

實驗四 簡單蒸餾與分餾

目的：了解蒸餾與分餾的原理並熟悉以此法將混合物純化的技巧。

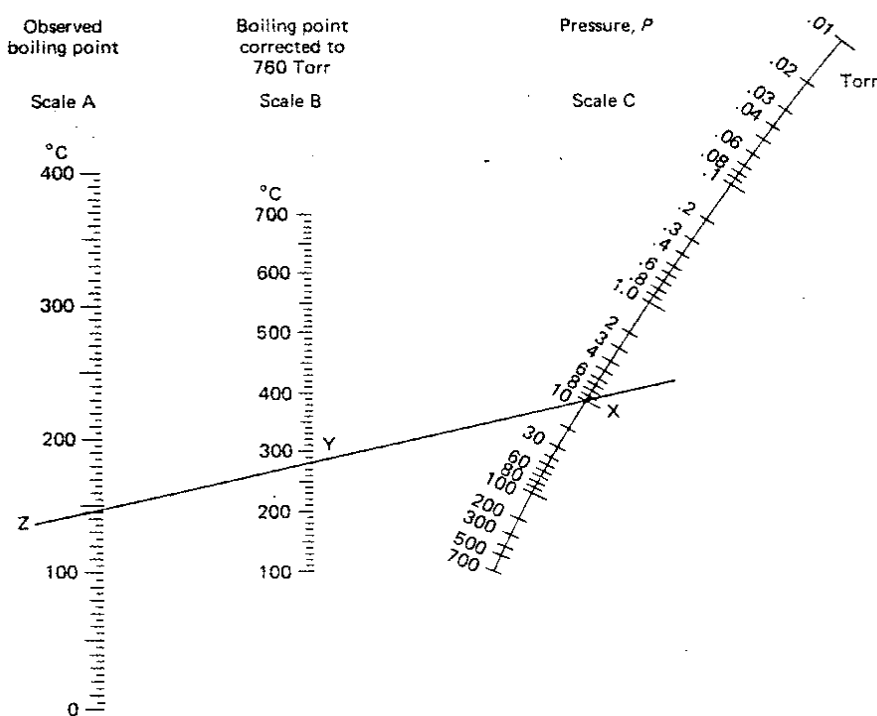
原理：

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。以有機物來說直鏈的分子較易緊密堆疊故比支鏈的分子具有更高的沸點。液體的沸點會隨著壓力改變所以液體沸點的預測是很重要的。

由圖一溫度與壓力之關係圖，說明可用以預測某液體在特定壓力下的沸點。設一液體在壓力 760 Torr 下的沸點為 280°C，若壓力在 10 Torr 下，沸點為何？我們可在刻度 B 的 280 點出 y，刻度 C 的 10 點出 x，將 x, y 兩點相連接相交於刻度 A 的溫度值即為所求。故此液體在壓力 10 Torr 下沸點約為 145°C。



圖一 溫度與壓力之關係圖

至於混合物的沸點則會隨著組成物之性質而變化，若物質中加入低揮發性的物質，則蒸氣壓下降沸點上升；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

二種揮發性液體混和形成溶液，溶液上方之蒸氣相中必定含有此兩種分子，因此溶液之蒸氣壓為兩液體分壓之總和，而兩液體都完全遵守拉午耳定律，此溶液稱為理想溶液。因此可說彼此的蒸氣壓互不影響，而可用 Raoult's Law 來計算混合物蒸氣壓。

Raoult's Law：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 Toluene(甲苯)和 Carbon tetrachloride(四氯化碳)混合為例，依據拉午耳定律可得甲苯在此溫度下的分壓 P_{tol} 為：

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

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：

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

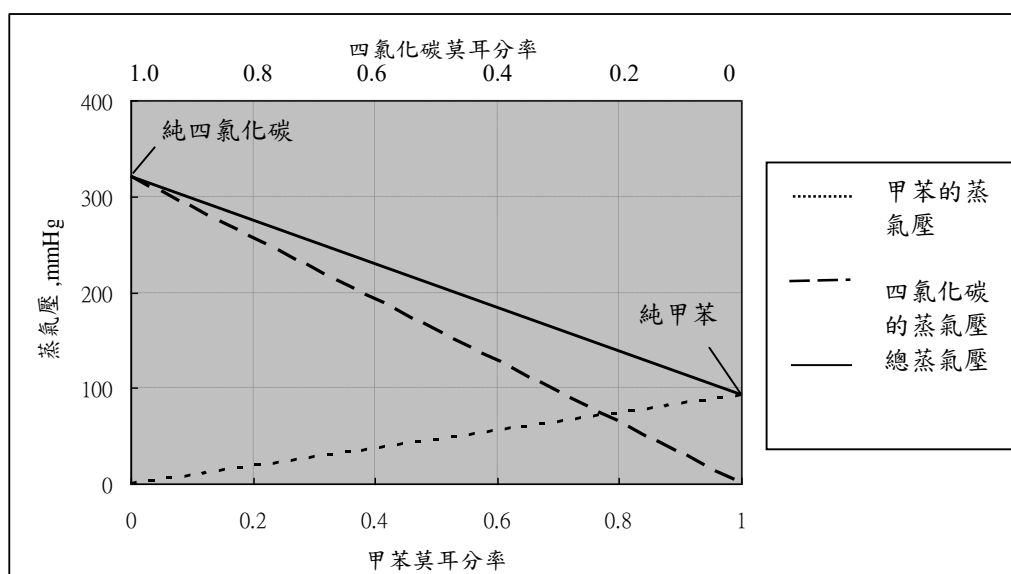
P_{ct}° ：在此溫度下，四氯化碳的蒸氣壓。

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和，則

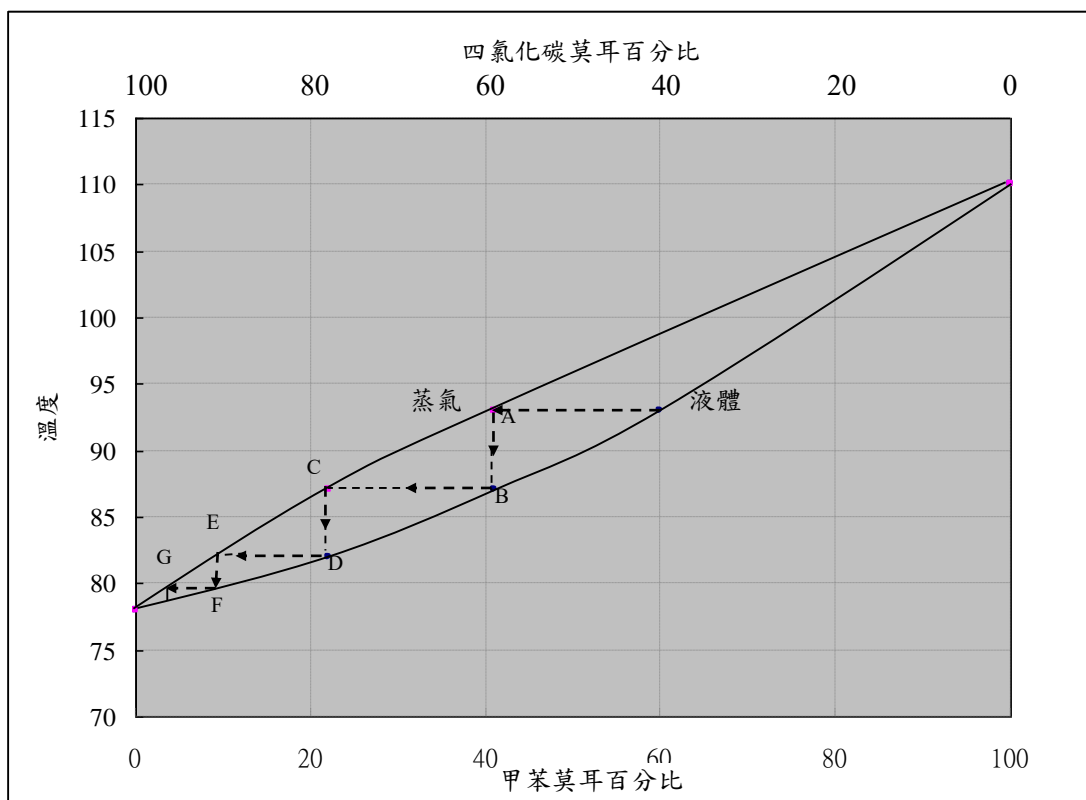
$$P_{total} = P_{tol} + P_{ct}$$

圖二表示，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。



圖二 理想溶液的蒸氣壓圖

圖三則表示，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。在第一次蒸餾後，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%。

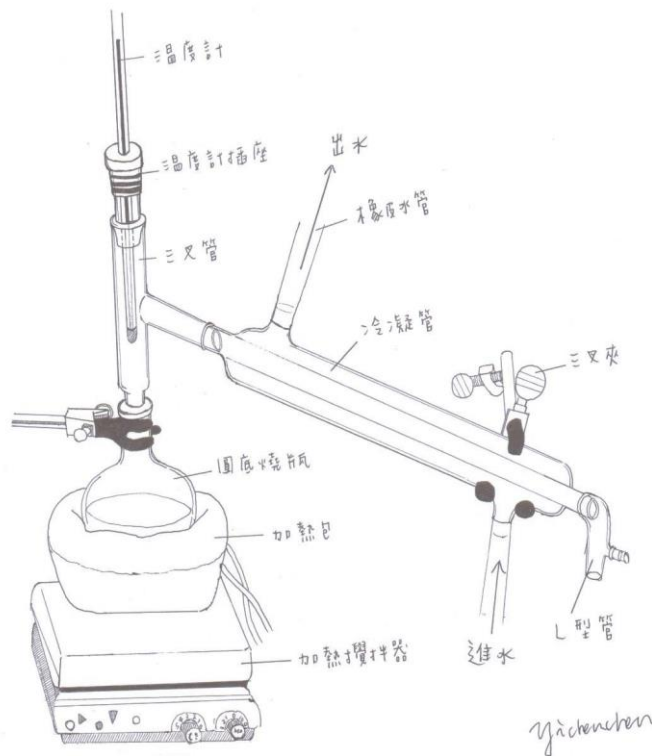


圖三 理想溶液的沸點圖

三、簡單蒸餾與分餾蒸餾

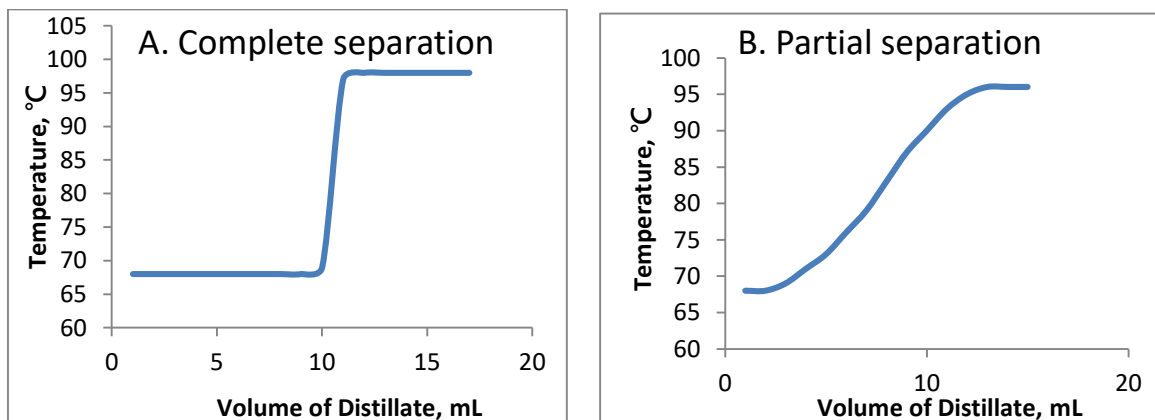
蒸餾可分為簡單蒸餾與分餾蒸餾，簡單蒸餾之裝置圖如圖四(P.26)，我們可藉由測量蒸氣的溫度及收集液的體積得知蒸餾情形，然而當兩物質沸點差異低於 30°C 時，簡單蒸餾無法完全純化分離物質，此時則須使用分餾蒸餾。分餾蒸餾簡稱分餾，其裝置圖如圖六(P.27)，此方法是在圓底燒瓶和蒸餾管之間再加一分餾管，此管柱中填滿玻璃小球等可以冷卻液體的物質。當蒸氣遇到管柱中物質時先冷凝成水珠，之後再受熱成為蒸氣，如此在分餾管中通過一次，等於重複進行了多次的簡單蒸餾，使蒸氣中高揮發性物質的比例漸增，如此可以節省時間並提升純度。分辨分餾管柱的等級，可藉由下列數值評斷：

1. 理論板 (Theoretical Plates)：當蒸氣通過分餾管柱時，冷凝和再蒸發的總次數。
理論板次數愈多，蒸餾效果愈好。
2. HETP：分餾管柱中相當於一個理論板的高度。HETP 愈小，其蒸餾效果愈好。

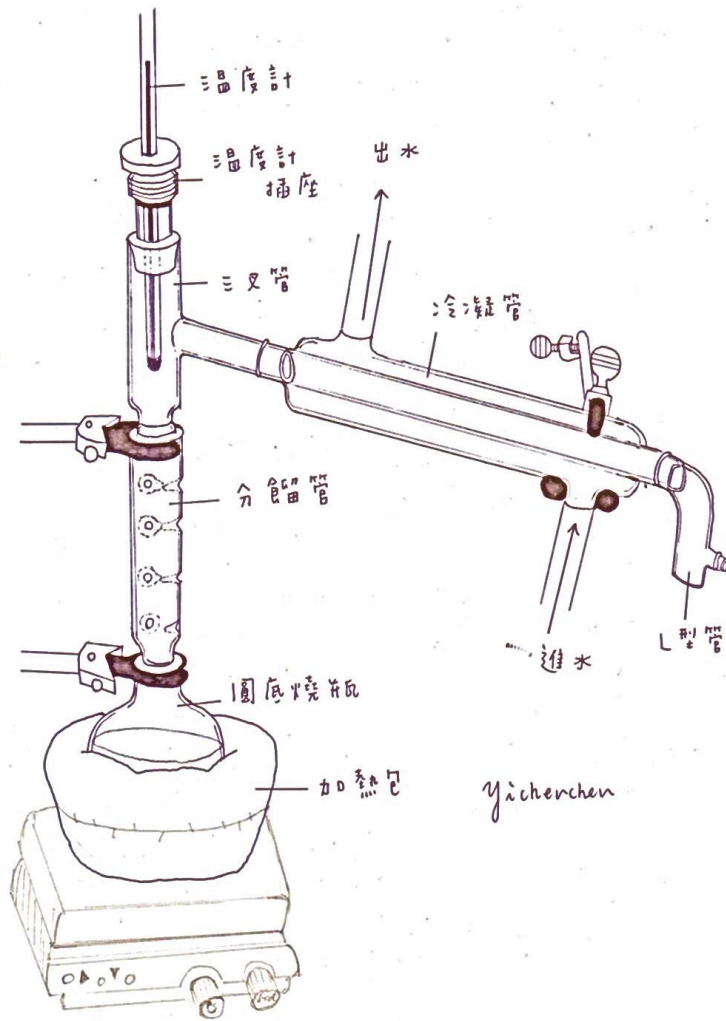


圖四 簡單蒸餾裝置圖

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，如圖五。
圖五-A 在溫度明顯的直線上升說明欲分餾的兩物在不同溫度下分別蒸餾而出亦表示兩種組成之混合溶液完全分離，分離效果佳；而圖五-B 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，表示兩種組成之混合溶液只有部分被分離，分離效果不佳。



圖五 分餾曲線圖



圖六 分餾蒸餾裝置圖

實驗藥品與器材：

藥品	用量	藥品	用量
Methanol (甲醇)	20mL	R.O. Water (純水)	20mL

器材名稱	器材名稱	器材名稱	器材名稱
升降台	加熱攪拌器	加熱包	溫控器
100mL 圓底燒瓶	攪拌子	三叉夾*2	10mL 量筒
三叉管(卜型管)	溫度計插座	溫度計	冷凝管
L型接收管	分餾管	橡皮水管*2	夾磨砂口夾*3

實驗步驟：

*上課前準備

1. 拿出升降台放在左邊鐵架前方，放上加熱攪拌器。
2. 取出 100mL 圓底燒瓶放入攪拌子，放進加熱包，加熱包插頭插在溫控器上。

一、簡單蒸餾法：

1. 取 10mL 甲醇(methanol) 和 10mL 水，加入 100mL 圓底燒瓶內並加入攪拌子。公磨砂口外側塗抹薄薄的凡士林。
2. 架設蒸餾裝置，如圖四。順序為升降台→加熱板→加熱包→圓底燒瓶以小三叉夾夾緊夾穩→三叉管→溫度計插座→溫度計→冷凝管→與三叉管連接處扣上 C 型環→夾大鐵夾調整高度夾好冷凝管→L 型接收管連接處扣上 C 型環→接上冷卻水管對面兩組共用→接收管下方置一量筒收集蒸餾液。設備架設需垂直，加熱包電源插在溫控器上以控制溫度。
3. 架設好後給老師檢查確定無誤，才開始加熱蒸餾。熱源控制在 4-5 之間。
4. 當第一滴蒸餾液餾出時記錄溫度，每隔 1mL 記錄一次溫度，直到瓶內體積剩下約 5mL（或溫度九十幾度時有三次溫度不變）即停止蒸餾，降溫。
5. 將觀察記錄於結果報告中，並記錄溫度與蒸餾物體積，以電腦作圖。

二、分餾蒸餾法：

1. 取 10mL 甲醇和 10mL 水，加入 100mL 圓底燒瓶內並加入攪拌子。
2. 架設分餾蒸餾裝置，如圖五。順序為加熱板→加熱包→圓底燒瓶用三叉夾需夾緊夾穩→分餾管→夾小鐵夾→三叉管→溫度計插座→溫度計→冷凝管與三插管連接處扣上 C 型環→夾大鐵夾調整高度夾好冷凝管→L 型接收管連接處扣上 C 型環→接上冷卻水管對面兩組共用→接收管下方置一量筒收集蒸餾液。設備架設需垂直，加熱包電源插在溫控器上以控制溫度。
3. 架設好後給老師檢查確定無誤，才開始加熱蒸餾。熱源控制在 4-5 之間即可。
4. 當第一滴蒸餾液餾出時記錄溫度，後每隔 1mL 記錄一次溫度，若分餾管有太多液體流下，則降低加熱速率。若甲醇都餾出後可增加加熱速率。直到瓶內體積剩下約 5mL（或溫度九十幾度時有三次溫度不變）即停止蒸餾。關閉溫控器降溫。

5. 將觀察記錄於結果報告中，並記錄溫度與蒸餾物體積，以電腦作圖。

注意事項：

1. **加熱板勿開 Heat 鈕**。架設蒸餾裝置須同組同學相互合作，並且注意玻璃器材的角度小心架設，不要顧此失彼而折斷玻璃，此外器材接合需緊密勿漏氣。
2. 注意裝置圖中溫度計前端的位置。
3. 冷卻水與對面組別共用，注意水管與冷凝管需接合緊密、水管亦不可折到、水龍頭需慢慢轉開否則水管會脫落弄濕桌面物品。
4. 要拆卸加熱後裝置時須戴隔熱手套以防燙傷。
5. 實驗完畢待器材較冷卻後需先取出攪拌子再拆卸裝置。
6. 廢液倒入有機廢液桶。

實驗四 簡單蒸餾與分餾

組別：

姓名：

日期：

數據紀錄：

紀錄每收集 1mL 之蒸餾液的溫度

蒸餾液體積 (mL)	first	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	8.5
簡單蒸餾 (°C)										
分餾 (°C)										
蒸餾液體積 (mL)	9.0	9.5	10	10.5	11	11.5	12.0	13.0	14.0	15.0
簡單蒸餾 (°C)										
分餾 (°C)										

問題回覆：

1. 就上述實驗數據，請分別對簡單蒸餾與分餾之結果作圖（蒸餾液體積與溫度），並比較解釋兩者之分離效率。
2. 如果有一溶液在一定的溫度下沸騰且完全蒸餾出來，你能判定此溶液為純物質嗎？並提出至少兩個理由。
3. 請解釋為何有加裝分餾管的分離效率比沒有分餾管的效率來的高。

實驗五 以蒸氣蒸餾法提煉果皮中的 d-Limonene

目的：了解蒸氣蒸餾法的原理及方法並學習從柑橘皮中提煉檸檬精油。

原理：

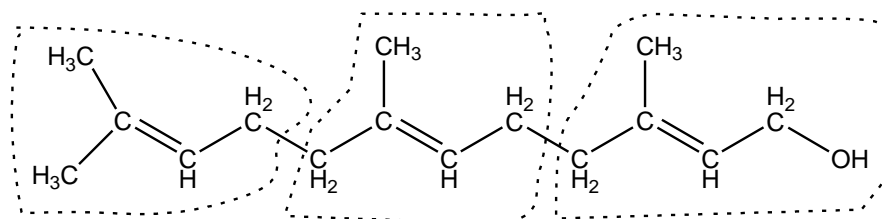
一、精油概述

植物或果實常會散發出香味，此種香味是由其本質所含的香味分子揮發所產生的，如香柏與花朵的香味即是，我們稱此種香味分子為精油(essential-oil)。精油以微滴的形式儲存在植物的腺體中，這些微滴擴散通過腺壁後，分散在植物表面上，然後蒸發並向空中散發香氣。自植物中提煉精油的方法有四種：最常見的是蒸氣蒸餾法(steam distillation)、溶劑萃取法(solvent extraction)、脂凝法(enfleurage)及壓榨法(expression)。蒸氣蒸餾法是先利用蒸氣蒸餾的方式取得蒸餾液，而後再用萃取的方法得到存在於有機層的產物。脂凝法(enfleurage)主要應用在花瓣，將之鋪在極純的冷凝脂上，使脂凍吸取精油，再以酒精將精油萃取出來。至於壓榨法(expression)主要應用在柑橘、檸檬的皮，將皮擠壓，榨出液體，再利用離心將精油及水分離。

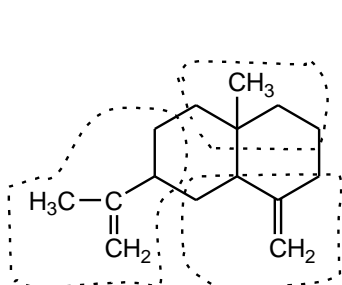
二、精油化學性質

同樣是由植物製造產生具水果香味的主要成份為酯類，但精油則包含廣泛的有機化合物，舉凡烯、醇、醛、酮、醚、酯、酚等有機化合物，這些官能基並決定該精油的化學性質。大部分精油可分為 terpenes 及 terpenoids 二類，前者含碳氫比 5：8，後者除碳氫還含氧原子，如表一。

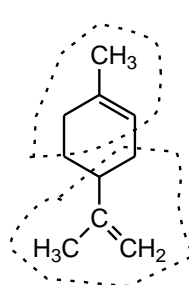
表一 各種精油之結構



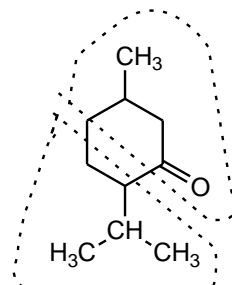
Farnesol (scent of lily of the valley)



β -Selinene(found in oil of celery)

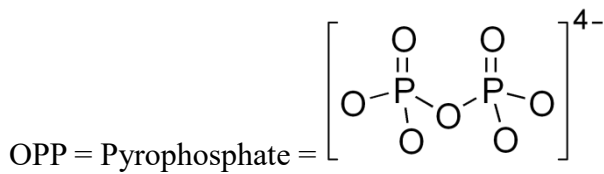
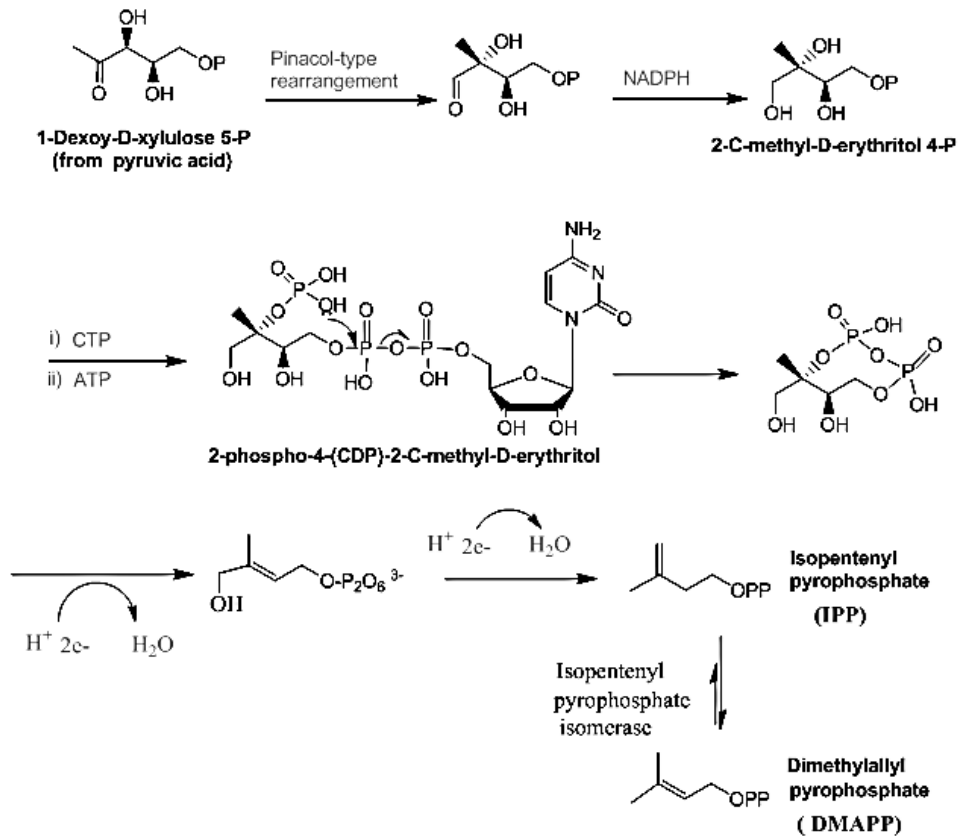


Limonene (found in oil of lemon and other citrus fruits)

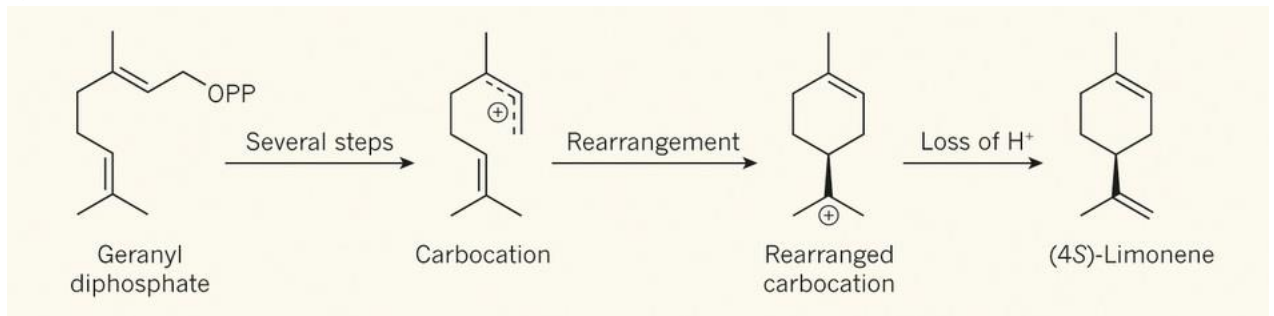


Menthone (found in peppermint oil)

所以科學家推斷不論精油為 terpenes 或 terpenoids 皆可由相同的模式得到，此模式如下：



Geranyl pyrophosphate 可進行不同反應而得到不同的精油成份且所有已知的 terpenes 及 terpenoids 皆由 Geranyl pyrophosphate 反應而得。如檸檬精油，其合成如下：



三、蒸氣蒸餾法

蒸氣蒸餾法(Steam distillation)用於不溶於水的化合物，且此化合物和水會在比純化合物以及純水沸點皆低的溫度同時蒸餾出來；若該化合物沸點高且不穩定時，則此蒸餾法可避免高溫分解化合物而在較低溫度將之蒸餾出來。這是一種 Azeotropic distillation(共沸蒸餾)，此蒸餾液稱為共沸混合物。採用此方法最大的好處是可以避免有機分子在高溫時被分解。由於化合物不溶於水，故此混合液蒸氣壓為水及化合物在此溫度下的蒸氣壓相加，其個別蒸氣壓不受組成液相互影響，可由下式分壓定律表示：

$$P_{\text{total}} = P^0_{\text{H}_2\text{O}} + P^0_{\text{insol.comp}}$$

$P^0_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $P^0_{\text{insol.comp}}$ ：純水/化合物在該溫度的蒸氣壓

P_{total} ：混合液之總蒸氣壓

此種蒸餾法(Steam distillation)的特點如下：

1. 蒸氣壓較 Raoult's Law 之預測值高。Raoult's Law 適用於兩互溶之液體，無相互作用力的理想混合液。
2. 由於 $P_{\text{total}} = P^0_{\text{H}_2\text{O}} + P^0_{\text{insol.comp}}$ ，故一大氣壓下該液體之蒸氣壓高於任一純液體之蒸氣壓，亦即沸點比任一純液體的沸點還要低。
3. 在化合物量足夠的條件下，所得蒸餾液組成比例固定。

四、實驗原理

以本次實驗欲得之檸檬精油為例，其沸點為 178°C(760mmHg)，但蒸餾時為 97.2°C。97.2°C 時水蒸氣壓為 687.0mmHg，檸檬精油則為 73.0mmHg，又因蒸氣中的莫耳數比正比於該蒸氣壓。

$$\frac{\text{Limonene 的莫耳數}}{\text{水的莫耳數}} = \frac{P^0_{\text{Limonene}}}{P^0_{\text{水}}}$$

$$\frac{\text{Limonene 重} / \text{Limonene 的分子量}}{\text{水重} / \text{水的分子量}} = \frac{P^0_{\text{Limonene}}}{P^0_{\text{水}}}$$

$$\frac{\text{Limonene 重}}{\text{水重}} = \frac{(P^0_{\text{Limonene}})(\text{Limonene 的分子量})}{(P^0_{\text{水}})(\text{水的分子量})}$$

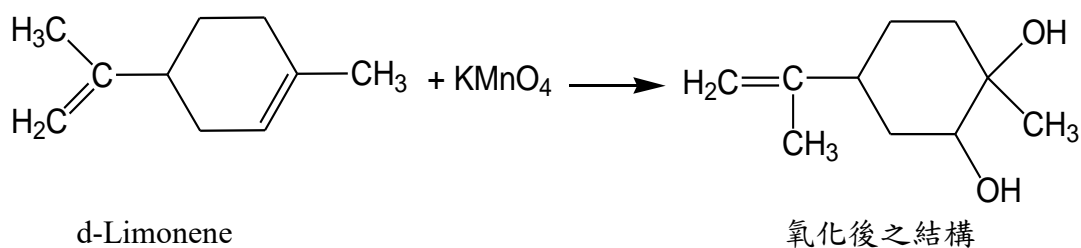
$$= \frac{(73\text{mmHg})(136 \text{ g/mole})}{(687\text{mmHg})(18 \text{ g/mole})}$$

$$= \frac{0.803\text{g Limonene}}{1.00\text{g 水}}$$

由上述可知，決定蒸餾液組成比例者為該化合物本身。故可由化合物預測組成比例。此方法之特點是：

1. 水和蒸氣蒸餾化合物所產生的蒸氣壓高於拉午耳定律所測得。
2. 混合物在比任何一種純物質的沸點低的狀態下蒸餾。
3. 只要提供足夠的蒸氣蒸餾化合物，蒸餾液成分可維持穩定。

d-Limonene 是屬於一種 Terpene，存在許多植物中，尤其以柑橘類果皮含量最多。首先將柑橘皮切成小碎片再和水進行蒸氣蒸餾(Steam Distillation)，蒸餾液則使用乙酸乙酯萃取，除去溶劑得 d-Limonene，純度約可達 97%。再以過錳酸鉀溶液檢測是否含有雙鍵，過錳酸鉀紫色溶液退色成褐色，生成二醇類即表有雙鍵存在，其反應式如下：



實驗藥品與器材：

藥品	用量	藥品	用量
Ethyl Acetate(乙酸乙酯)	20mL	新鮮柑橘類果皮	1 顆
Magnesium Sulfate Anhydrous (無水硫酸鎂)	適量	1% Potassium Permanganate (aq) (1% 過錳酸鉀水溶液)	1 滴
95%乙醇	2~3mL		

器材名稱	器材名稱	器材名稱	器材名稱
250mL 加熱包	250mL 圓底燒瓶	大口換小口轉接頭	分液漏斗
升降台	100mL 圓底燒瓶	溫控器	三叉管
冷凝管	L 形接收管	50mL 錐形瓶	50mL 量筒
橡皮水管*2	C 型磨砂口夾*2		

實驗步驟：

*上課前準備：操作步驟 1~3，進行果皮蒸餾

1. 水果為橘子等外皮薄的柑橘類，請看步驟 1-1；水果為柳丁、檸檬或葡萄柚等外皮厚的柑橘類，請看步驟 1-2。處理完成後再接步驟 2。
 - 1-1 取新鮮橘子的半顆至一顆皮，以藥匙將橘皮內層的軟組織去除可看見一顆顆油囊，但不可以破壞內囊圓形的部分，將橘皮撕成約 $0.5\sim 1.0\text{cm}^2$ 小片放入已知重量的 250ml 圓底燒瓶。
 - 1-2 檸檬與柳丁等水果保持完整並帶削皮刀帶到實驗室。實驗開始時用削皮刀，將水果表面含有油囊的皮(不要削到太多白色軟組織)一小片、一小片刨下約 1 顆皮的量即可放入已知重量的 250ml 圓底燒瓶。
2. 於 250ml 圓底燒瓶內放入步驟 1 的果皮後再稱重。扣除燒瓶重得柑橘皮重量。然後加入約 80~100mL 水入燒瓶中，總體積約燒瓶的一半。(瓶口不可留有皮渣，要盡量將之弄入瓶中，否則玻璃接頭處無法密合)。
3. 加熱包放在升降台上，架設簡單蒸餾裝置(不須加熱攪拌器)進行蒸餾，溫控器先開到 5~6 待液體沸騰後再調到 3~5 維持溫度即可。
4. 以 50mL 量筒收集餾出液至 35~40mL 或是 *d*-Limonene 完全蒸出，就停止蒸餾。此時可看到餾出液有二層，上層很少此液為 *d*-Limonene。(注意：圓底燒瓶不可燒焦)
5. 取出 1mL 蒸餾液到試管內，並加入 1 滴 1%過錳酸鉀水溶液至紫色溶液退成褐色止，表示有雙鍵存在。實驗結束後給助教檢查。
6. 將上述之收集液倒入分液漏斗中。取 10mL 乙酸乙酯潤洗收集量筒再倒進分液漏斗進行萃取，下層液收集到 100mL 燒杯，上層液由上方開口倒入 50ml 燒杯中。
下層液水層再倒入分液漏斗中，加入 10 mL 乙酸乙酯重複萃取一次並合併二次萃取的有機層。若有乳化層可加入 3~5mL 的飽和食鹽水幫助分層。
7. 上步驟的有機層，以 10ml 飽和食鹽水溶液再萃取一次，上層液由上方開口倒入乾

燥的 50mL 錐形瓶，加入少量無水硫酸鎂乾燥，以乾燥的漏斗塞棉花濾除硫酸鎂。倒入已知重量的乾燥 100mL 圓底燒瓶中。

8. 以減壓濃縮機完全除去溶劑，取下後聞無乙酸乙酯之刺鼻味，若有用吹風機吹圓底燒瓶底部 2~3 分鐘，開口保持暢通。最後即得到 d-Limonene，秤重算產率並描述香味。
9. 取 1mL 乙醇加入上步驟的圓底燒瓶中，將 d-Limonene 溶解出來並收集到精油回收瓶，重複此步驟 2~3 次，直至圓底燒瓶無香味止。

注意事項：

1. 使用剩下的新鮮柑橘皮需另外回收。
2. 蒸餾時須先清洗、烘乾萃取會用到的器材。
3. 拆除蒸餾裝置時，須等玻璃裝置冷卻後才可拆除。避免燙傷。
4. 燒瓶中的柑橘皮需要先將水濾除後，橘皮再倒入回收桶內。不可倒入水槽，以免堵塞水管，造成清理不便。
5. 萃取過的液體回收至有機廢液桶。過錳酸鉀檢測液倒入酸廢液桶。

實驗五 以蒸氣蒸餾法提煉果皮中的 *d*-Limonene

組別：

姓名：

日期：

數據紀錄：

柑橘皮重：_____ g

d-Limonene 的實際產量：_____ g

d-Limonene 產率百分比：_____ %

d-Limonene 加入 KMnO_4 顏色的變化：_____

d-Limonene 香味描述：_____

問題回覆：

1. 蒸氣蒸餾所得到的精油與一般蒸餾所得的精油比較有什麼好處？

2. 如何判斷 *d*-Limonene 已完全被蒸出？

3. 有哪些方法可判化合物結構中有斷雙鍵的存在？

實驗六 酒精的製造及檢驗

目的：以醱類發酵的方法製造酒精，並檢驗其特性。

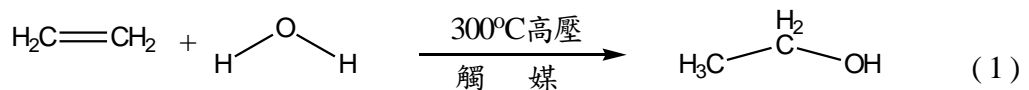
原理：

一、發酵與製酒原理

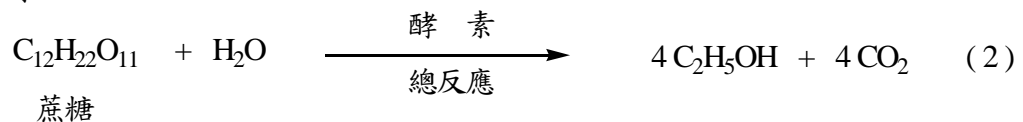
「發酵(fermentation)」一詞最早用於描述釀酒過程中氣泡產生的現象，其成因已知為微生物利用釀酒原料中之糖類成分代謝產生了二氧化碳且釋放至外界。因此，早期對「發酵」一詞之定義限定在代謝糖類成分產生酒精及二氧化碳。然而隨著科學知識及加工技術之演進，發酵不再侷限於釀酒領域，舉凡因微生物之生理活動而引起的化學變化，將有機物分解轉變成小分子且對人體有益之物質的現象，皆稱之為「發酵」。在有文字歷史之前，就有發酵技術。麵包、酒、醬油、泡菜等的製造都涉及發酵過程。化學科學也一直努力改進。乙醇是第一個了解的有機化合物。醋酸是第一個製造的酸，由酒氧化變酸得到。

乙醇的工業製法有二種：

乙烯和水



醱的發酵



本實驗，利用發酵法製酒（乙醇）。與商業生產酒精飲料相似。但工業生產，全程步驟不同，每一步驟都有特定酵素加速反應。

酵母細胞生長過程中，產生酵素。酵素使反應開始，將蔗糖分解變成較簡單的葡萄糖與果糖。兩者的分子式都是 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。隨後又有不同的酵素反應，最後變成酒。反應的最後一步是乙醛還原成乙醇。唯一不同的，酵素使反應在低溫下進行。

全程反應中，沒有空氣是很重要的一環。氧氣充足，酵母以醱為營養，迅速繁殖，醇的產量少。醇量少，氧化為乙醛量也少，再氧化得 CO_2 和水。缺氧下，少量糖供應

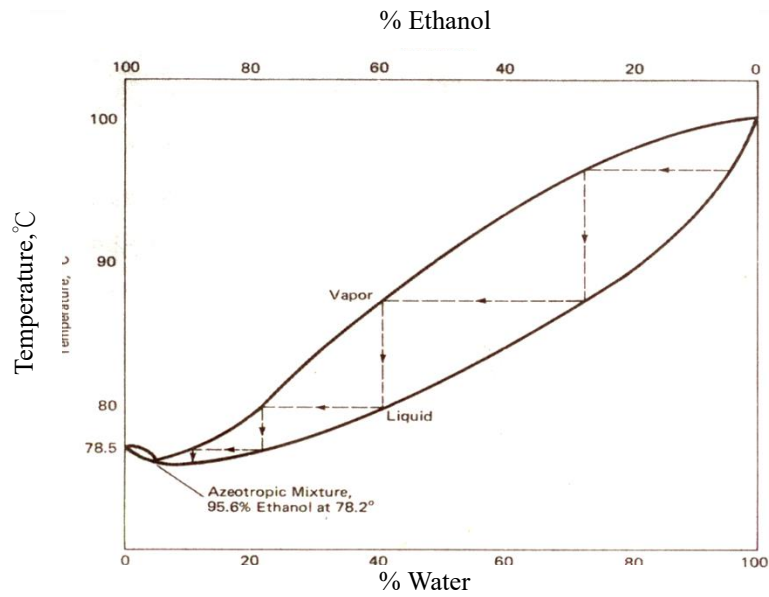
酵母繁殖，大部分變成酒精。在缺氧下，反應式(2)發酵反應繼續進行。至乙醇濃度為14%為止。欲提高酒精濃度，需蒸餾。本實驗中，最重要步驟是蒸餾，再利用蒸餾濃縮的乙醇做一些定性實驗。

酒類製品是最習見於不同民族的發酵食品，無論是釀造酒(啤酒、清酒、葡萄酒等)或蒸餾酒(威士忌、白蘭地、伏特加等)皆是利用微生物之作用分解原料中之成分，特別是醣類成分，而產生酒精及特殊風味，如 carboxylic acid 與其他醇會結合為酯。傳統製程中酒發酵過程可概分為「前發酵」(主發酵)及「後發酵」(貯酒)；前者係使已降解糖化之原料經由微生物(酵母菌)之作用生成酒精、二氧化碳及部分香氣與風味成分，而後者係利用殘存之糖分於低溫下儲存於木桶中持續進行作用，與空氣中氧反應醛量增加，溶液又由木桶萃取出 tannins 及 frufural 等物質以完成酒類產品之澄清化及風味熟成。

二、共沸點混合物

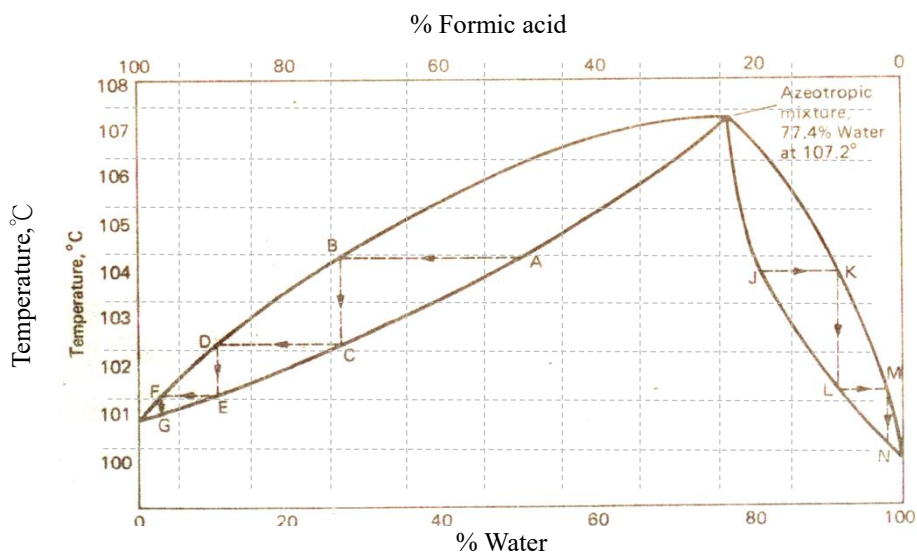
共沸點混合物 (Azeotropic mixtures) 指的是當兩種或多種不同成分的溶液，以一個特定的比例混合時，在固定的壓力下，僅具有一個沸點，此時這個混合物即稱做共沸物。在共沸物達到其共沸點時，由於其沸騰所產生的氣體部份之成分比例與液體部份完全相同，因此無法以蒸餾方法將溶液成份進行分離。也就是說，共沸物的兩個組成物，無法用單純的蒸餾或分餾的方式分離。此種混合物無法經分餾法純化，且其沸點固定 (fixed boiling point)，有兩種形式：

1. minimum-boiling-point azeotrope: 發生在混合溶液的蒸氣壓大於任一組成液體的蒸氣壓，如圖一為 Ethanol 與 Water 的沸點曲線圖，當溶液達 95.6% 的 Ethanol 與 4.4% 的 Water 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 Ethanol 與 Water 完全分離。



圖一 Minimum-boiling-point azeotrope

2. maximum-boiling-point azeotrope：發生在混合溶液的蒸氣壓小於任一組成液體的蒸氣壓，如圖二為 Formic acid 與 Water 沸點曲線圖，當溶液由 77.4% 的 Water 與 22.6% 的 Formic acid 組成時，其共沸點混合物為 107.2°C，因此亦無法將 Formic acid 與 Water 完全分離。

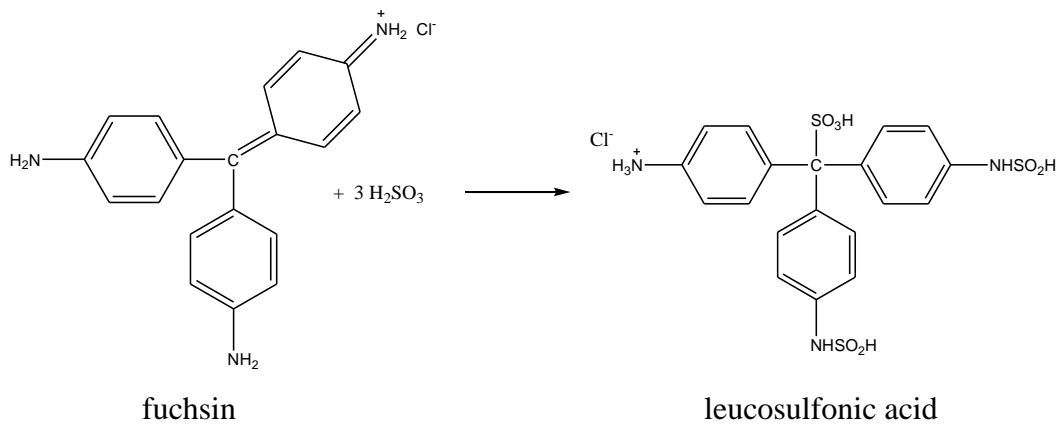


圖二 Maximum-boiling-point azeotrope

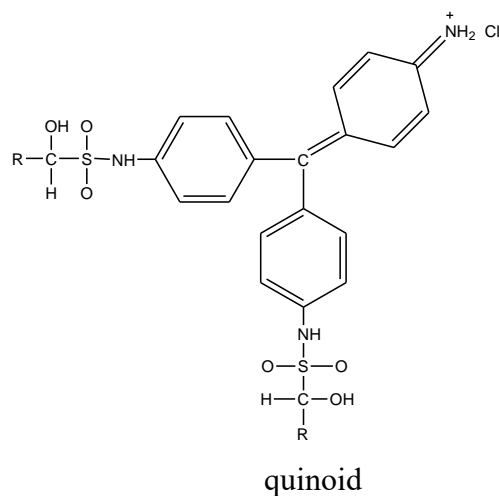
三、甲醇性質與檢驗

CH_3OH 稱為甲醇， C_2H_5OH 稱為乙醇，俗稱酒精，甲醇與乙醇都是醇類。對人身而言卻大不相同。甲醇劇毒，即使蒸氣也高度危險。醇類進入人體，其氧化反應在肝臟內進行。甲醇第一次氧化為甲醛，接著再氧化為甲酸，這一連串產物都有毒，破壞代謝系統。乙醇在人體先氧化成乙醛，毒性為甲醛的 1/60，再氧化成醋酸。人體代謝反應，醋酸是一正常產物，與蛋白質的形成有關。最後醋酸再氧化得二氧化碳和水。

假酒檢驗過程先讓甲醇氧化成甲醛，甲醛再與晶紅(fuchsin)反應。晶紅是一個粉紅色的顏料，它會與亞硫酸作用得到無色的 leucosulfonic acid，這個反應是由於亞硫酸與晶紅中的 quinoid 部分進行 1,6-加成所導致的：



這個 leucosulfonic acid 是很不穩定的，當加入醛類化合物時很容易反應脫去一分子亞硫酸並得到一藍紫色的 quinoid 顏料，結構如下：



實驗藥品與器材：

藥品	用量	藥品	用量
蔗糖	5 g	酵母粉	2 g
甲醇標準液	1mL	3%高錳酸鉀溶液	5mL
5%草酸溶液	5mL	亞硫酸一對玫瑰苯胺鹽酸鹽溶液	5mL

器材名稱	器材名稱	器材名稱	器材名稱
製酒瓶組	100mL 燒杯	手套	橡皮筋
100mL 圓底燒瓶	攪拌子	10mL 量筒	試管 2 支
分餾管	三叉管	冷凝管	溫度計座
溫度計	L 型接收管	水管 2 條	C 型磨砂口夾*3

實驗步驟：

*上課前準備

1. 取回上週製作自己組別的製酒瓶，請勿取錯班級。
2. 準備分餾實驗之所需器材

一 酒精製造：僅供實驗用，切勿飲用

1. 用 300mL 製酒瓶，內裝 5 g 蔗糖，50mL 水（或各種口味之果汁）。搖動使糖完全溶解。
2. 秤 2 g 酵母粉倒入 100mL 燒杯中，加入步驟 1 之糖水 5~10 mL 攪拌均勻倒入步驟 1 的製酒瓶中。攪拌均勻，酵母粉不要附在瓶壁。（注意：酵母粉難溶解加入水後會呈黏稠狀，須花較多時間才可拌勻）
3. 使用橡皮筋將手套固定在製酒瓶組上方出口如右圖所示：



圖三 酒精發酵裝置

4. 製酒瓶儲存在 20~25°C 七天。發酵成功與否，可由手套膨脹程度判斷。
5. 裝置分餾設備，如**實驗四之分餾裝置**。
6. 取 50mL 發酵液，倒入蒸餾瓶內並加攪拌子。再檢查溫度計是否正確。
7. 開始蒸餾操作，溶液沸騰後變壓器調到 **5~6**，使溫度控制在 75~78.5°C 之間。
8. 收集蒸餾液，若溫度上升超過 78.5°C 即停止加熱並計算酒精的體積與產率。

二、假酒之檢驗：

1. 將蒸餾後的酒精濃度視為 95%，配製濃度 5% 的乙醇，供作檢液。
2. 精確量取檢液、甲醇對照標準溶液各 1 mL 分置於試管中及向助教領取未知檢體 A、B、C。
3. 分別加 3% 過錳酸鉀溶液 1mL 混合均勻，於 35~45°C 水浴中放置 5~10 分鐘，至過錳酸鉀褪色(紫色變棕色)。
4. 分別加 5% 草酸溶液 1mL 混合均勻等待試管內完全脫色。
5. 加亞硫酸—對玫瑰苯胺鹽酸鹽溶液 1mL，攪拌均勻，於水浴中靜置，若有呈現藍紫色者可取出即為假酒。

注意事項：

1. **加熱攪拌器勿開 Heat 鈕。**
2. 加熱包的使用方法：加熱包必須放在加熱攪拌器上，電源插頭插在溫控器上控制溫度。
3. 加熱功率不可開至最大，以免發生危險。溫控器大約最大開到數字 5-6 之間即可。
4. 假酒檢驗步驟加入藥品的順序一定要與講義相同。
5. 要拆卸加熱後裝置時須戴隔熱手套以防燙傷。實驗完畢待器材較冷卻後需先取出攪拌子再拆卸裝置。
6. 蒸餾出且未稀釋的酒精要回收至有機廢液桶。發酵液、稀釋後的酒及檢體廢液先收集到 100ml 燒杯再倒入酸鹼廢液桶。

實驗紀錄及報告

實驗六 酒精製造與檢驗

組別：

姓名：

日期：

數據紀錄：

一、酒精製造

1. 製酒溶液為_____，

描述成品的味道 _____

2. 收集的酒精體積 _____ mL，產率 _____ %

二、醇類的檢驗

醇類	顏色變化與描述
甲醇	
自製酒精	
Unknown A	
Unknown B	
Unknown C	

何者為假酒：_____

問題回覆：

1. 收集蒸餾液時，為何溫度上升超過 78.5°C即停止加熱？

2. 請寫出本實驗中，檢驗甲醇的反應方程式。

3. 假酒檢驗時，為何加草酸？若不加草酸有何影響？