

實驗一 蒸餾與分餾

一、目的：

介紹有機化學上常用的一種分離 (separation) 及純化 (purification) 的方法。

二、原理：

(一) 蒸氣壓與沸點

蒸餾是將液體加熱使其揮發為蒸氣，再將蒸氣冷凝還原為液體；由於各種物質揮發的難易度不同，因此蒸餾混合液由液體變為蒸氣時，各液體的莫耳比例將有所增減，即易揮發的液體所佔比例會愈來愈高，而可分離、純化物質。

液體在各溫度下都有固定的蒸氣壓 (vapor pressure)，揮發性愈高者，蒸氣壓愈大；當液體的蒸氣壓與外界的大氣壓力相等時，液體即開始沸騰，此溫度稱為沸點 (boiling point)。在同一溫度下，蒸氣壓愈大，表示此液體沸點愈低，愈易蒸發。有氫鍵、極性的分子，沸點較高。而直鏈的有機分子比支鏈的有機分子具有更高的沸點。

至於混合物的沸點則會隨著組成物之性質變化，若物質中加入低揮發性的物質，則蒸氣壓下降，沸點會上升；若加入高揮發性的物質，則蒸氣壓上升，沸點下降。

(二) 理想溶液

許多純物質混合時，因分子之間的作用力極小，彼此的蒸氣壓互不影響，可用拉午耳定律 (Raoult's Law) 來計算混合物蒸氣壓。

拉午耳定律：在溶液中，溶液的蒸氣壓與該溶液中溶劑的莫耳分率成正比。以甲苯 (toluene) 和四氯化碳 (carbon tetrachloride) 混合為例，依據拉午耳定律可得甲苯的在此溫度下的分壓 P_{tol} 為：

$$P_{\text{tol}} = P_{\text{tol}}^{\circ} \times X_{\text{tol}}$$

P_{tol}° ：在此溫度下，甲苯的蒸氣壓。

X_{tol} ：在此混合液中甲苯的莫耳分率。

同理，四氯化碳在此溫度下的分壓 P_{ct} 為：

$$P_{ct} = P_{ct}^{\circ} \times X_{ct}$$

P_{ct}° ：在此溫度下，四氯化碳的蒸氣壓。

X_{ct} ：在此混合液中四氯化碳的莫耳分率。

液體的總壓即為所有分壓的總合，則

$$P_{total} = P_{tol} + P_{ct}$$

圖 1-1 表示，由甲苯及四氯化碳以不同比例之混合溶液，在 50°C 下之蒸氣壓。

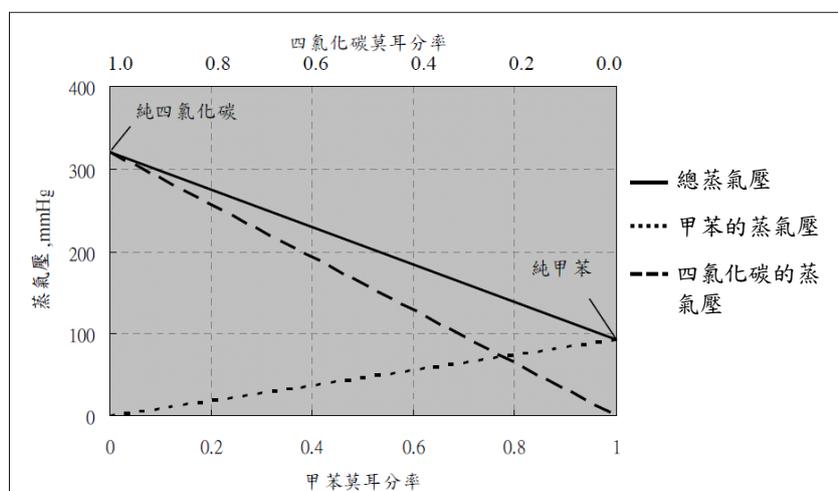


圖 1-1 理想溶液的蒸氣壓圖

圖 1-2 則表示，甲苯及四氯化碳以不同比例混合的混合物之沸點圖。以 60% 的甲苯及 40% 的四氯化碳混合溶液來說明。第一次蒸餾後，在 93°C 的蒸氣中 (A)，是由 41% 的甲苯及 59% 的四氯化碳組成，A 冷凝後所得到的 B 溶液其沸點為 87°C ，而在 87°C 的蒸氣中 (C)，甲苯只剩下 22% 而四氯化碳則增加為 78%。如此在不斷蒸發，取其蒸氣冷凝所得溶液的反覆動作中，甲苯的莫耳百分比會減少，而四氯化碳將愈趨近於 100%。

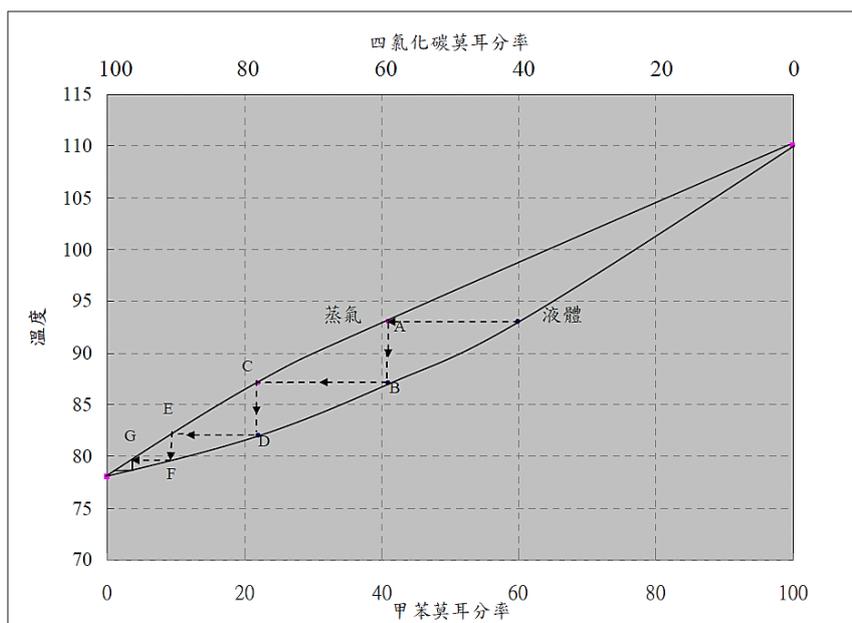


圖 1-2 理想溶液的沸點圖

(三) 簡單蒸餾與分餾

蒸餾可分為簡單蒸餾與分餾蒸餾，簡單蒸餾的裝置如圖 1-3，我們可藉由測量蒸氣的溫度及收集液的體積得知蒸餾情形；然而簡單蒸餾有時無法完全純化分離物質。分級蒸餾簡稱分餾，其裝置如圖 1-4，此方法是在蒸餾瓶和冷凝管之間加一分餾管，此管柱中填滿玻璃小球等可以冷卻液體的物質。當蒸氣遇到管柱中物質時先冷凝成水珠，之後再受熱成為蒸氣，如此在分餾管中通過一次，等於重複進行了多次的簡單蒸餾，使蒸氣中高揮發性物質的比例漸增，如此可以節省時間並提昇純度。

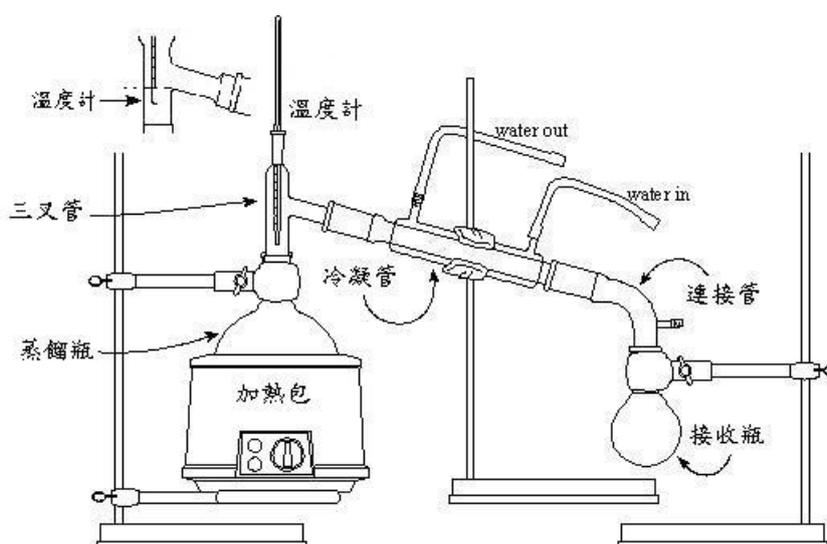


圖 1-3 簡單蒸餾裝置

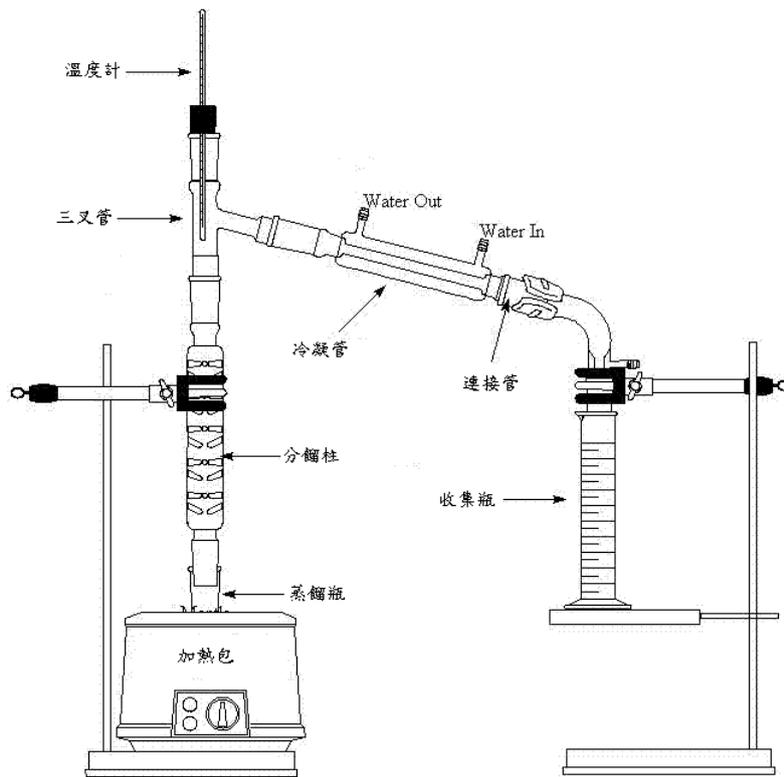


圖 1-4 分餾裝置

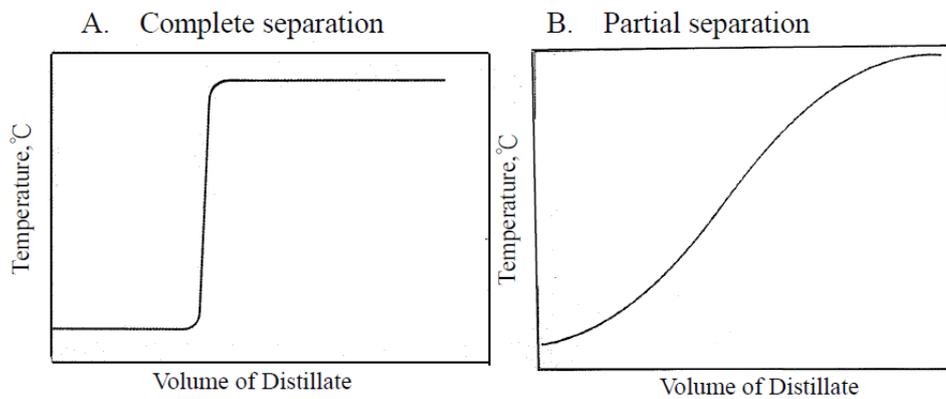


圖 1-5 分餾曲線圖

蒸餾效果的判斷：蒸餾效果好壞可由溫度與收集之分餾液體積作圖得知，如圖 1-5。圖 1-5A 表示溫度明顯的直線上升說明欲分餾的兩物質在不同溫度下分別蒸餾出，亦代表兩種組成之混合溶液完全分離，分離效果佳；而圖 1-5B 表示漸進平緩的曲線說明在同一溫度下有多種液體同時蒸餾出來，代表兩種組成之混合溶液只有部分被分離，分離效果不佳。

(四) 共沸點混合物 (Azeotropic mixtures)

共沸點混合物是指因為分子間強烈的吸引力而不遵守拉午耳定律，在中間某一組成時出現最大或最小蒸氣壓的混合物。此種混合物無法經分餾法純化，且其沸點固定 (fixed boiling point)，有兩種形式：

1. **正偏差**：混合物中相異分子間作用力過小，液態分子容易逃脫至氣態，造成混合液體的蒸氣壓升高，產生一較低沸點的共沸混合物。如 1-6 左圖為乙醇與水的沸點曲線圖，當溶液達 95.6% 的乙醇與 4.4% 的水組成時，液體與蒸氣的曲線會相遇，因此用分餾的方法無法將乙醇與水完全分離。
2. **負偏差**：混合物中相異分子間作用力過大，液態分子逃脫不容易，使混合液體的蒸氣壓降低，產生一較高沸點的共沸混合物。如 1-6 右圖為丙酮 (acetone) 與氯仿 (chloroform) 沸點曲線圖，當溶液由 80% 氯仿和 20% 丙酮 (重量百分比) 組成時，其共沸點混合物為 64.5°C，因此亦無法將丙酮與氯仿完全分離。

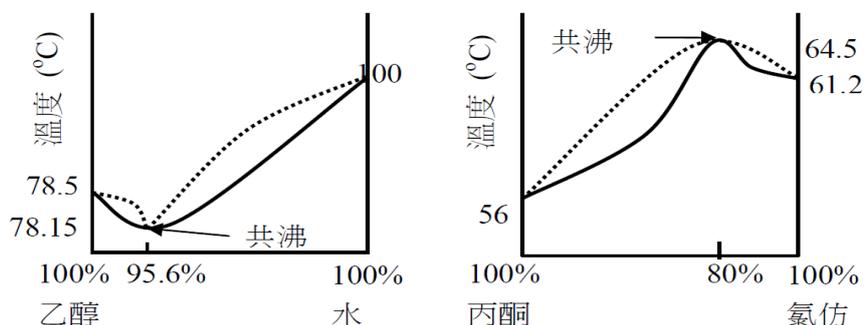


圖 1-6 共沸性溶液之沸點。實線表液體組成，虛線表氣體組成。

三、裝置介紹：

(一) 簡單蒸餾 (Simple Distillation)：

簡單蒸餾的裝置如圖 1-3：整個蒸餾裝置的各個接頭之間以磨砂口相連接，磨砂口的密合度高，使用方便。常壓蒸餾時，磨砂口不需要塗凡士林，但如果是進行減壓蒸餾，則需塗凡士林，以避免真空的洩露。

1. **蒸餾瓶**：其大小的選擇是蒸餾液的多寡而定，蒸餾液量不超過蒸餾瓶容量的 $\frac{2}{3}$ 為宜，以免沸騰時溢出流入冷凝管，亦不可少於 $\frac{1}{3}$ ，以免蒸餾瓶容積過大，瓶中充滿無法經由冷凝管冷凝餾出之蒸氣，而造成無餾出量的損失。
2. **三叉管**：用來銜接蒸餾瓶、溫度計及冷凝管的一種連接管。
3. **溫度計**：溫度計水銀球上端與三叉管的側管開口下緣齊，以正確測定沸點。當溫度計過高，測得的沸點會偏低；反之，位置過低，測得的溫度會偏高。
4. **熱源**：宜用電熱器。
5. **冷凝管**：冷凝管外部為一讓冷水通過之玻璃套管，冷水自套管底部流入，冷卻內部的蒸氣後，變成溫水由套管上方流出，如此蒸氣便可最有效率地被凝結成液體流出。
6. **彎形管**：可減少揮發或與空氣接觸之分解或惡臭物質外逸。連接管有一開口處，目的在於平衡蒸餾系統之內外壓力，絕不可將此開口端封住成為封閉系統，否則易導致爆炸事故。
7. **接收瓶**：宜用錐形瓶或圓底瓶，不可使用燒杯或廣口的器皿接收，如此會使液體蒸氣易揮發至周遭。本實驗使用量筒來收集蒸餾液，這並非正常的做法，而是針對本實驗的目的而設計，切勿將其視為常規！

(二) 分餾 (Fractional Distillation)：

分級蒸餾的裝置如圖 1-4：與簡單蒸餾裝置的差異在於蒸餾瓶上方多一個分餾管 (fractional column)。分餾管是一內部裝有一些玻璃珠、螺旋狀玻璃片或陶瓷片等填料的垂直管，當熱蒸氣上升而穿過填料時，部分蒸氣在該處冷凝成液體往下流回蒸餾瓶中，從瓶中又不斷有新的蒸氣上升，在經過填料空隙時與低溫冷凝液進行熱交換，使易揮發成份重新揮發，不易揮發的成份冷凝，最後只有沸點最低者之成份由三叉管側邊開口經冷凝器冷凝而分離。

(三) 注意事項：

1. 當液體沸騰，產生大量蒸氣升至溫度計的水銀球部位，溫度將開始急遽上升，若蒸氣升至三叉管側邊開口時，就會進入冷凝管中被冷凝，在收集瓶中收集到第一滴餾液時必須記錄當時溫度，這就是沸點範圍的起始點。所收集的餾液，如果是純化合物，沸點將在一狹窄範圍內，但若仍有雜質存在，則沸點

範圍會增大。若為一已知化合物，通常收集在沸點上下兩度之內的餾液為佳，否則純度會降低。沸點是一個化合物重要物理性質，且為鑑定其純度的重要指標。

2. 蒸餾過程中，如果加熱速度過快，易造成溫度過高，造成過熱現象；反之，如果加熱速度過慢，則除了蒸餾的時間拉長，上升的蒸氣也不足，則容易測到過低的沸點。
3. 加熱時的攪拌非常重要，可加入一磁石，並利用磁石攪拌器帶動攪拌。另外，也可選擇使用沸石，沸石為多孔性材質，可促使溶液加熱時產生小氣泡，氣泡上升可達到對流效果而防止突沸。
4. 沸點高低受當時大氣壓力的影響，所以，記錄沸點時應同時記錄當時的大氣壓力。例如水的沸點為 $100^{\circ}\text{C}/760\text{ mmHg}$ 或 $97.714^{\circ}\text{C}/700\text{ mmHg}$ 。沒有註明壓力條件時通常指一大氣壓（ 760 mmHg ）之標準狀況。

四、器材與藥品：

丙酮 (Acetone)		40 mL
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)		15 mL
圓底瓶	50 mL	2 個
冷凝管		2 個
分餾管		1 個
量筒	25 mL	1 個
量筒	10 mL	1 個
沸石		10 顆
數字型電子溫度計		1 套
溫度計固定塞		1 個
加熱包		1 台

五、實驗步驟：

課前準備：(1) 預先洗淨二套蒸餾裝置(50 mL 圓底瓶；三叉管；彎形管；冷凝管)
→貼上標籤→放 100°C 烘箱烘乾。(2) 預習附錄七、附錄八。

(一) 純物質的簡單蒸餾

1. 在 50 mL 圓底瓶中加入 30 mL 水，放入沸石 3 顆(註)。

註：沸石須在加熱之前加入，不可在加熱過程中加入。若必要添加沸石時，應先移去熱源待溶液冷卻後，才可加入沸石。沸石不要加太多，否則也會造成沸騰過度劇烈而使蒸餾液溢入收集瓶中。

2. 架設裝置，架設順序為升降台 → 加熱包 → 圓底瓶 → 三叉管 → 夾廣用夾 → 溫度計 → 冷凝管 → 夾廣用夾 → 彎形管 → 25 mL 量筒 → 套上扣環 → 接上水管(整個設備需垂直)。

3. 架設好後給助教檢查確定無誤，才開始加熱蒸餾。

4. 加熱速率約為 1 滴/秒(3 mL/min)，當第一滴蒸餾液餾出時記錄溫度；然後每隔 2 mL 記錄一次溫度，若有太多液體流下，則降低加熱速率，記錄到 24 mL 即停止蒸餾。

5. 關閉加熱包並戴手套將加熱包取出。

6. 量測並記錄圓底瓶中的殘液體積。

7. 整理數據，以 EXCEL 作圖。(參考附錄七)。

(二) 混合物的簡單蒸餾：50% 丙酮水溶液

8. 在 50 mL 圓底瓶中加入 15 mL 丙酮及 15 mL 水，放入沸石 3 顆。

9. 重複步驟 2-7。

(三) 混合液的分餾：50% 丙酮水溶液

10. 在 50 mL 圓底瓶中加入 15 mL 丙酮及 15 mL 水，放入沸石 3 顆。

11. 架設裝置如圖 1-4，架設順序為升降台 → 加熱包 → 圓底瓶 → 分餾管 → 三叉管 → 夾廣用夾 → 溫度計 → 冷凝管 → 夾廣用夾 → 彎形管 → 25 mL 量筒 → 套上扣環 → 接上水管(整個設備需垂直)。

12. 重複步驟 2-7。(註)

註：若溫度不易上升，可在分餾管外包裹一層隔熱材料，如鋁箔紙等，以減少分餾管與外界的熱交換，使蒸餾液較容易被蒸出。

(四) 共沸物的觀察：50% 乙酸乙酯水溶液的簡單蒸餾

13. 在 50 mL 圓底瓶中放入 15 mL 的乙酸乙酯及 15 mL 的水，加入 3 顆沸石。
14. 重複步驟 2-7。
15. 乙酸乙酯水溶液的共沸點為 70.4°C ，其組成為 93.9% 乙酸乙酯及 6.1% 水。
16. 所有廢液倒有機不含鹵素的廢液桶。

六、參考資料：

1. 長庚大學。有機化學實驗。
[http://ge.cgu.edu.tw/ezfiles/2/1002/img/750/ORG990200\(4\).pdf](http://ge.cgu.edu.tw/ezfiles/2/1002/img/750/ORG990200(4).pdf)
2. 國立台灣大學化學系。大學有機化學實驗。第八版。國立台灣大學出版中心：台北市，民國九十五年。
3. 邱吉爾，鄭文輝。有機化學實驗。新文京開發出版股份有限公司：民國九十四年。
4. 連經憶，廖文昌。有機化學實驗。新文京開發出版股份有限公司：民國九十九年。

七、實驗記錄：

- 水的沸點：_____°C。
- 丙酮沸點文獻值：_____°C。
- 乙酸以酯沸點文獻值：_____°C。
- 乙酸乙酯與水的共沸點：_____°C；共沸物組成比例：_____

	觀察的溫度 (°C)			
	(一)水的蒸餾	(二)50%丙酮水溶液的蒸餾	(三)50%丙酮水溶液的分餾	(四)乙酸乙酯的蒸餾
第一滴				
2.0 mL				
4.0 mL				
6.0 mL				
8.0 mL				
10.0 mL				
12.0 mL				
14.0 mL				
16.0 mL				
18.0 mL				
20.0 mL				
22.0 mL				
24.0 mL				
收集 (mL)				
殘餘 (mL)				
總體積 (mL)				

八、問題：

1. 請將實驗結果用 Excel 作圖：(一)、(二)及(三)、(四)共三張。(參考附錄七)
2. 由實驗結果所作的圖，比較分餾與蒸餾之效率，何者為佳？
3. 如果在分餾開始後，快達沸騰時才發現忘了加入沸石，請問該如何處理？

4. 試問下列各因素對分餾有何影響？(1) 加熱過速；(2) 分餾管柱溫度太低。
5. (1) 可溶性非揮發性不純物，(2) 不可溶性非揮發性不純物，各對液體的沸點有何影響？