烃发生了加成反应,但由于碘的量少,生成的碘代烷又溶于汽油中,其混合物的密度仍比水小,故油层仍在上层,水层在下。试管 4 中溶液在振荡、静置后无明显现象,这是因为乙醇与水互溶,对碘与淀粉的吸附平衡或包含平衡以及碘与水的化学平衡影响均不大。

4. 某些漂白剂

分别取上述配制的碘-淀粉溶液各约 2 mL 于 5 支试管中,依次标号为 1、2、3、4、5,分别通入 Cl₂、SO₂,滴加 Na₂SO₃ 溶液、H₂O₂ 溶液(用稀硫酸酸化)、福尔马林等漂白剂,振荡,静置,所观察到的现象及发生的化学反应列于表 2。

表 2 向碘-淀粉溶液中加入漂白剂所产生现象及发生反应的对比表

通(加)入物质	通入气体或加入溶液(振荡、静置)观察到的现象	发生了的化学反应
Cl ₂	碘-淀粉液的蓝色逐渐褪去,最后 Cl ₂ 溶于水,溶液呈黄绿色。	$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 2HIO_3 + 10HCl$
SO ₂	碘-淀粉液的蓝色逐渐褪去,变为无色。	$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HI + H_2SO_4$
Na ₂ SO ₃ 溶液	振荡碘-淀粉溶液时,蓝色迅速褪去,变为无色。	$I_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HI + Na_2SO_4$
H ₂ O ₂ (H ₂ SO ₄)	振荡碘-淀粉溶液时,蓝色缓慢褪去,变为无色。	$I_2 + 5H_2O_2 \xrightarrow{H^+} 2HIO_3 + 4H_2O$
HCHO (甲醛)	振荡碘-淀粉溶液时,蓝色缓慢褪去,变为无色(由于 I ₂ 量少,看不到产生的 CO ₂ 气体逸出)。	$I_2 + H_2O + HCHO \rightleftharpoons HCOOH + 2HI$ 或 $2I_2 + H_2O + HCHO \rightleftharpoons CO_2 \uparrow + 4HI$

上述化学反应均导致碘与淀粉的吸附平衡或包含平衡向释放出 I₂ 的方向移动,直至 I₂ 全部转化为化合物,淀粉溶液最终变为无色。

三、实验结论

1. 升高温度、加入氧化性酸、加入强碱溶液、加入碳酸盐溶液、加入某些漂白剂等均能使碘-淀粉溶液的蓝色褪去;加入非氧化性的强酸,使碘

- 淀粉溶液的蓝色加深。

2. 加入不溶于水、且不与 I₂ 反应的有机溶剂,有机层呈现一定的颜色(碘与有机溶剂形成的溶液的颜色),水层呈无色;加入能与 I₂ 反应的有机溶剂,油层和水层均为无色;加入能溶于水的有机溶剂,溶液的蓝色不变。

(收稿日期:2018-09-10)