

晶體的吸引力

高中組化學科第二名

豐原高級中學

作者：詹佳霖、鄭原忠

陳廷維、蔡華宇

指導教師：謝碧綿、楊海提

一、研究動機

結晶體是可以來自溶液的結晶作用，而周遭的事物，無所不在的晶體，引起我們探討的興趣。

二、研究目的

由晶體的培養出發，進而探討影響結晶的各種因素，並提出解釋。

三、研究過程與方法、結論與討論

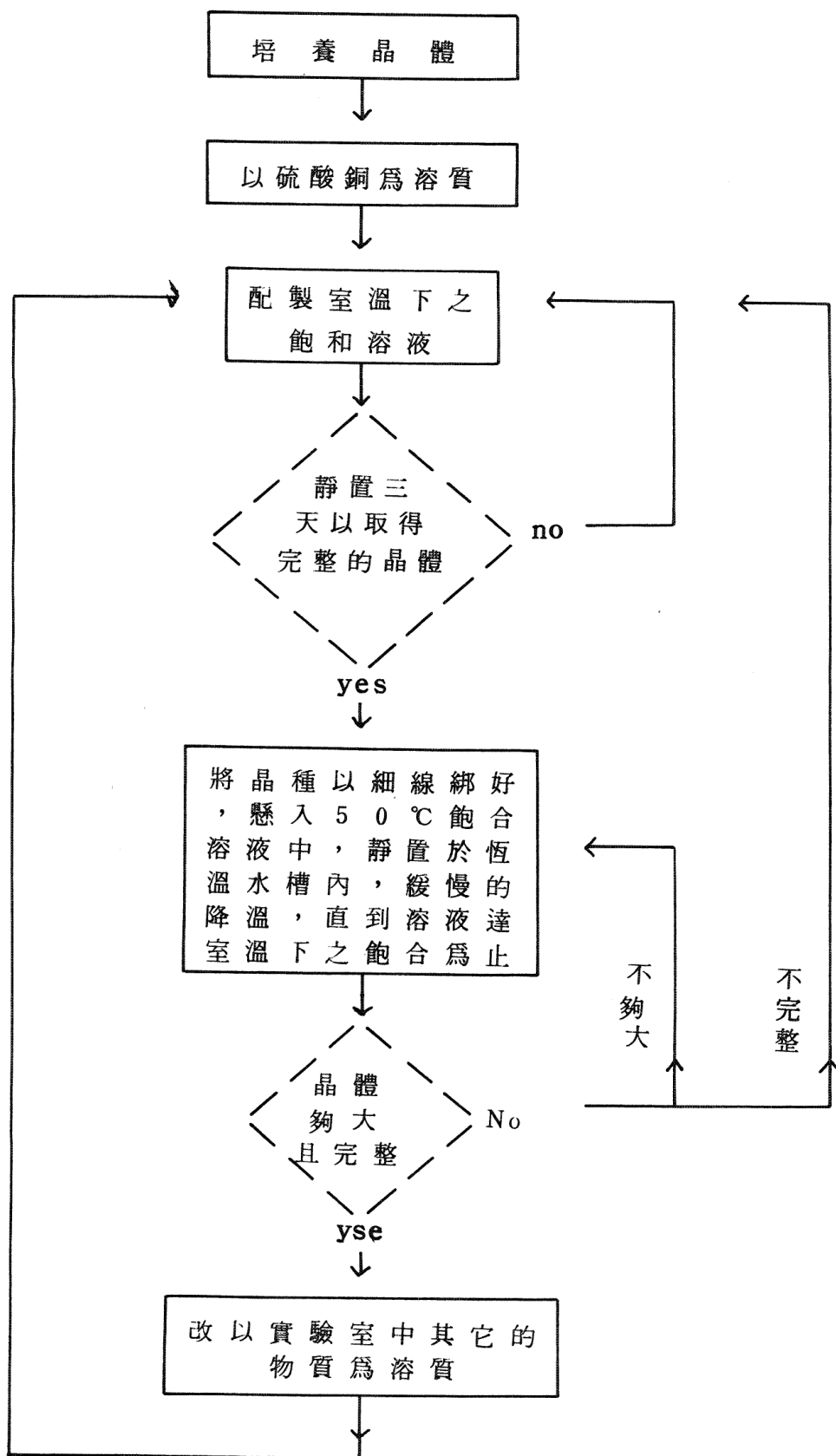
(一) (如圖一)

討論：

1. 在飽和溶液中，離子濃度的乘積有一定的數值，即是溶解度積，在真溶液中，二個離子的濃度乘積超過溶解度積時，便會造成結晶析出，這種結晶作用之所以發生，主要是因為帶有正電荷的陽離子，和帶有負電荷的陰離子互相包圍，互相聚合成一個粒子，一旦粒子生成了，則立即有陽離子或陰離子附在粒子的適當位置排列，而獲得了結晶所特有的構造和外形。
2. 結晶完成後常在加溫狀態靜置一段時間，在浸漬的期間，粒子小的會溶解，大的則成熟變成更大；小粒子溶解時，附在上面的不純物也同時進入溶液，然後類似再結晶精製法較純地在大粒子上而析出，如此可在過程中得到高純度結晶。

(二) 外界因素、它種溶質、晶種差異、添加溶劑之探討

結果 1.：(如表 1)



(圖一)

表 1

	恒 溫 槽	大 量 水	室 溫	冰 水
結 晶 狀 況	形成一個單一而大、晶形完整之晶體。	通常生成一個完整的晶體，但有時會生成 2、3 個或數個小晶體。	生成多個稍小之晶體，晶形交錯微亂。	形成無數個細小，晶形微亂的結晶。

(高：寬)	正 常	25	50	75
順磁場方向之一面和垂直磁場方向之比例	5.4 : 3.4	5.6 : 3.0	5.7 : 2.8	5.6 : 2.6

細 魚 線	可 生 成 完 整 大 型 晶 體
綿 線	偶 會 生 成 完 整 大 型 晶 體，但 通 常 形 成 樹 枝 狀 晶 體。

討論 1.

- (1) 在衡溫水槽中做梯式降溫時，乃是將系統保持於一“過飽和的平衡狀態”中，溶質除了在懸入之品種上析出之外，並不另外發生核，故效果最好，而其它方法誰隨著降溫愈快，效果也愈差，乃是快速的降溫，迫使系統中過剩的自由能增加，系統的不穩度變大，容易發生核，溶質也就不溶質也就不依原先理想的析出於晶種上，所以效果差。
- (2) 加大磁場時，晶體外型改變，順磁場方向的比例增大，和正常情況下比較，可知乃垂直磁場方向之晶體生長速度減緩之故，推論是因溶質離子垂直磁場方向運動時，會受磁場的作用而干擾了結晶，而順著磁場之離子運動並不受到磁力作用之故。
- (3) 綿線和釣魚線在懸掛的效果上是相同的，但是因為材質、外型不同，而造成了差異，綿線外表有許多細毛絲，容易成為溶質之發生核（雜質）；另外，綿線材料中有許多細孔，容易吸附多個溶質中未達到極界大小的溶質團塊而發生核，是以常形成“結晶樹”；但釣魚線外表光滑，且材質不吸水，故效果較佳。

(4)如果搖動溶液，相同的，會造成系統不穩定性增加，而促成了核的發生，倘若搖動的愈加激烈，發生的核便愈多，晶形便愈小，另外，以攪拌棒子激烈攪動時，溶液中不穩定之水流亦影響了溶質的析出，造成了晶形的不完整。

(5)灰塵落在溶液中，若大小超過臨界大小時，則會吸附溶質，成為發生核，又因灰塵無固定晶形，故結晶形成雜亂的晶形。

結果 2：（如表 2）

表 2 溶液中加入它種溶質對硫酸銅結晶之影響

	正常硫酸銅	硫酸銅+硫酸鎳	硫酸銅+氯化鈉	硝酸
結晶狀況	晶體不透明 共有 6,7,6 = 19 面	晶體變成完全透明微帶綠色共有 5,7,5 = 17 面 晶體改變。	晶體兩側各有一三角形區域仍不透明，其餘部份變成透明，共有 6,7,6 = 19 面 晶形亦改變。	不變化

PH 值對硫酸銅結晶之影響

PH \ 晶體	硫酸銅	酒石酸鈉鉀	氯化鈉
4	成薄板狀	—————	不變化
5	晶形變薄	—————	不變化
6	正常	正常結晶小	不變化
7	正常	正 常	—————

討論 2：

(1)在硫酸銅溶液中加入硫酸鎳再培養，原本我們的預期是不變化，但結果却改變了，並且結晶變的透明了，加入氯化鈉之結晶亦有變化，於是我們便進而去找有關這方面的資料，也發現了此種現象之其它例子，如在

氯化鈉中加入二氯化錳以使其透明，加入尿素使晶形改變……等，有許多；而為何會有這些情形呢？由微綠之晶體和我們另作之小實驗；將此晶體溶解再滴以丁二酮二巧檢驗，證明了此晶體中有鎳之存在；由此推之，可知道兩原子半徑相差不甚大之銅離子及鎳離子，都含進了結晶中；我們所得到的是硫酸銅和硫酸鎳的混合晶體；至於為何會變透明或晶形的改變是如何的，恐怕就只能借 X 光繞射等我們無法做的實驗方法來驗證之了。

- (2) 在溶液中氫離子濃度高時，硫酸銅，酒石酸鈉鉀皆受影響，尤其是酒石酸鈉鉀在 PH 4 時，溶解度特大，甚難培養；但氯化鈉則看不出有甚大影響，推論是由於，酒石酸根離子等在溶液中會以共軛酸的形式存在，是以影響了結晶，而氯化鈉則無此情形，是以影響不大。
- (3) 由於溶液之中之它種溶質（異物）較少，不易吸附硫酸銅團塊而發生核，因此經過純化的硫酸銅可以得較少其它核的發生，這和實驗的結果不加其它溶質，再怎樣做硫酸銅的結晶總是不清徹，因此可以確定硫酸銅中間的不清徹，並非由雜質所引起的。
- (4) 由實驗的結果，我們歸納出加入它種溶質的影響可能有：
 - ㄅ 使晶形改變
 - ㄆ 使結晶速度改變
 - ㄇ 結合成複鹽析出
 - ㄎ 由另外一種溶解度較低之溶質析出
 - ㄏ 不變化

至於其影響是否有一定之規率，其機制如何，恐怕只有靠著學弟們繼續努力探討了。

結果 3：（如表 3）

表 3 晶種外型不同對結晶生長之影響

	完整晶種	兩片晶種	磨去一稜	割一缺口
結晶狀況	生成一個完整大型晶體。	生成兩個交錯在一起之大型晶體，和原本懸入之晶種之外型相似。	磨去之一邊漸漸長成，最後恢復原本晶型。	由 V 字型缺口為界，最後生成兩個交錯之大晶體。

以它種物質爲晶種對結晶生長之影響

	硫 酸 鎳	氯 化 鈉	小 石 子
結 晶 狀 況	有少部份溶解，少部份長成一團雜亂，吸附在一起之硫酸銅晶體。	有少部份溶解，少部份長成一團雜亂，吸附在一起之硫酸銅晶體。	長成一團雜亂，吸附在一起之硫酸銅晶體。

討論 3：

- (1)由植入晶種的差異中所能觀察到的各種現象，證明了晶體的成長是依其原有的外形往各面的平行方向生長出來。而受到破壞的面其生長速度較快。
- (2)由第三個實驗我們觀察到一個很有趣的現象，那就是晶體也有分辨、異我之機制；只要是外物，結晶就是生成不規律的團塊；其實這和溶質結晶有關，不論是硫酸鎳、氯化鈉或小石子，其內正負離子之大小、排列方式均和硫酸銅不相同，因此，硫酸銅成長的方向便端視前幾個附著於其上的硫酸銅團塊而定，就造成了結晶成不規律的團塊。

四、討論

(一)這四種方法，經過我們實驗的證實，都可以用以培養晶體，但也都互有利弊，以下分項討論：

- 1.第一種方法乃利用溶質在不同溶劑中溶解度之不同來做溶質的結晶，如圖，由B瓶中蒸發出來的酒精蒸氣會緩慢溶入A瓶中，使A瓶中的溶質析出。用這個方法可以培養出良好的結晶，有免除了一般養晶操作中控制溫度的煩瑣過程，容易操作、節省溶質等優點，並且如氯化鈉等隨溫度變化，而溶解度變化不大之溶質，也可以用此法培養出良好的結晶，但是因酒精溶入水中時，並爲完全分均勻分布於水溶液中，如圖：致使上層酒精濃度比下層高，假如溶質是對酒精的溶解度甚小，如硫酸鎳等，則在上層便會發生核，而造成失敗，另外，溶質假如會和溶劑反應者，亦不適用此法。
- 2.第二種方法是利用半透膜的特性；外界大燒杯中存放著酒石酸鈉鉀之飽合溶液，管內存放著硫酸銅之飽合溶液，中間隔以一半透膜，由於酒石酸鈉

鉀之溶解度大，離子化程度亦大，所以依 $\pi = CRT$ ，其滲透壓也就較大，因此其淨效應為硫酸銅溶液中的水會向燒杯內滲透，造成濃度上升，超過飽和，溶質便析出到晶種上；我們在操作這個實驗時，半透膜是利用玻璃紙和豬腎的濾膜，所以其效果並不甚佳，不過也得到了晶體（不甚大）；由於是利用溶液的滲透壓來操作，固有先天上的限制。

3. 因為經由溶劑的蒸發亦會加大濃度，所以也可以用來培養晶體，而這個方法以溶劑的揮發性大者為宜，例如以水作，效果不錯，但極其漫長的等待倒是免不了的，大體而言，只要溶質適當，溶劑適當，這個方法的效果是很不錯的。

4. 這個方法是利用離子效應“擠”出硫酸銅；由於溶劑中無硫酸鎳，故硫酸鎳會溶解，造成硫酸根離子濃度上升，使硫酸銅析出；在作這個實驗之前，我們預期硫酸鎳晶體上亦可能附著有硫酸銅晶體；但事實不然，仔細觀察，發現硫酸鎳溶解時形成一下沉的密度流，使得硫酸鎳晶體周圍的溶液皆能維持未飽和，經過多次的觀察，我們也發現了一般晶體結晶時，也有一種密度流隨時維持晶體周圍的。

(二) 在提出這四種方法之後，我們更依據我們所知道的式子，嘗試著推導一下利用各個方法在 2 升的 1 M 硫酸銅溶液中提存 100 克硫酸銅所需耗費之約略能量：（如表 4）

表 4

加熱蒸發	它種溶劑	逆滲透法	常溫蒸發
4340 Kj	4430 Kj	3.19 Kj	4000Kj

（詳細計算請見附錄）

由這些數據可以看出，逆滲透法耗費之能量和其它方法者比較，約差 1400 倍之譜，可見我們平常所用方法耗能之可怕。

※因篇幅所限，資料刪掉不少，懇請原諒！

五、參考資料

(一) Crystals, P.Kratochvil

(二) The Merck Index, Martha Windholz, 9th, MISC

(三) 梁繼文，礦物學上，下，五南圖書出版公司，76 年 12 月版

第一、二、三、四、十二、十三、二十四章

(四)余樹楨，晶體之結構與性質，渤海堂文化公司，76年12月版

第十四、十五、十八章

(五)鄭華生，無機半微量定性分析，歐亞書局，第三版 第136頁

(六)Chemistry, Clyde R. Dillard and David E. Goldberg Chap 18.19

(七)徐泰謀，晶體與晶體生長，徐氏基金會

(八)曾國輝，大學化學，東華書局 第五、十四、十六章

(九)化學技術手冊，大中國圖書公司

附錄

附錄(一)：

計算利用不同之三種方法由相同的 0.5 M CuSO_4 2升中提存 CuSO_4 100(g)
，所需耗費之能量之約略值。

$\therefore \text{CuSO}_4$ 分子量 159.5 ; 20°C 時溶解度約為 $14.52 \text{ g CuSO}_4 / 100 \text{ g H}_2\text{O}$

密度約為 1.21 g/cm^3 \therefore 飽和溶液之濃度 $\doteq 0.962 \text{ (M)}$

$\therefore \Rightarrow$ 依附錄(三)中所推得之式子， $d = 1 + kC$; $k \doteq 0.22$

$\Rightarrow 0.5 \text{ M CuSO}_4$ 密度約為 1.11 g/cm^3 , $\therefore 0.5 \text{ M CuSO}_4$ 2升中 \Rightarrow 溶液
重 2220(g) ; CuSO_4 : 159.5(g) ; H_2O : 2060.5(g)

欲得到其飽和溶液須除去水 \Rightarrow

$$2060.5 - (159.5 / 14.52) \times 100 \doteq 962.02 \text{ (g)}$$

欲由此飽和溶液中得到 100(g) CuSO_4 須再除去水

$$\Rightarrow 2060.5 - 962.02 - 100 \times \frac{90}{159.2 + 90} - \frac{59.5}{14.52} \times 100 \doteq 652.63 \text{ (g)}$$

\therefore 共需除去水 1614.65 (g)

\therefore 利用升溫蒸餾除去 H_2O 再降溫結晶之方法耗能

$$\Rightarrow [2220 \times (100 - 25) + 1614.65 \times 540] \times 4.18 \doteq 4.34 \times 10^6 \text{ (j)}$$

以逆滲透法耗能：

設在排出水 $V \text{ m}^3$; 濃度 $C = (V_0 - V)^{-1} = (2 \times 10^{-3} - V)^{-1}$;

\therefore 滲透廣大 = $CRJ = R \cdot J \cdot (2 \times 10^{-3} - V)^{-1}$

$$\therefore w = \int P \cdot dV + \int P_2 dV = R \cdot J \cdot \int_0^{9.62 \times 10^{-4}} \frac{1}{2 \times 10^{-3} - V} dV + R \cdot J \cdot 0.962$$

$$\times 10^3 \times 6 + 2.63 \times 10^{-6} = 8.314 \times 298.5 \times m(1.927) + 8.314 \times 298.5$$

$$\times 0.6278 \div 3185.8(j)$$

用加入酒精的方法若加入酒精到水之 mol 分率 x 時；酒精加入 3

$\Rightarrow 46 \times (1-x) \times (2060.5/18x)$ 。此時溶解度需有：

$$y = \frac{+19.5 \times (249.5/159.5)}{46 \cdot (15x) \cdot (2060.5/18x) + 2060.5} \times 100 \Rightarrow y = \frac{2.91 x}{1.643 - x}$$

在實驗所得的水—酒精 mol 分率和溶解度之關係圖上繪出曲線得其交點約在

$x = 0.57$ 時； \therefore 共需加入酒精 $46 \times (0.43) \times (2060.5/18 \times 0.57)$

$\div 3972.4(g)$ 從表面上看，這似乎不浪費許多能源，但實際上要再得到這

$3972.4(g)$ 之酒精，便要再蒸餾好幾次；倘若以最少的能量，蒸餾一次

計之，也需要 $\Rightarrow [3972 \times (78-25) \times 0.621 + (2220) \times 1 \times (78-25)$

$\times 1 + 3992 \times 204.26] \times 4.18 = 4.43 \times 10^6(j)$

用在 40°C 時蒸發耗能，水在 40°C 時蒸氣壓約為 $50 \text{ mm} \cdot \text{Hg}$ 故依 Clausins

- Clapeyron equation；其蒸發

$$\Rightarrow 10g \left[\frac{1}{(50/760)} \right] \div \left(\frac{\Delta H_v}{2.303 \times 8.314} \right) \times \left(\frac{373.5 - 313.5}{373.5 \times 313.5} \right) ;$$

$$\Delta H_v \div 44161.2 (j/mol) \text{ 焓}$$

\therefore 要蒸去 $1614.65(g)$ 之水 $\Rightarrow (1614.65/18) \times 44161.2 \Rightarrow 4 \times 10^6(j)$

僅稍小於以加熱汽化之方法。

附錄(二)：

在作附錄(一)的計算後，我們突發奇想：既然利用蒸發的方法是如此的浪費能源，那麼是否可以將逆滲透的方法應用在工業上呢？

\Rightarrow 台灣西南沿海的製取粗鹽的鹽田極多，假如在其上鋪以一層太陽能電池，

再以逆滲透的方法製取粗鹽呢？先計算一下原來曬鹽的方法：

設原來曬鹽的方法中，太陽能被 H_2O 吸收而蒸發之效率有 60% (估計值)

；而海水中鹽分的存量約為 3% ，全部以 NaCl 計，今在一艷陽天，水溫高達 35°C ，則

依 Clausins-Clapeyron equation，水的蒸發焓有以下關係式：

$$10g \left(\frac{1}{\frac{30}{760}} \right) = \left(\frac{\Delta H_v}{2.303 \times 8.314} \right) \times \left(\frac{373.5 - 308.5}{373.5 \times 308.5} \right)$$

$$\therefore \Delta H_v \div 4.8 \times 10^4 (j/mol) \div 2646.89 (j/g)$$

\therefore 若有 Ej 之太陽能，至多可蒸去 H_2O $0.6 \cdot E / 2646.89(g)$

\therefore 可得鹽： $[0.6E / (2646.89 \times 97)] \times 3 \div (1.43 \times 10^5)^{-1} \cdot E(g)$

\Rightarrow 一般而言，太陽能電池將光能 \rightarrow 電能，其效率約有 15% ，假設機械運轉

的效率約為 80 % ; \therefore 光能 \rightarrow 機械能效率約有 12 % , 若欲用逆滲透法得到 n (g) 的鹽, 則至少須除去 $(n/3) \times 100$ (g) 海水中之 $(n/3) \times 97$ (g) 之水分 ; 飽和濃食鹽水密度為 1.2 g/cm^3 , 25°C 時溶解度約為 $35.7 \cdot \text{g}/100\text{gw}$ \therefore 飽和溶液之濃度 $M \doteq [(35.7/36.5)/(135.7/1.2)] \times 1000 \doteq 8.65 \text{ (M)}$; 密度 $d = 1 + k \cdot C \therefore k \doteq 2.31 \times 10^{-2} \Rightarrow d = 1 + 2.31 \times 10^{-2} \cdot C$ \therefore 海水密度 $d \doteq 1 + 2.31 \times 10^{-2} \times [(3/36.5)/(100/d)] \times 1000 \doteq 1.02 \text{ (g/cm}^3)$

\Rightarrow 海水濃度約為 0.84 (N) \therefore 原來 $(n/3) \times 100$ (g) 海水體積為 $(n \cdot 100) / 3.06 \text{ (ml)}$, 水體積有 $97n/3 \text{ ml}$, 而到達飽和要除去水 $\Rightarrow 97n/3 - (n/35.7) \times 100 \doteq 29.53n \text{ (g)} \doteq 29.53 \text{ ml}$ 飽和 \rightarrow 析出所有鹽須再除去水 $2.81n \text{ (g)}$

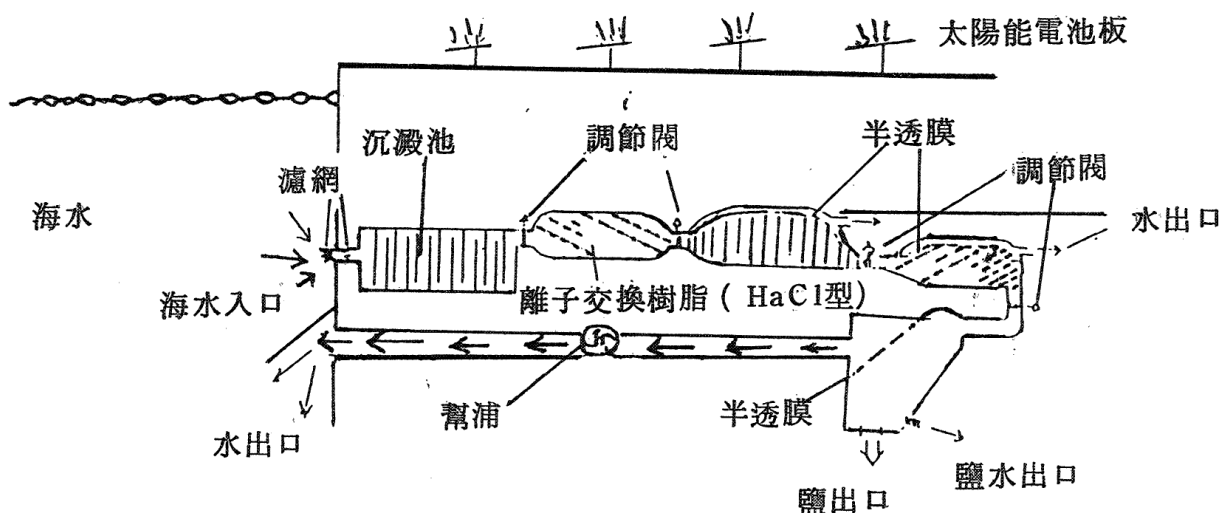
$$\therefore w = R \cdot J \int_0^{(29.53n \times 10^{-6})/36.5} \frac{1}{[(100n/3.06) \times 10^{-6}] - v} \cdot dv + R \cdot j 8.65 \times 10^3 \times 2.81 \times 10^{-6}$$

$$\doteq 159.1n + 60.32n \doteq 219.42n \text{ (j)}$$

\therefore 同樣得到 $E/(1.43 \times 10^5)$ (g) 之 NaCl 須能 $219.42 \times E/(1.43 \times 10^5) \doteq E/651.72 \text{ (j)}$

相當於日曬法之 651.72 分之一倍 !!

且若使用以下之設備還可製取精鹽 : (如圖二)



圖二

附錄(三) :

固體溶於水中, 溶液之密度和其濃度之關係 :

設原固體溶質濃度 $\rho \text{ g/升}$, 分子量 M , 共有 V_1 升之溶於 V_2 升之水中, 配成

濃度 C 之溶液，其密度為 d ；而 V_1 升之溶質溶於水中佔體積 $V_1 \cdot r$ ；溶液體積： $V_1 \cdot r + V_2$ ； $C = [(V_1 \cdot \rho) / M] / V_1 r + V_2$

$$\therefore V_2 = (V_1 \rho - V_1 \cdot M \cdot C \cdot r) / M \cdot C$$

$$\begin{aligned} \therefore d &= \frac{V_1 \rho + 1000 V_2}{V_1 r + V_2} = \frac{\rho + 1000 (\rho - M \cdot C \cdot r) / M \cdot C}{r + [(\rho - M \cdot C \cdot r) / M \cdot C]} \\ &= \frac{\rho + 1000 \rho / (M C - 1000 r)}{\rho / M C} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow M C + 1000 - (1000 M C \cdot r / \rho) \Rightarrow 1000 + [M - (1000 \cdot / \rho) \cdot r] \cdot C \text{ (g/L)}$$

$$\Rightarrow d = 1 + k C \text{ (g/cm}^3 \text{)}$$

評語

培養漂亮的晶體可能是藝術不是科學，但是本件作者擬以科學方法探討影響結晶形成的各種因素，並試以解釋。利用溫度的控制培養晶體，細心地培養出硫酸銅與硫酸鎳的大結晶，晶形相當完整，值得鼓勵。