

混合物的相平衡

高中組化學科第三名

台北市立第一女子高級中學

作 者：張俐巧、陳芳雅

指導教師：張美華

一、前導實驗

(一) 實驗目的

這次的實驗，主要是探討兩成分系統氣相、液相的平衡。實驗時以甲酸 (HOOH)—水 (H₂O) 為系統成份，在一大氣壓下，測量溶液的沸點和氣液相的組成，描繪並整理結果，以對共沸點有初步了解。

(二) 實驗藥品

水 H₂O (蒸餾水)

甲酸 HOOH (試藥級 Merck 出品)

(三) 實驗設備

1. 三口圓底燒瓶 (250 ml) × 1
2. 熱偶 (Thermal Couple) (100 × 0.1 °C) × 1

3. 特製冷凝管

4. 橡皮塞

5. 磨口塞子 (Coke) × 1

6. 磨口塞子 (內置沙拉油)

× 1

7. 石棉布

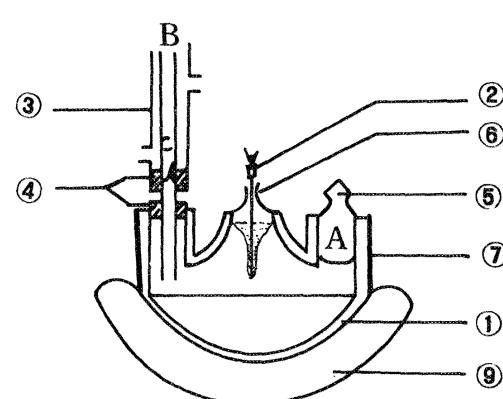
8. 沸石

9. 加熱包

10. 折射儀

11. 量筒

12. 刻度吸量管



13. 安全吸球

14. 鐵架

(四) 實驗步驟

1. 混合液沸點及組成的採取：

- (1) 燒瓶內裝入 50 ml 的蒸餾水及一些沸石，測定並記錄水的折射率。
- (2) 加熱燒瓶待其沸騰而溫度不再改變時，記錄其沸點。
- (3) 停止加熱，令瓶內液體稍冷，由 A 口注入 5 ml 甲酸，並由 B 口吸出凝在 C 口的水。
- (4) 再加熱燒瓶令液體沸騰，並通水於冷凝管中待沸騰一段時間而溫度不再改變時，記錄沸點並停止加熱。
- (5) 由 A 吸出少量燒瓶內溶液，置於小瓶中密封，由 B 口吸出 C 處的凝結液，於 25 °C 時測量氣、液相的折射率並記錄之。
- (6) 由 A 口依次加入甲酸 5 ml 12 次，反覆(3)～(5)。
- (7) 上述實驗完成後，洗淨燒瓶，放回原裝置中。由 A 口注入 50 ml 甲酸及少許沸石，測定其折射率及沸點。
- (8) 再由 A 口依次分別注入 1 、 2.5 、 2.5 、 2.5 、 5 、 5 、 10 ml 的蒸餾水，反覆(3)～(5)。
- (9) 觀察並記錄前後的大氣壓。

2. 折射儀的使用及折射率的測定

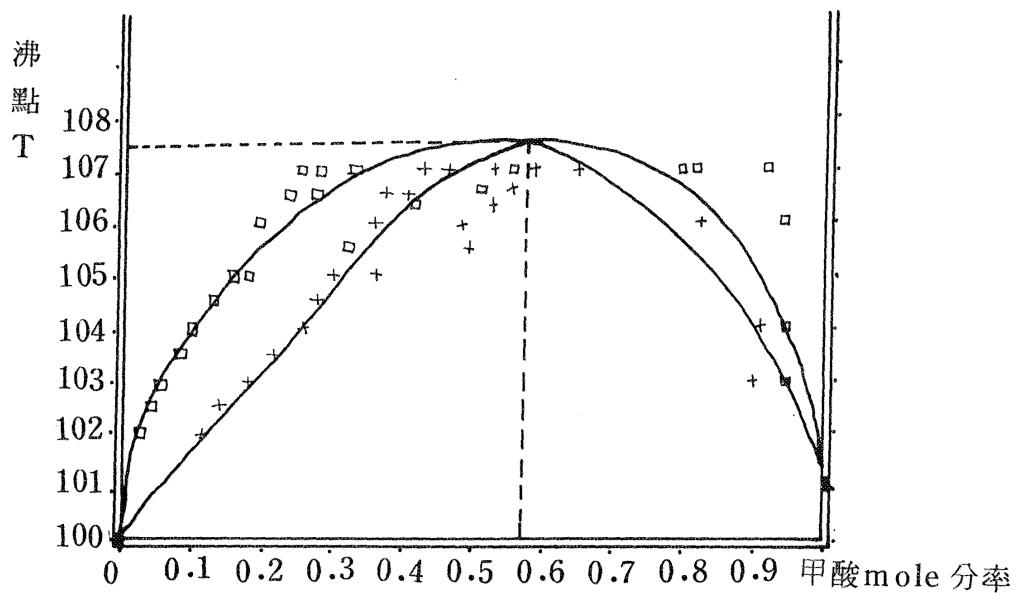
- (1) 配製含 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 0.6 、 0.7 、 0.8 、 0.9 甲酸的莫耳分率標準溶液，於 25 °C 時測定其折射率。
- (2) 折射率測定方式：將試藥滴在鏡台上，調整焦距至明晰，再轉動水平調節輪軸，使明暗界和視野中心的交點相交，壓下開關，讀出數據。

(五) 實驗結果

數據略；圖示如下頁圖（相圖）。

(六) 實驗討論

1. 這次實驗的裝置最大特徵就在特製冷凝管。當蒸氣由 C 口溢出在管壁遇冷凝結下來，沿管壁積留於 C 處的凹谷中，若冷凝過



多，則會沿 C 口再流回燒瓶內，而不致影響溶液的組成太多。但令人困擾的是如何才能將完全積留在凹谷中的冷凝液完全取出。

2. 一般溫度計最小刻度為 1°C ，但由於使用之試藥其共沸點和兩成分系之沸點相當接近，所以最小刻度 1°C 所造成之誤差很大。後經由把熱偶和電腦連接使用，才使溫度更精確了一位，但又由電子組件太脆弱，而且電壓放大率太大，使熱偶靈敏度降低。
3. 原本最理想測定濃度方式是直接度量，而不要藉折射率的測定再根據標準溶液查出濃度，如此經過兩次換算，誤差之大可想而知。
4. 由於加熱太快 (110V)，液體沸騰過於激烈，致使一些氣體來不及被冷凝就逸散到空氣中而使整個系統的平衡濃度發生改變，產生錯誤的數據，所以需要一個變壓器以隨時調整輸出功率。還有一點，在液面上的蒸氣必須保溫良好，以防止它在不該凝結的地方凝結。

二、資料的搜尋與分析整理

(一)目的

希望由分析整理前人的資料，以了解現今的發展，並為下一步的

實驗立下基礎。

(二)資料來源

CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICAL
53 ED THE CHEMICAL RUBBER CO. 1972 ~ 1973 D1
~ D36

(三)結果

	H ₂ O	Ben-zene	R-OH	R-COOH	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-H \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-R \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-OR \end{matrix}$	R-NH ₂	R-X	R-O-R	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-NH_2 \end{matrix}$	R-H
H ₂ O		—	—	—	甲酸+	—	—	—	—	—	—	—
Benzene			2Butanol+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R-OH			—	反應	—	—	—	乙二醇 CH_2Cl_2+	—	—	—	—
R-COOH						反應	乙酸 三乙胺+	—	—	—	—	—
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-H \end{matrix}$								—	—	—	—	—
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-R \end{matrix}$								丙酮 氯仿	—	—	—	—
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-OR \end{matrix}$								—	—	—	—	—
R-NH ₂												
R-X									—			—
R-O-R												—
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-NH_2 \end{matrix}$												
R-H												

(四) 初步假設

1. 大部份共沸物質均為最小共沸點，約佔 90 % 以上。
2. 具有最大共沸點者與酸、鹵素、胺類有關。
3. 資料不足者，可能是兩者混合會反應，或者是沒有共沸點需以第三部份的實驗補充。

三、資料的補充與驗證

(一) 實驗目的

為補足前人資料的不完整，及驗證初步的假設。

(二) 實驗藥品

{ 水	{ 蒸餾水	{ 甲醛	{ N , N 二甲基甲醯胺
{ 丙酮	{ 戊酮	{ 甲酸	{ 己烷
{ 丙酮	{ 乙醚	{ 丙酮	{ 三乙胺
{ 丙醇	{ 甲醛	{ 甲酸	{ 正己烷
{ 三乙胺	{ 丙酮	{ 乙酸乙酯	{ 甲酸
{ 乙酸乙酯	{ 甲醛	{ 甲醛	{ 乙烷
{ 三乙胺	{ 三乙胺	{ 三乙胺	{ 氯仿
{ 丙醇	{ 乙醚	{ 乙醛	{ 乙醚
{ 氯仿	{ 丙酮	{ 丙酮	{ 三乙胺
{ 乙醛	{ 戊酮	{ 乙酸乙酯	{ 乙酸乙酯

(三) 實驗設備：(略)

(四) 實驗步驟：(略)

(五) 實驗結果：(見下頁)

(六) 討論

1. 這個實驗不似前導實驗一般需要做出相圖，故實驗裝置只以簡單的儀器以便利找到共沸點及氣、液相組成即可。
2. 判斷是否已達共沸點是僅測定氣液相的折射率，直接加以比較，而不去要求濃度。
3. 以石棉布保溫的效果並不良好，上下溫差頗大，且蒸氣經常未達冷凝管即沿管壁冷凝下來，頗浪費實驗時間。

	H ₂ O	Benzene	R-OH	R-COOH	O R-C-H	O R-C-R	O R-C-OR	R-NH ₂	R-X	R-O-R	O R-C-NH ₂	R-H
H ₂ O												
Benzene												
R-OH					X				X			
R-COOH					X	O						X
O R-C-H												
O R-C-R												
O R-C-OR												
R-NH ₂											O	X
R-X											X	
R-OR												
O R-C-NH ₂											X	
R-H												

4. 在實驗過程中有許多有趣而不平常的現象：

- (1) 開始加熱以後，一段頗長的時間溫度計一直維持在室溫，然後一瞬間急遽上升數十度，再緩慢下來，久久才上升一度、半度直至蒸乾，此種情形可能為二物質沸點甚近，剛開始加熱時，未達其中任一物之沸點僅少量蒸氣產生，故溫度計保持在室溫，一段時間後，液體溫度已達低沸點物質之沸點，故大量蒸氣產生而溫度計讀數快速上升，因兩物沸點相差不大，因此當低沸點物質尚未蒸發完時即到達較高沸點物質之沸點，所以溫度一直上升，直至蒸乾。
- (2) 當溫度達至低沸點物質之沸點時，溫度讀數急遽上升，若兩物沸點相差甚大，在低沸點物質已完全蒸完後還未達高沸點物質之沸點，此時因無蒸氣產生，故溫度讀數開始下降至室溫，待達到第二物之沸點後才又急遽上升。
- (3) 有不少組合在加熱末期溶液顏色會變成橘紅色，而三乙胺的混合物更無一例外，疑為藥品中安定劑的影響，但是經反覆蒸餾後，結果仍然相同，可能是有反應產生，但亦不排除藥品不純。三乙胺的系列，則用單純的三乙胺獨自加熱得褐色結晶，懷疑三乙胺本身不穩定，與組合無關。另外，也可能是橡皮塞褪色所致。

四、總 結

(一) 目的

將前三部份整理實驗所得結果，合併歸納成完整資料表列出來，並對其所表現出來的現象，給予合理的解釋。

(二) 結論：(見下頁表)。

1. 共沸物質多傾向於最小共沸點，約佔 91 %。
2. 大多數的物質不具共沸點。
3. 具最大共沸點或沸點介於二者間的共沸物質，僅局限於醯胺、胺含鹵素的分子，強酸、弱酸、含氮分子，具羧基的分子、水分子的組合、或兩物沸點相差甚大、或兩物沸點均甚低的條件

	H ₂ O	Benzene	R-OH	R-COOH	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-H \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-R \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-OR \end{matrix}$	R-NH ₂	R-X	R-O-R	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-NH_2 \end{matrix}$	R-H
H ₂ O	—	—	—	—	甲酸+	—	—	—	—	—	—	—
Benzene			2Butanol+	—	—	—	—					—
R-OH			—	反應	—	—	—		$\begin{matrix} \text{乙醇} \\ + \\ CH_2Cl_2 \end{matrix}$	—	—	—
R-COOH					×	○	反應	乙酸 三乙胺+	—	—	X	
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-H \end{matrix}$						反應	反應	×	×	—	—	—
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-R \end{matrix}$						×	×	—		丙酮 氯仿	—	—
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-OR \end{matrix}$								×	—	—	—	—
R-NH ₂									○	×	X	
R-X									—	X		—
R-O-R												—
$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ R-C-NH_2 \end{matrix}$											X	
R-H												

下。

(三)解釋

1. 理想溶液遵從 Raoult 定律： $\frac{P_A}{P_A^\circ} = X_A$ ，其中 P_A 表溶劑的蒸氣壓， P_A° 表單質 A 的飽和蒸氣壓， X_A 表莫耳分率。而溶質部份則有 Henry 定律： $p = kx$ ，其中 k 為 Henry 定律常數。

所以在定溫下 $p - x$ 作圖應可得到一理想直線。然而真實溶液情形並不如此單純。A、B 兩物分子間的作用力與 A—A，B—B 等同類分子的作用都不相同，如果 A—B 之作用力大於 A—A、B—B，則分子向氣相移動的趨勢減少，而造成對 Raoult 定律有負偏差，反之若 A—B 作用力小於 A—A 或 B—B 則有正偏差。當產生偏差時，溶液的蒸氣壓曲線就有最高或最低點產生，此點即共沸點。

2. 自然界有趨向較低能量和較大亂度的天則，故向氣相移動，雖是吸熱，但同時也增大亂度，在這兩個因素同時考慮下，可能後者影響較大，故較易產生低共沸點物質。
3. 鹼胺、胺等含氮分子、含鹵素分子、強酸、弱酸、具羧基分子及水氟氯氮是所有元素中陰電性標較大或是電解質，故易形成高共沸點。
4. 兩物沸點相差甚大，高共沸點分子作用力強以致影響低共沸點，則可表現出共沸點向上提升，而形成高共沸點或沸點介於二者間。
5. 兩物沸點均甚低，則本身作用力均非常弱，彼此的作用力可輕易大過自身作用力，但作用力仍小，故易形成介於二者間之沸點。

五、參考資料

- (一)物理化學實驗上冊：黃定加著，高立書局，實驗 15。
- (二)專科物理化學：賈秉文著，東方書局，P9～P21。
- (三)大學化學上冊：潘家寅著，東方書局，P172～P174。

(四)MERCK INDEX

(五)PHYSICAL CHEMISTRY BY IRA N LEVINE 東南 P
290 ~ P298 .

(六)PHYSICAL CHEMISTRY BY Walter J Moore 美亞 P
236 ~ P245 .

評 語

文獻的收集以及資料的整理相當完整，實驗部分尙待加強，惟其結果可做為改良實驗的參考。