

- (1)溫度計的校正
- (2)簡易蒸餾及部份蒸餾
- (3)減壓蒸餾

### 一、實驗目的：

利用液體沸點之不同來達到分離的效果。

### 二、實驗方程式：

1、拉午耳定律 (Raoult's Law)： $P_R = P \times N_R$

2、道爾吞分壓定律 (Daluton's Law)：

$$N_R = P_R / (P_R + P_S) ; N_S = P_S / (P_R + P_S) ;$$

$$N_R / N_S = P_R / P_S = P_o \times N_R / P_o N_S$$

### 三、實驗原理：

#### 1、簡易蒸餾

蒸餾廣泛地應用於分離和純化液體有機化合物。它是根據混合物中各組成份的蒸汽壓不同而達到分離的目的。一個液體的蒸汽壓  $P$  是該液體表面的分子進入氣相的傾向大小的客觀量度。在一定的溫度下，該液體的蒸汽壓是一定的，並不受液體表面的總壓力--大氣壓  $P$  的影響。當液體的溫度不斷升高時，蒸汽壓也隨之增加，直至該**液體的蒸汽壓等於液體表面的大氣壓力**，這時就有大量氣泡從液體內部逸出，即液體沸騰。我們定義在**此時的溫度即為該液體的沸點**。

當一個液體混合物的沸點沸騰時，**液體上面的蒸汽組成與液體混合物的組成份不同**，蒸汽組成收集的是易揮發的組成，即低沸點的組成。假如把在沸騰時液體上面的蒸汽進行收集並冷卻成液體，這時冷卻收集到的液體的組成份與蒸汽的組成相同。隨著易揮發組成的蒸出，混合物的易揮發組份將變小，而使混合物的沸點稍有升高，這是

由於組成發生了變化。如果我們這時繼續加熱使混合物沸騰，並收集蒸出液，計量蒸出液的體積和記錄該蒸出液時的沸點，我們可以把這些數據轉換成沸點對蒸出液的曲線圖。

## 2、部份蒸餾

利用簡易蒸餾可以分離兩種或兩種以上沸點相差較大的液體混合物。然而面對沸點相差較小的或沸點接近的液體混合物的分離和純化則採取分餾的方法。

所謂的理想溶液指的是在溶液中相同分子間的相互作用和不同分子間的相互作用是一樣的。只有理想溶液才嚴格服從拉午耳定律 (Raoult's Law)，但許多有機溶液只是具有近似於理想溶液的性質。

①拉午耳定律 (Raoult's Law)：溶液中每一組份的蒸汽壓等於此純物質的蒸汽壓和它在溶液中的莫耳分率的乘積。

$$P_R = P \times N_R$$

②道爾吞分壓定律 (Daluton's Law)：

$$N_R = P_R / (P_R + P_S) ; N_S = P_S / (P_R + P_S) ;$$

$$N_R / N_S = P_R / P_S = P_0 \times N_R / P_0 N_S$$

分餾與簡易蒸餾最大的不同在於分餾在裝置上多了一分餾管。分餾管的種類很多，千變萬化。但其作用都是當蒸汽從蒸餾瓶沿分餾管上升時，有些就冷凝下來。一般管柱的下端比管柱的上端溫度高，沿管柱流下的冷凝液有些將重新蒸發，未冷凝的氣體與重新蒸發的氣體在管柱內一起上升，經過一連串冷凝、蒸發的過程，這些過程就相當於**反覆多次的簡易蒸餾**。在這些過程中，每一次產生的氣相都使易揮發的成份增多，沿管柱流下的冷凝液體和與之接觸的蒸氣相比之下含有更多的難揮發成份。這樣整個管柱內氣、液相之間建立了許多的氣液平衡，在管柱頂的蒸汽幾乎全是易揮發的成份，而在蒸餾瓶底部的液體則多為難揮發的液體成份。**分餾其實是在分餾管中不斷的進行一次又一次的簡易蒸餾，所以分餾對分離或純化的功效上是遠大於簡易**

蒸餾的！

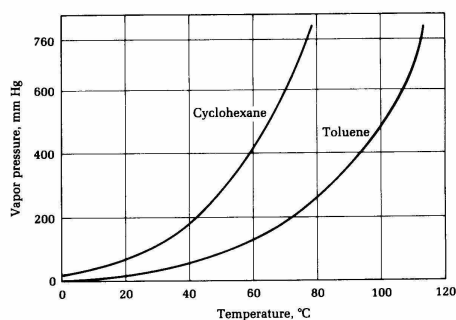


圖 1、液體沸點與蒸汽壓關係圖

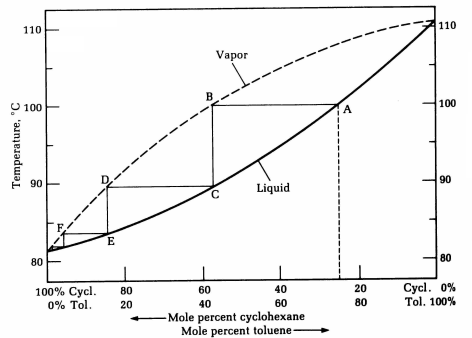
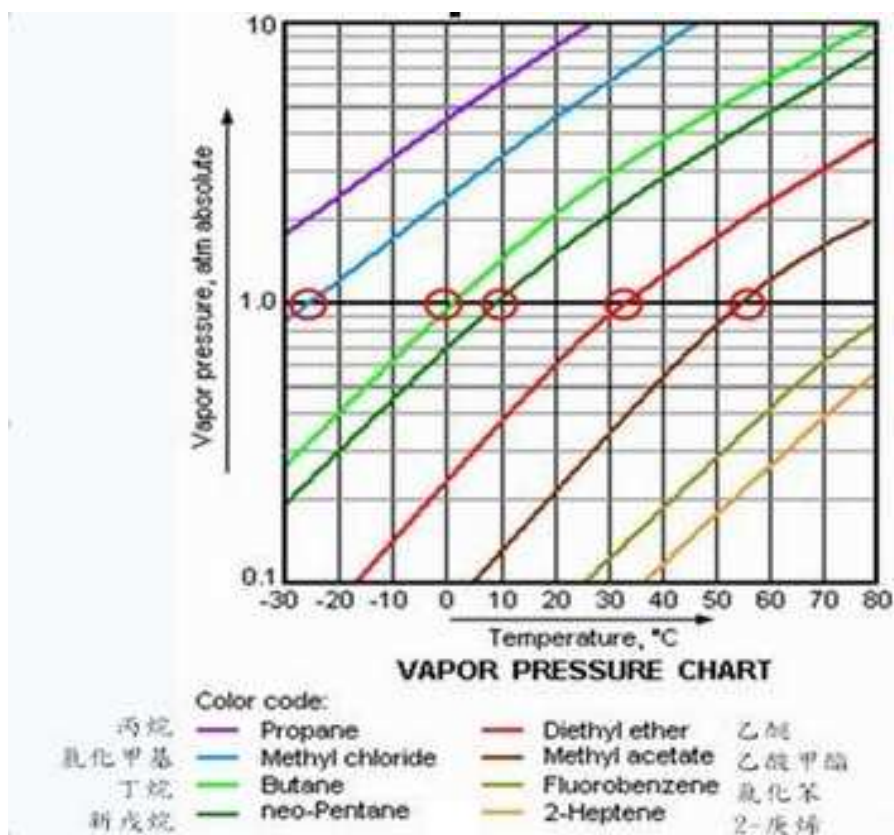


圖 2、部分蒸餾分離效果解析

3、減壓蒸餾 是分離可提純有機化合物的常用方法之一，它特別適用於那些在常壓蒸餾時未達沸點即已受熱分解，氧化或聚合的物質。液體的沸點是指它的蒸氣壓等於外界壓力時的溫度，因此液體的沸點是隨外界壓力的變化而變化的，如果借助於真空泵降低系統內壓力，就可以降低液體的沸點。



#### 4、共沸混合物 (Azotop)

在壓力一定時，純物質必定有一固定沸點。因此我們常利用化合物的沸點來鑑定其純淨與否。然而具有固定的沸點的物質不一定為純淨的化合物。這是由於含有兩個或兩個以上組成的某些化合物，可以形成共沸混合物的緣故。共沸混合物無法利用蒸餾的方法將其各成份分離，那是因為在**共沸混合物中，其液體平衡的蒸汽壓與液體本身的組成是相同的**。如下表：

物質 A	沸點°C	物質 B	沸點°C	共沸點°C
乙醇	78.5	水	100	78.2
乙醇	78.5	甲苯	110.5	76.7
苯	80.1	水	100	69.4

#### 5、分離效率：

- ①在分餾管內氣液相要廣泛緊密地進行接觸，以利熱量的交換和傳遞。
- ②分餾管自上而下保持一定的溫度梯度。
- ③分餾管的長度愈長愈好。
- ④混合液各組成份的沸點須有一定的差距。

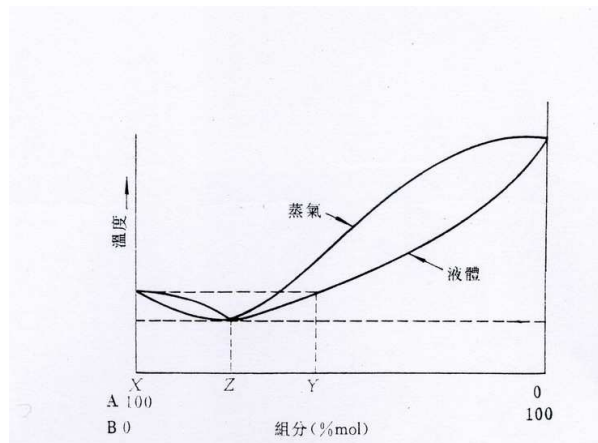
#### 6、非理想溶液的分餾：

理論上我們希望所有的溶液均屬於理想溶液，但還是有許多例子是非理想的。在這些溶液中不同分子相互之間的作用是不同的，以致發生對拉午耳定律的偏差。

##### ①正相偏差：

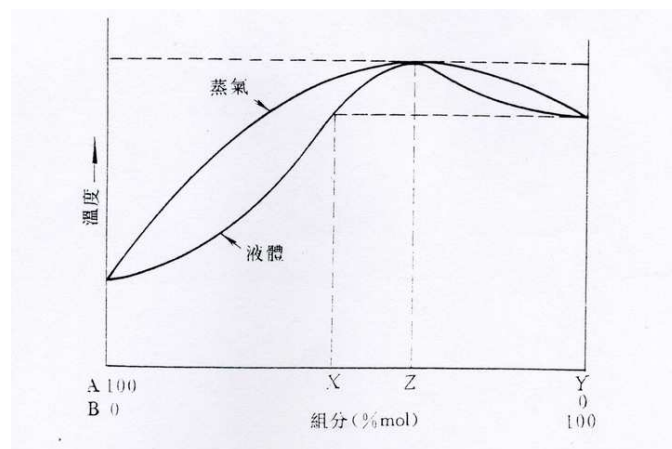
兩種或兩種以上的分子之間的引力要比同種分子間的引力弱，故其合併起來的蒸汽壓要比單一的易揮發的組成份的蒸汽壓大，進而形

成了最低共沸點混合物（如下圖）。



## ② 負相偏差：

兩種或兩種以上的分子之間的引力要比同種分子間的引力強，故其合併起來的蒸汽壓要比單一的易揮發的組成份的蒸汽壓小，進而形成了最高共沸點混合物（如下圖）。



## 四、實驗步驟：

### 1、溫度計的校正：

- ① 將溫度計放入冰水中，並紀錄溫度計的溫度。
- ② 將溫度計放入沸騰的熱水中，紀錄溫度計的溫度。
- ③ 與水的熔點及沸點作比較求出溫度計溫標校正公式（利用內插法）。

## 2、簡易蒸餾（環己烷與甲苯混合物）：

取一洗淨烘乾 50 毫升之圓底燒瓶，將 15 毫升的環己烷與 15 毫升的甲苯加入圓底燒瓶內，並加入 2 顆沸石（或磁石）

架設簡易蒸餾裝置（如下圖：卜型管、圓底燒瓶、溫度計、直線型冷凝管、水管及接收管）

↓

加熱開始蒸餾（火源大小控制為 1 秒鐘滴下 1 滴收集液）

↓

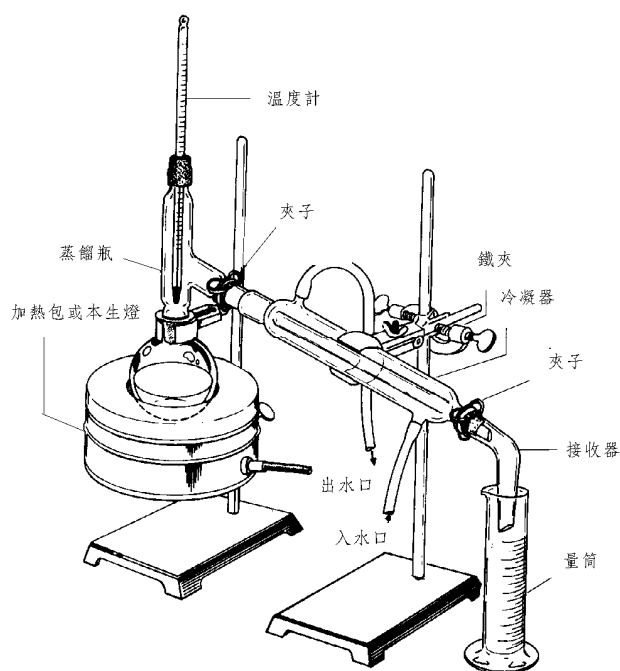
以收集 0.5 毫升冷凝液為單位，並紀錄該溫度

↓

收集約 25 毫升的冷凝液後關閉火源

↓（冷凝液不可倒掉，必須留到部分蒸餾實驗時使用）

畫出收集液體體積（每 0.5 毫升為單位）與溫度之關係圖



簡易蒸餾裝置圖

### 3、部分蒸餾（環己烷與甲苯混合物）：

取一洗淨烘乾 50 毫升之圓底燒瓶，將簡易蒸餾實驗中所收集的甲苯與環己烷混合液（約 25ml）加入圓底燒瓶內，並加入 2 顆沸石（或磁石）

↓

架設部分蒸餾裝置（如下圖：圓底燒瓶、球型冷凝管、卜型管、溫度計、直線型冷凝管、水管及接收管）

↓

加熱直至液體的蒸氣環到達球型冷凝管的上方

↓

持續加熱，控制讓冷凝液以每分鐘 0.5 毫升（約 6 秒鐘一滴）的速度滴下

↓

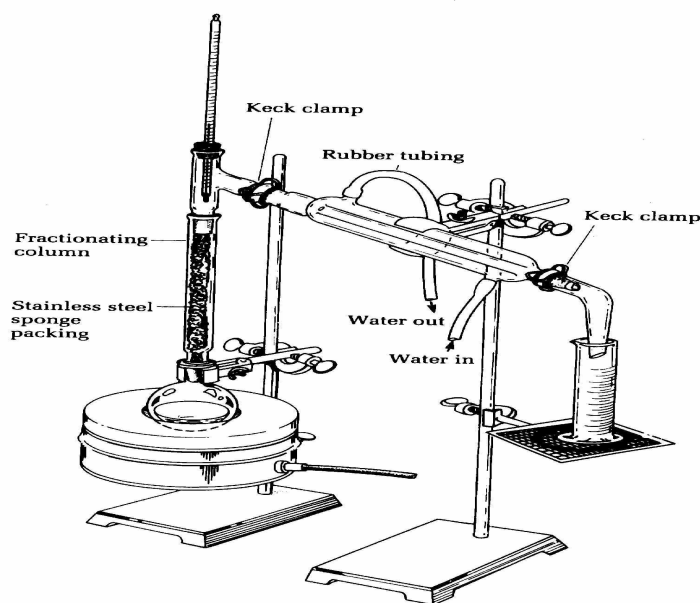
以收集 0.5 毫升冷凝液為單位，並紀錄該點之溫度

↓

當圓底燒瓶內剩下液體約 2 毫升時關閉火源停止加熱

↓

畫出收集液體體積（每 0.5 毫升為單位）與溫度之關係圖



部分蒸餾裝置

#### 4. 減壓蒸餾

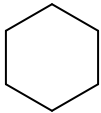


減壓蒸餾裝置圖

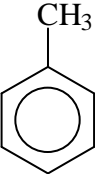
#### 五、實驗儀器：

加熱攪拌器、蒸餾裝置、分餾裝置、量筒及燒杯等。

#### 六、實驗藥品：

<p>Cyclohexane 環己烷 <math>C_6H_{12}</math></p> 	<p>分子量 84.16。為奈 (naphthene) 系烴的代表性化合物，於汽油中含有少量。可將苯 (benzene)、環己二烯 (cyclohexadiene)、環己烯 (cyclohexene) 等還原而成。為具有如苯臭味的液體。熔點 <math>6.5^{\circ}C</math>、沸點 <math>81^{\circ}C</math>、比重 0.78 (<math>20/4^{\circ}C</math>)。鍵角上無應變的椅型及船型，但由於未鍵結原子間的相互作用，兩型之間有 <math>5.6kcal/mol</math> 的自由能差，在室溫下幾乎全呈椅型。與礬土加熱至 <math>510^{\circ}C</math>，可生成甲戊烷及苯系烴，如在氯化鋁的存在下則異構化而成甲環戊烷。可作為奈綸 (nylon) 的原料及溶劑。在空氣中容許量為 300 ppm。</p>
---	--



<p>Toluene 甲苯 <math>C_6H_5CH_3</math></p> 	<p>分子量 92.13。存在於石油中或煤瘡中，經分餾精製而得。初期是將妥路香膠予以乾餾製取，因而命以此名。無色，可燃性，似苯的氣味液體，凝固點<math>-95^{\circ}C</math>，沸點 <math>110.8^{\circ}C</math>，比重 0.867 (<math>20^{\circ}C</math>)。不溶於水，可與乙醇、乙醚、丙酮等有機溶劑互溶。為苯的甲基取代物，因為有甲基推電子之故，易行苯環的親電子取代反應，產物中的 2,4,6-三硝基甲苯是著名的黃色炸藥 (TNT)。工業上常用來當合成的原料及溶劑。在空氣中容許量為 100 ppm。</p>
---	---

### 七、注意事項：

- 1、環己烷和甲苯均為易燃物，須小心注意。並且在實驗過程中須特別注意蒸餾裝置是否漏氣。
- 2、蒸餾瓶中液體的量不可超過 2/3，且不可讓瓶中的液體完全蒸發完畢。簡單蒸餾所收集之蒸餾液不可倒掉，必須倒回”圓底瓶”作部分蒸餾。
- 3、清洗蒸餾瓶、連接管和冷凝管中蒸餾氣體及液體所經過之內壁，必須用吹風機吹乾，不可殘留水滴，否則水滴會干擾實驗造成誤差。
- 4、蒸餾前記得添加二粒沸石（或磁石）。
- 5、冷凝水的流量為慢速流過水管即可；亦可 2 組串在一起，避免水的浪費。
- 6、廢液處理：
  - ①冷卻後圓底燒瓶內殘留液，必須倒入”不含鹵素有機廢液桶”。
  - ②再用 1 毫升丙酮沖洗圓底瓶，丙酮沖洗液必須倒入”洗滌液收集瓶”內。

③蒸餾出來之蒸餾液在實驗後倒入“環己烷—甲苯回收瓶”內，不可倒入廢液桶。

④所有有機溶液嚴禁倒入水槽，愛護大自然環境，人人有責。

#### 八、實驗問題：

- 1、何謂蒸氣壓？蒸氣壓與沸點有何關聯？
- 2、為何部分蒸餾的效果比簡易蒸餾效果好？
- 3、如何提高蒸餾分離的效果？
- 4、為何共沸混合物無法以蒸餾來完全分離？
- 5、在蒸餾的過程中，為何使冷水由冷凝管下端流入，再由上端流出，而不採用相反的流動方向？
- 6、減壓蒸餾的操作中，必須先抽真空後再加熱，原因何在？
- 7、減壓蒸餾完成後，應如何停止減壓蒸餾？為什麼？

#### 九、參考資料：

- 1、L. F. Fieser and K. Williamson , "Organic Experiment"
- 2、Loudon , "Organic Chemistry "
- 3、Solomons , "Fundamentals of Organic Chemistry"
- 4、Morrison and Boyd , "Organic Chemistry "
- 5、大學有機化學實驗，台灣大學化學系
- 6、有機化學實驗，廖德章、莊彥和
- 7、有機化學實驗，北京大學化學系有機化學教研室
- 8、有機化學反應機構 張仁宗 梁碧峯 東海大學化學系 2010

# 蒸餾 實驗報告

學系：            姓名：            學號：            組別：            日期：

## 數據及結果：

1、溫度計校正：

①該溫度計測量水的冰點： $T_{mp} = \text{_____}^{\circ}\text{C}$

②該溫度計測量水的沸點： $T_{bp} = \text{_____}^{\circ}\text{C}$

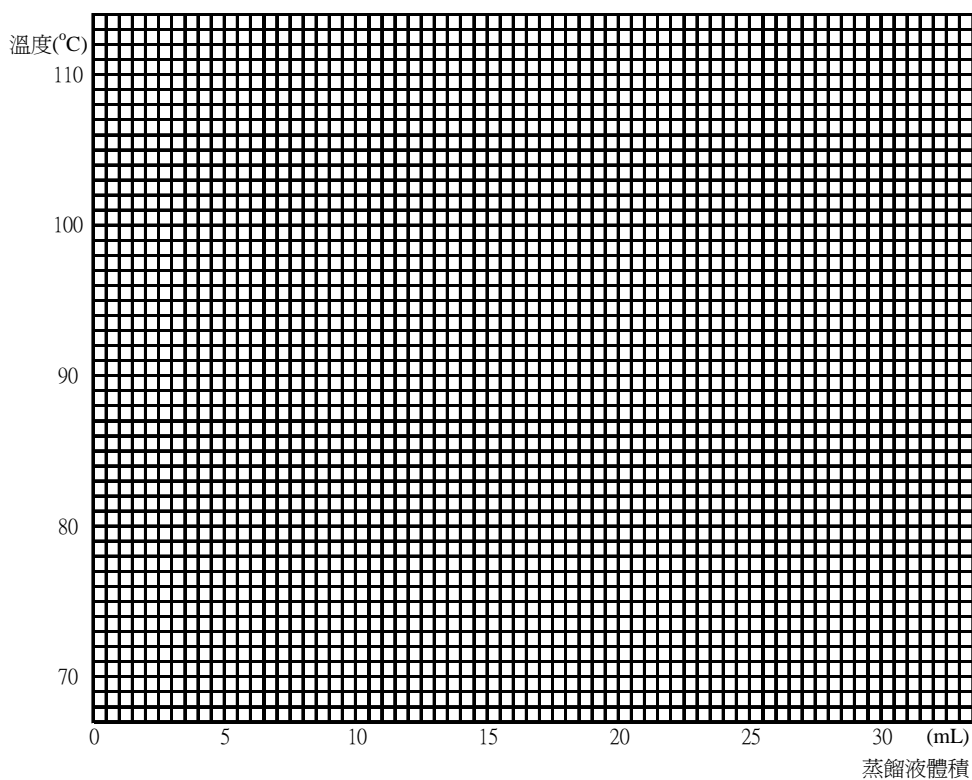
③該溫度計校正公式：

2、部分蒸餾：

①單位蒸餾液體積之溫度（校正後）記錄：

蒸餾液 體積(mL)	沸點 溫度(°C)	蒸餾液 體積(mL)	沸點 溫度(°C)	蒸餾液 體積(mL)	沸點 溫度(°C)	蒸餾液 體積(mL)	沸點 溫度(°C)	蒸餾液 體積(mL)	沸點 溫度(°C)
0.0		6.0		12.0		18.0		24.0	
0.5		6.5		12.5		18.5		24.5	
1.0		7.0		13.0		19.0		25.0	
1.5		7.5		13.5		19.5		25.5	
2.0		8.0		14.0		20.0		26.0	
2.5		8.5		14.5		20.5		26.5	
3.0		9.0		15.0		21.0		27.0	
3.5		9.5		15.5		21.5		27.5	
4.0		10.0		16.0		22.0		28.0	
4.5		10.5		16.5		22.5		28.5	
5.0		11.0		17.0		23.0		29.0	
5.5		11.5		17.5		23.5		30.0	

②部分蒸餾餾出液沸點與餾出液體積關係圖：



## 實驗步驟：

部分蒸餾（環己烷與甲苯混合物）：

取一洗淨烘乾 50 毫升之圓底燒瓶，將簡易蒸餾實驗中所收集的甲苯與環己烷混合液（約 25ml）加入圓底燒瓶內，並加入 2 顆沸石（或磁石）

↓

架設部分蒸餾裝置

↓

加熱直至液體的蒸氣環到達球型冷凝管的上方

↓

持續加熱，控制讓冷凝液以每分鐘 0.5 毫升（約 6 秒鐘一滴）的速度滴下

↓

以收集 0.5 毫升冷凝液為單位，並紀錄該點之溫度

↓

當圓底燒瓶內剩下液體約 2 毫升時關閉火源停止加熱

↓

畫出收集液體體積（每 0.5 毫升為單位）與溫度之關係圖