

中華民國第 51 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國中組 化學科

第二名

030201

水滴中的「晶」靈

學校名稱：國立高雄師範大學附屬高級中學

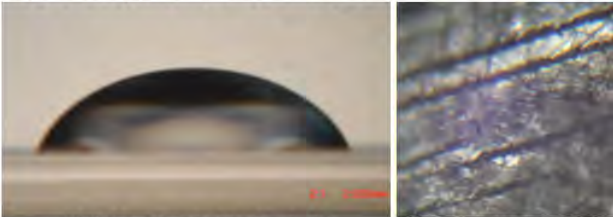
作者： 國二 葉宗儒 國二 蔡耀瑋	指導老師： 許峰銘 廖幸芝
-------------------------	---------------------

關鍵詞：顯微鏡、晶體、晶形

摘要

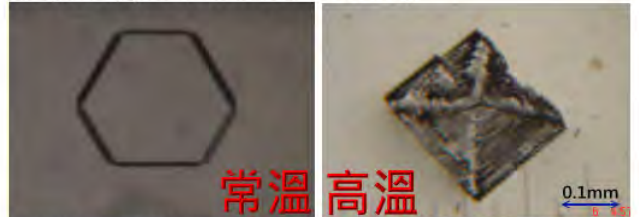
本研究使用水珠結晶法，以低倍數顯微鏡，快速且容易的觀察到結晶的細部變化。再以加蓋、過濾、重力與音波為變因，探討其對晶體成長的影響。過濾可以去除晶種，使晶體呈現分散式生長的機率高。加蓋蒸發慢，晶體成長慢，容易有高透明度的規則晶體。水珠中過飽和度濃度的高低與均勻，會影響晶面上各點的成長速率。速率不一致，晶面上會出現紋路。高頻率聲波，疏部與密部也會造成晶面旁的濃度時高時低，導致晶體出現不規則。反觀晶型只與離子半徑比有關，離子半徑比 0.414~0.732 間，會形成立方晶系（正立方體晶體）。但若半徑比越接近 0.414，晶體越容易吸水，形成含有結晶水的晶體。半徑比越接近 0.732，越容易形成長棒狀的晶體。

氯化鋰(離子半徑比=0.331)



常溫下吸水能力太強，不長晶的氯化鋰水珠
高溫強迫蒸發後的氯化鋰晶體

碘化鈉(離子半徑比=0.441)



常溫下長出的碘化鈉六角形單斜晶系晶體
高溫強迫蒸發後長出碘化鈉立方晶系晶體

氯化鈉(離子半徑比=0.536)



生長初期,無X紋

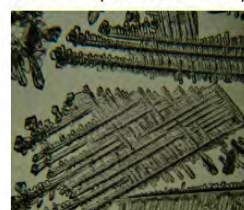
晶體變厚變大,X紋開始出現

氯化鉀(離子半徑比=0.735)



常溫下長出立方晶系的晶體,在外型上長方形與正方形兩種都有

氯化銻(離子半徑比=0.934)



常溫不長晶,強迫蒸發長出長條網狀晶

氯化鈉晶體--立方晶系



有蓋實驗·側看晶體發現的階梯狀結構

表面水平

壹. 研究動機：

幾個月前，許多媒體都報導了由尼康贊助，2010年"微觀攝影大賽"的獲獎名單，第一名是蚊子心臟的照片。用顯微鏡加相機把肉眼看不到的世界拍下來，好像是一個很不錯的點子，在老師的協助下，取得了相機固定器後，我也開始拍攝這樣的照片(右圖)。其中，拍攝水珠與晶體的照片，引起了極大的興趣。小小一顆水珠中，隨著水的蒸發，透明而規則的幾何圖形，就會出現在眼前。觀察食鹽結晶成長，卻發現有些水珠中的食鹽顆粒較集中，有些較為分散，而且發現顆粒形成的速度有快有慢。於是在老師的指導下，我們把這些零星拍攝的照片，開始做有系統的研究，希望能由這個角度發現晶體的新世界。



飄浮在水面的鹽晶

貳、研究目的

本研究希望能找出品體規則且透明成長的變因，而對於不同的鹽類，也希望能夠找出影響其晶形改變的原因。對於一般的流言--我們懷疑是否聲音也會對水珠中的晶體成長產生影響。基於以上疑問，我們進行以下的實驗：

一、研究影響食鹽晶體成長的各項變因：

- (一) 純水與飽和食鹽水溶液的水珠在顯微鏡下蒸發，水珠高度與寬度的變化情形。
- (二) 利用容器是否加蓋，控制水分蒸發速率後，長晶的變化為何？
- (三) 飽和食鹽水溶液在未加入晶種的條件下，有過濾長晶和未過濾長晶的差異。
- (四) 在未加入大晶種的條件下，未飽和與飽和食鹽水溶液蒸發長晶的差異。
- (五) 在不同頻率的聲音中，使飽和食鹽水溶液水珠長晶，觀察其中的變化。
- (六) 調整顯微鏡位置，側拍食鹽水液滴下緣，觀察重力對晶體成長的影響。

二、配置不同種類的鹼金屬(鈉、鉀)鹵化物、硝酸鹽、碳酸鹽等..的飽和鹽類水溶液，在載玻片上滴成水珠，進行蒸發，並以顯微鏡觀察水珠內的變化，分析晶體外型與成長方向、速率，以數位攝影機錄下晶體成長過程進行探討。

參、研究設備、藥品、器材

- 一、儀器設備：顯微鏡、攝影機、玻璃棒、鐵架、培養皿、玻片、電子溫溼度計、封口膜、吸量管、漏斗、濾紙、測微尺、微量吸量管、方型試管、恆溫槽
- 二、藥品：氯化鈉、氯化鉀、碘化鈉、碘化鉀、溴化鈉、溴化鉀、硝酸鈉、硝酸鉀

肆、研究過程與方法

一、研究過程：

本研究主要的方向是在微小的液滴中培養晶體。因為水分蒸發²，溶質量減少而析出微小晶體，在顯微鏡下觀察與記錄，並與測微尺互相對照，找出晶體成長時，所出現的各種現象的原因。進而探討晶體外型、顆數、集中分散、成長速度、成長位置、晶面紋路的有無、規則與不規則比例的測量與分析。

二、研究方法：

(一) 飽和鹽類溶液配置過程：



倒入藥品
→
攪拌器
攪拌



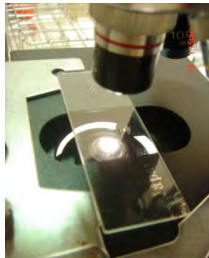
放入
→
恆溫槽
備用



每一種飽和溶液必須保持底部有沉澱持續一日以上,才可以取出上層溶液,過濾後,進行實驗,以確保溶液呈飽和狀態

(二) 水珠蒸發實驗流程：

我們使用吸量管吸取 0.01ml 配置已飽和鹽類溶液，並將它滴在測微尺上，在顯微鏡下觀察，同時在固定時間下，用相機拍攝晶體的成長狀態。測微尺在實驗後用水清洗，並使用丙酮沖過加速乾燥。

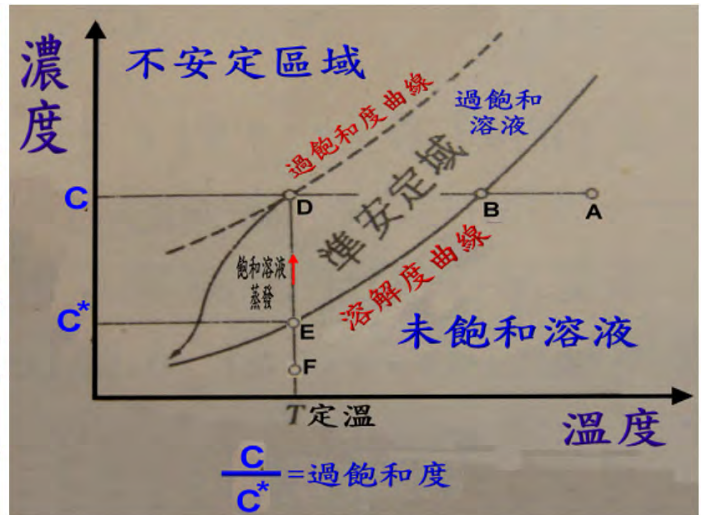


放入顯微鏡下觀察



錄影記錄時間與變化

結晶析出過程	核的生成 均勻相(1次)核發生	結晶面成長 非均勻相(2次)核發生
結晶析出條件	濃度上升到過飽和度曲線或在準安定域內攪拌	在準安定域內加入晶種
實驗操作	過濾溶液後的水珠蒸發結晶	不過濾或故意吸入晶體在水珠中蒸發結晶



三、文獻查閱：

(一) 晶析是藉由過飽和狀態到飽和狀態的濃度差，使溶質析出，而把溶液中的目的成份轉成結晶分離。

(二) 以右圖說明晶體析出的理論⁵：定溫下飽和溶液蒸發時，溶液越過 E 點，進入準安定域(過飽和溶液)；在過飽和狀態下，加入晶種或攪拌，會破壞過飽和狀態，使晶體析出，過飽和度越大，晶體析出越快，不易形成規則外型的晶體。

(三) 晶體析出的過程中可分為核的生成與結晶面成長兩個階段，由這兩個階段共同決定整個結晶析出成長的速度。



0.01ml 水珠

四、在以顯微鏡觀察溶液的過程中，常會發現鹽類的析出，藉由攝影機，我們很容易的觀察到晶體是如何的從水中出現、變大到肉眼可以看見。利用這微小世界中的觀察，應該能找出長出晶體的控制條件，但水珠與一般在燒杯裝置的蒸發結晶結果，有何不同？而長出的晶體其所具有的簡單外型和文獻中晶系資料有何相關性？晶體成長的不同階段(晶核出現與晶面成長)有何不同？以下就是我們的實驗結果。

伍、研究結果：

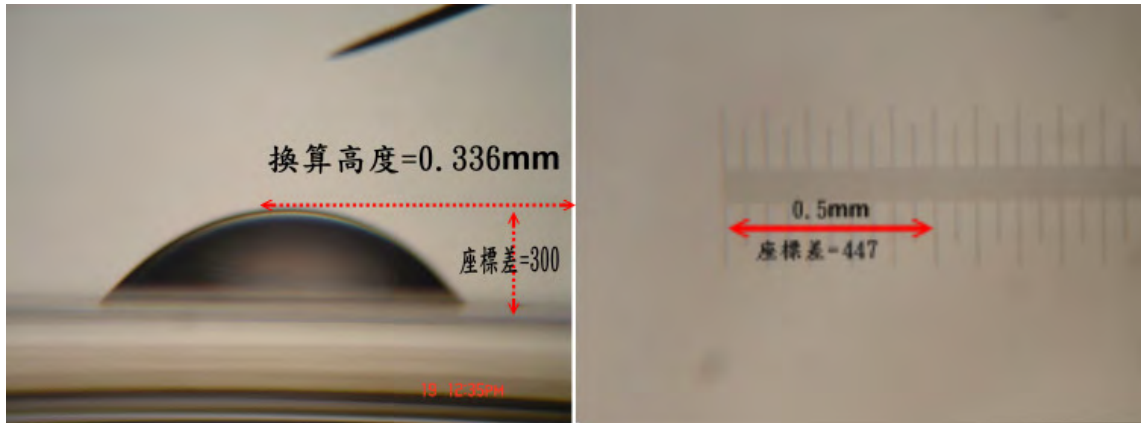
一、研究水滴中食鹽晶體的各项成長變因：

(研究 1-1) 純水與飽和食鹽水溶液的水珠在顯微鏡下蒸發，水珠高度與寬度的變化情形：
(晶體不在盒中生長)

控制條件	溫度	水珠體積	顯微鏡倍率	相機焦距	攝影機倍率
	25°C (冷氣房)	0.01ml	10x4	2.5	T

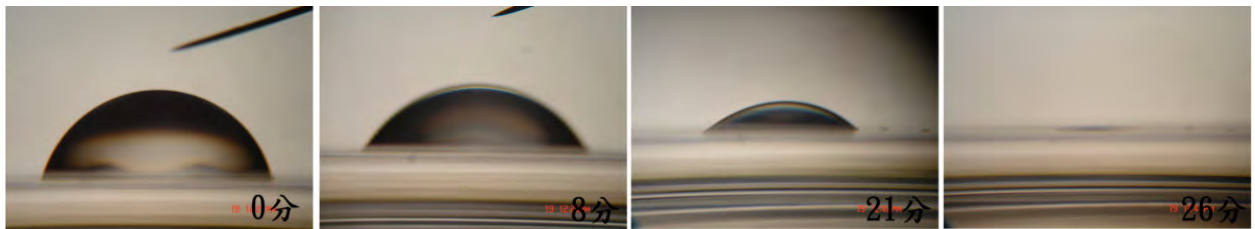
註：以下所有鹽類水珠蒸發實驗條件均相同

1. 使用 photoimpact 軟體與測微尺載玻片換算顯微鏡下長度 (0.5mm=軟體座標差 447)

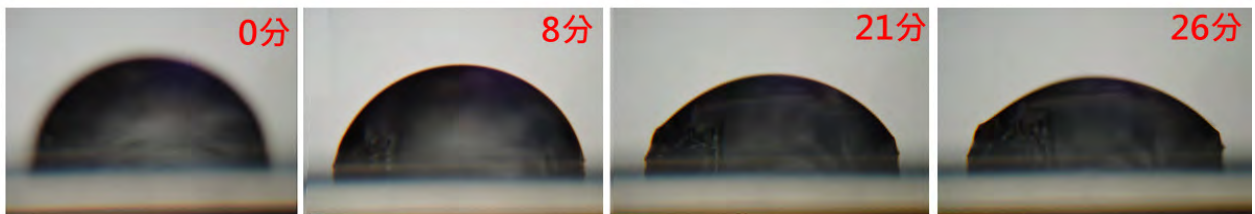


2. 水珠的蒸發過程 (側拍)

純水



飽和食鹽水



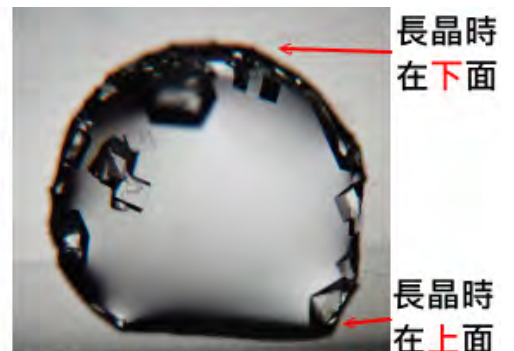
附在壁上的水珠



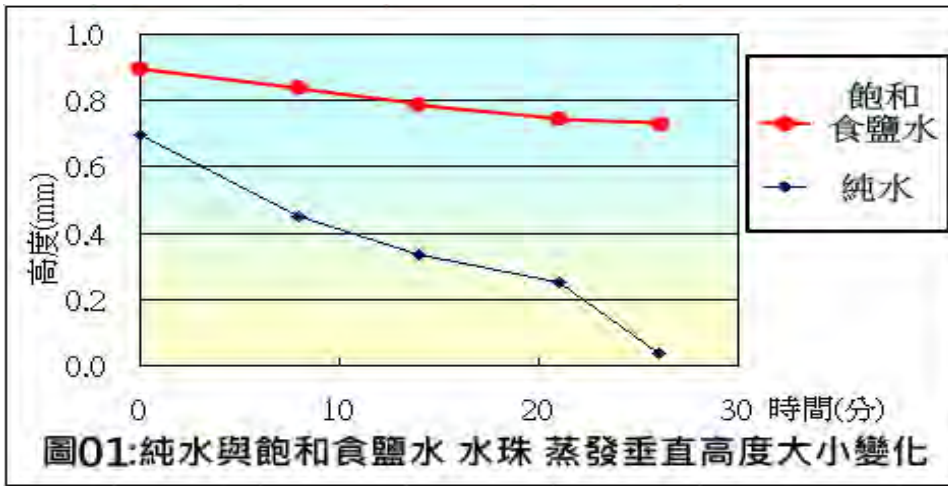
水珠側面拍攝



相機架在顯微鏡上, 拍攝側面



水珠附壁長晶後, 再拍正面



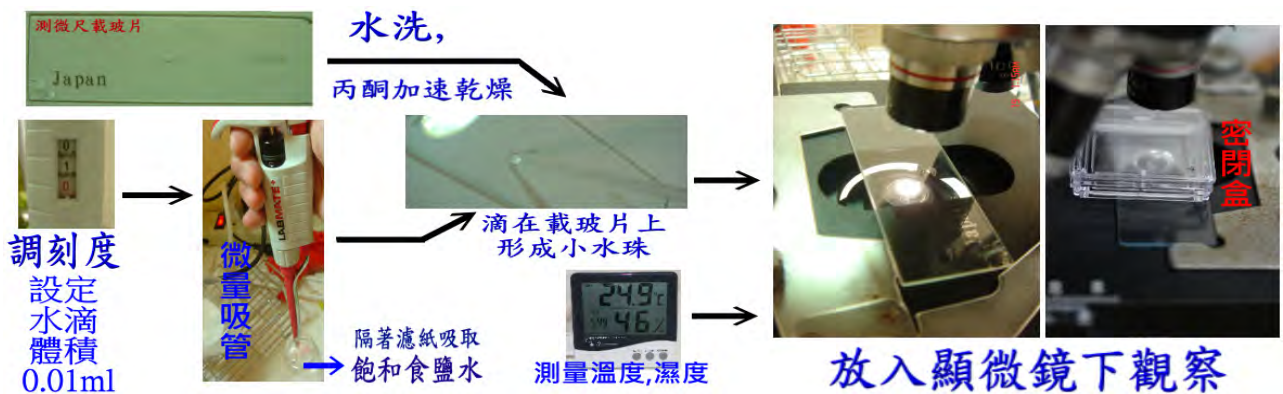
水珠邊緣長出膜狀的氯化鈉晶體

分析：純水水珠的蒸發比飽和食鹽水水珠快。飽和食鹽水水珠在蒸發時，食鹽晶體會長出，直接在水珠表面形成膜狀，或受重力的影響而沉到下方長出規則晶體。

(研究 1-2) 利用容器加蓋使水分蒸發速率減緩後，長晶的變化為何？

1. 控制變因：溫度 25°C，有過濾取水珠，相對溼度：71%~78%，餘同研究 1-1。

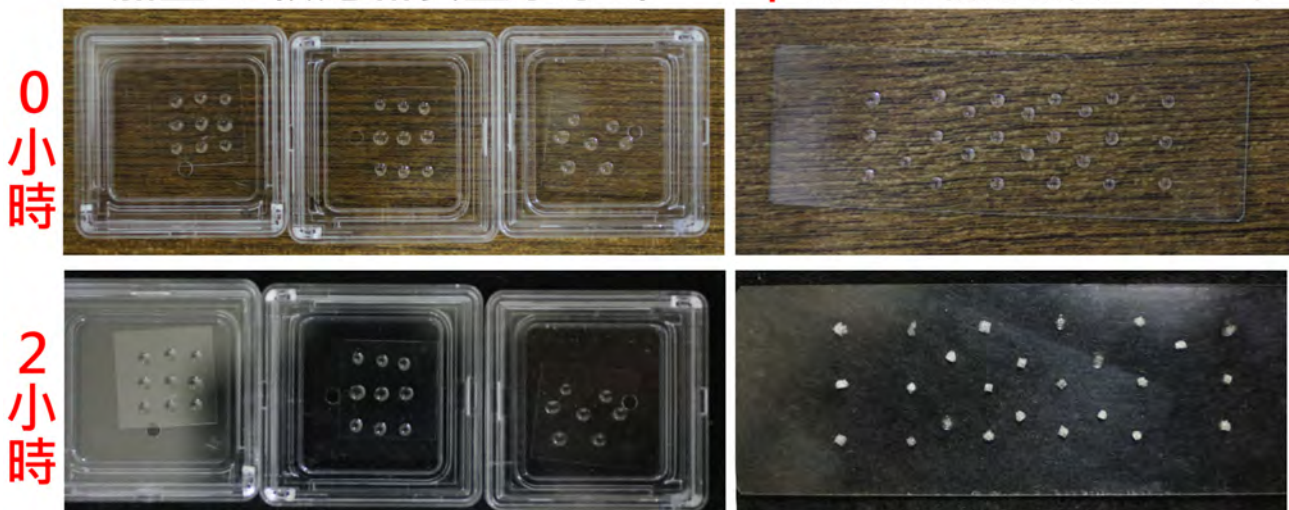
2. 實驗步驟：



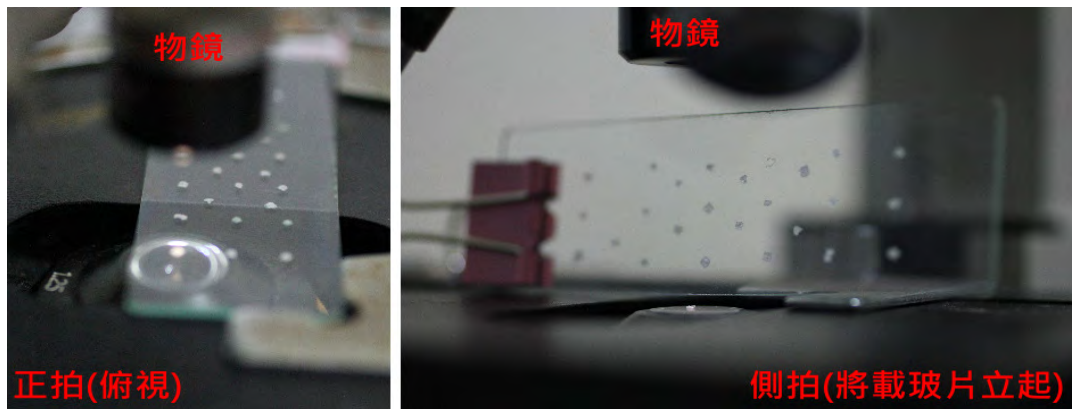
3. 拍攝相片結果：

加蓋25顆飽和食鹽水水珠

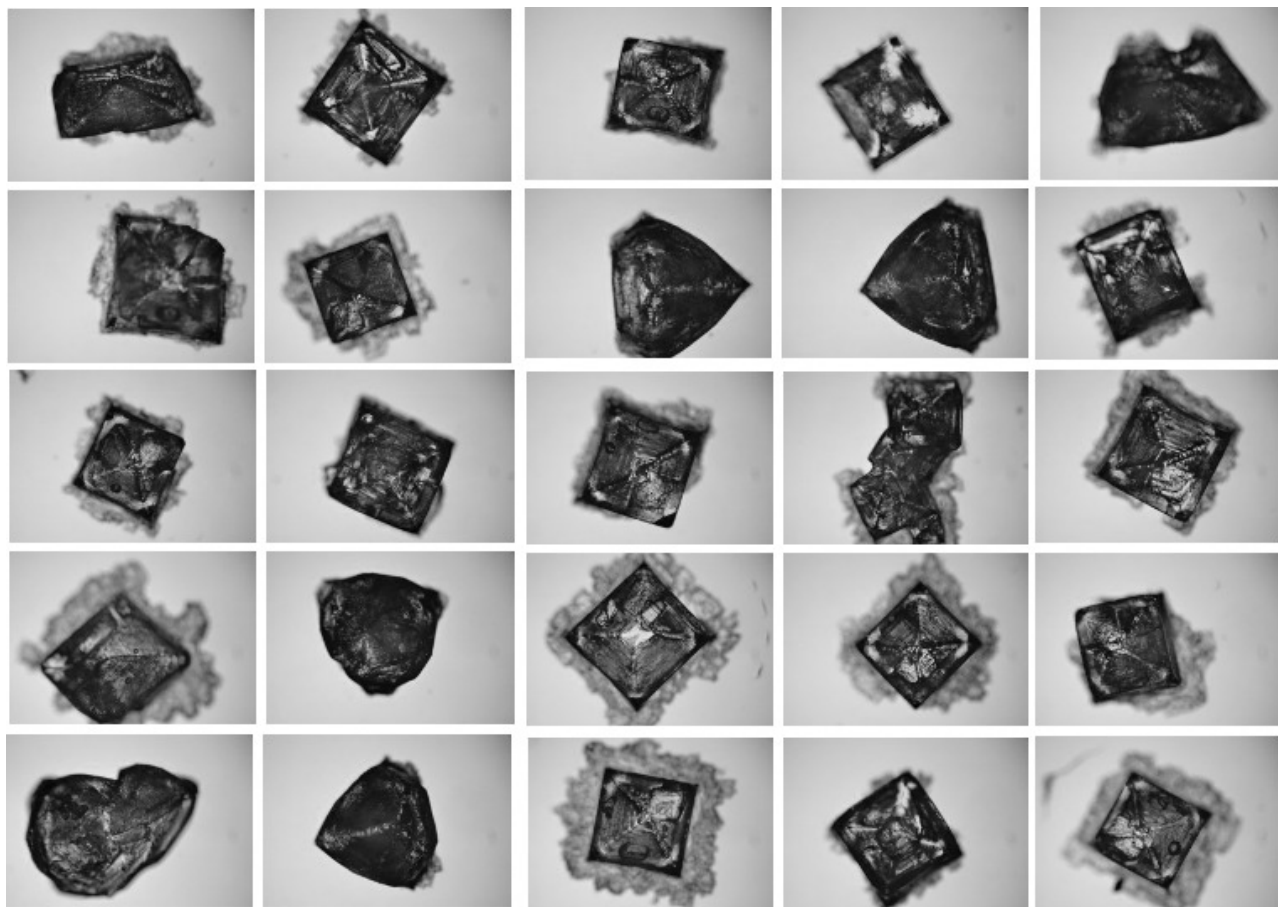
不加蓋25顆飽和食鹽水水珠



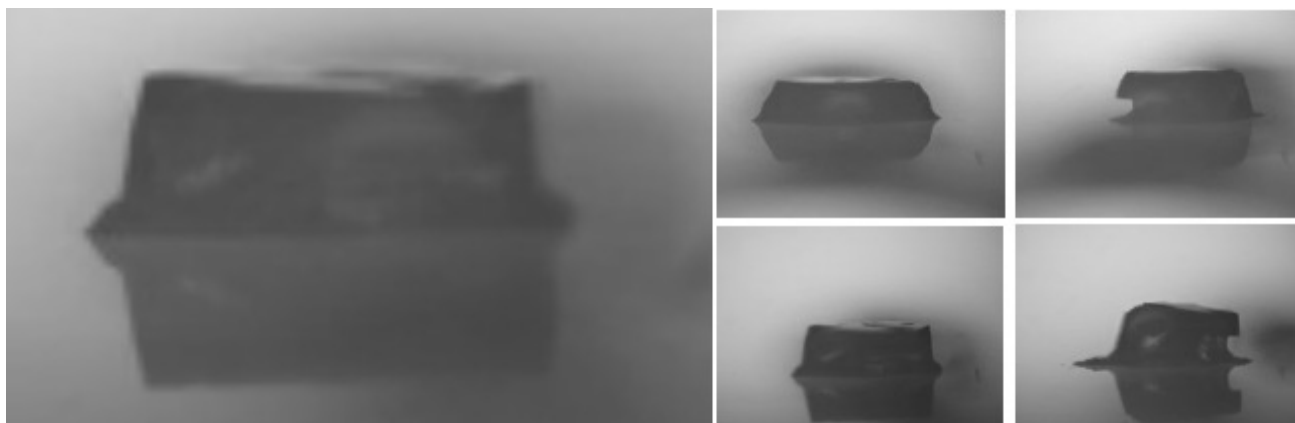
2 小時後，不加蓋晶體完全長出，加蓋晶體完全沒有長出。



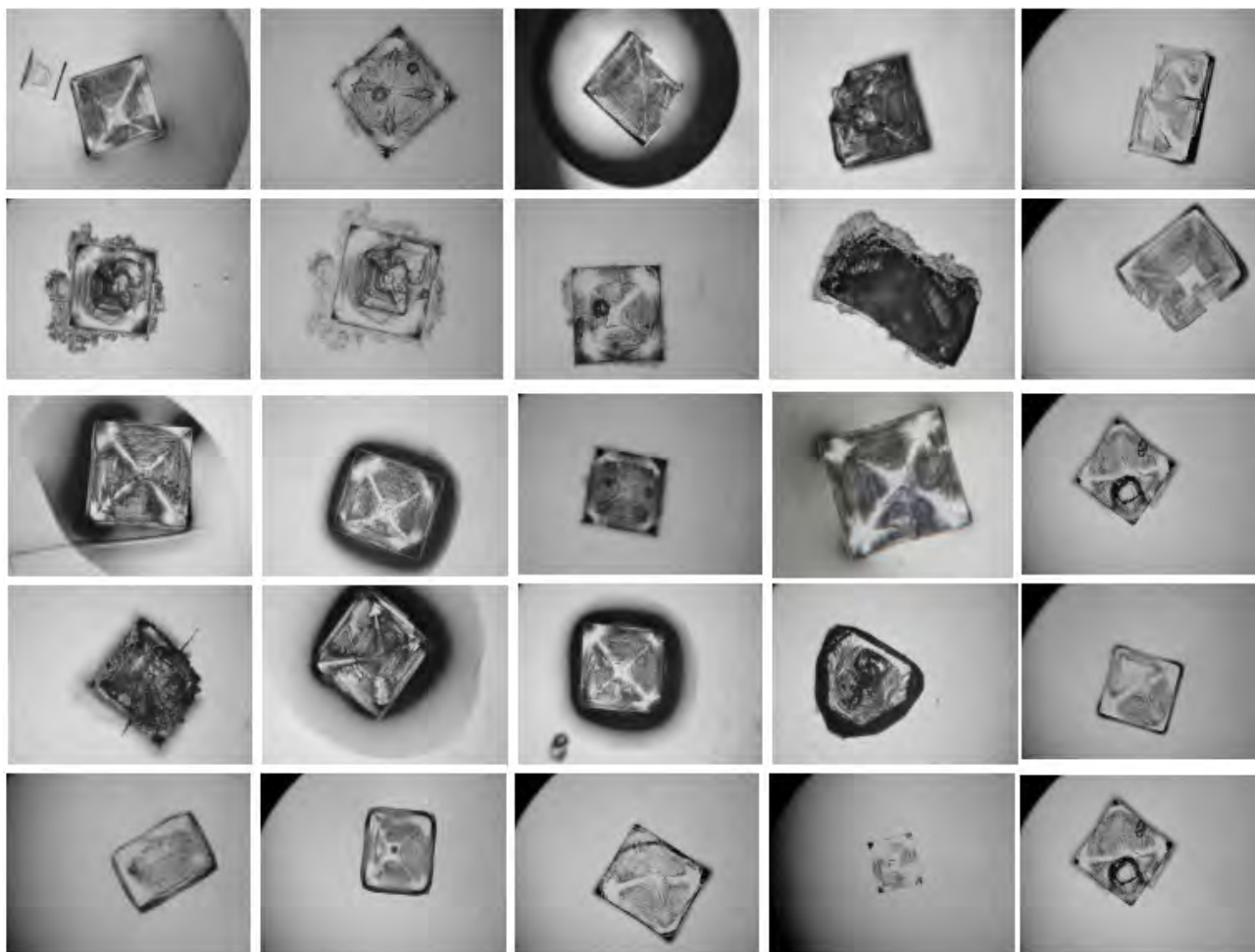
(1) 無蓋實驗--無蓋的 25 個晶體(俯視照片)



(2) 無蓋的 25 個晶體-----側面照片：晶體表面雖有 X 紋，但表面是平滑的



(3) 有蓋（蓋上有小洞）實驗---有蓋的 25 個晶體(俯視照片)- 2 天後才完全長出晶體



(4) 有蓋的 25 個晶體-----側面照片：晶體表面有 X 紋

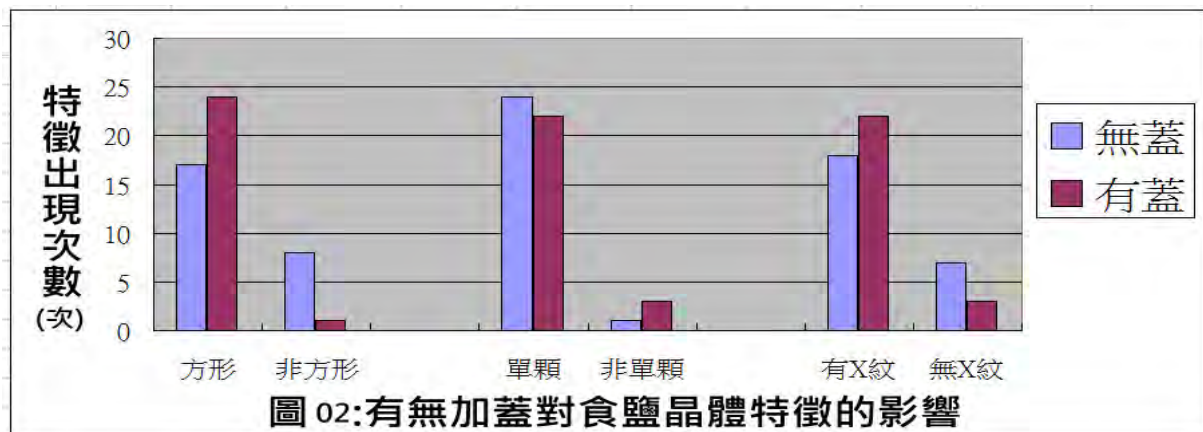


有蓋實驗·側看晶體發現的階梯狀結構

表面水平

4.整理晶體特徵與有蓋、無蓋差異，列表如下：



晶體特徵整理 (有蓋,無蓋各 25顆)						
	方形	非方形	單顆	非單顆	有X紋	無X紋
無蓋	17	8	24	1	18	7
有蓋	24	1	22	3	22	3



5.分析：

- (1) 有加蓋食鹽晶體 25 顆，在 2 天後才完全長出晶體，速度慢；無加蓋速度快，但也因為如此，有加蓋的晶體顏色較淺，無加蓋的晶體顏色較深，X 紋不明顯。
- (2) 有加蓋食鹽晶體長的慢，方形出現比例較高；但出現 2 顆相連的機率也變高。

(研究 1-3) 利用水珠蒸發結晶法探討：氯化鈉飽和水溶液在未加入晶種的條件下，有過濾長晶和未過濾長晶，晶體出現的時間與大小差異。

控制變因	溫度	濕度	飽和食鹽水珠體積	 直接吸取	 隔著濾紙吸
	30°C	40%	0.01ml		
	顯微鏡倍率	實驗裝置與流程			
操縱變因	10×4	吸取如右圖,裝置同前			
	吸量管直接吸取飽和食鹽水		吸量管隔著濾紙吸取飽和食鹽水		

測量觀察項目 (應變變因)	晶體顆數 (定義如下圖)	錄影後觀看，確定晶體出現時間 (以分為單位，分組群統計)					數十次實驗後，統計觀察項目出現次數統計後求出機率					
		集中(1顆)	分散(多於1顆)	0~1 分鐘	1~2 分鐘	2~3 分鐘		3~4 分鐘	4~5 分鐘	5 分鐘以上		



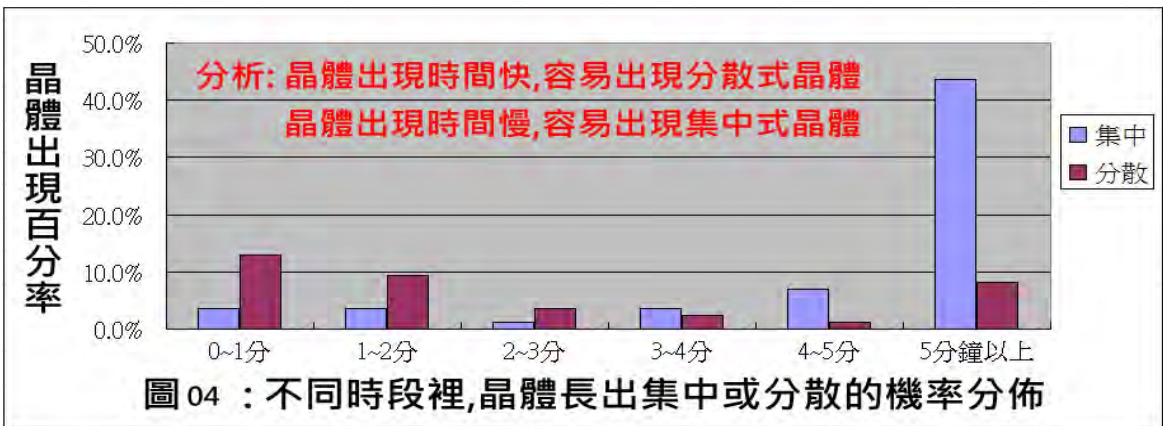
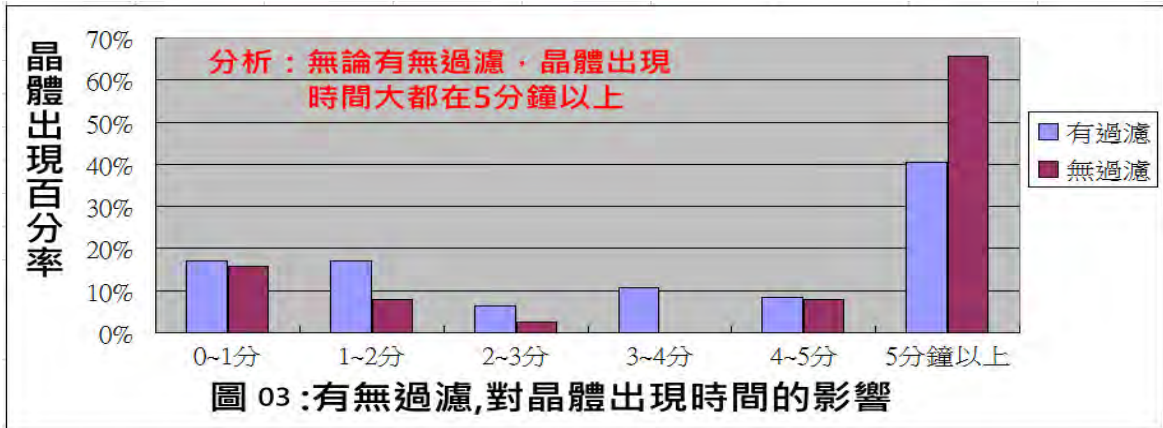
1. 有過濾長晶統計結果：

出現時間	0~1 分		1~2 分		2~3 分		3~4 分		4~5 分		5 分鐘以上	
出現總次數	8		8		3		5		4		19	
分散、集中	集中	分散	集中	分散	集中	分散	集中	分散	集中	分散	集中	分散
次數	1	7	2	6	0	3	3	2	3	1	17	2
百分率	17%		17%		6.4%		10.6%		8.5%		40.4%	

2.無過濾長晶統計結果：

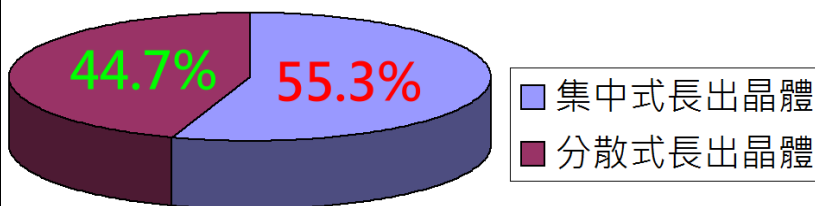
出現時間	0~1分		1~2分		2~3分		3~4分		4~5分		5分鐘以上	
出現總次數	6		3		1		0		3		25	
分散、集中	集中	分散	集中	分散	集中	分散	集中	分散	集中	分散	集中	分散
次數	2	4	1	2	1	0	0	0	3	0	20	5
百分率	15.8%		7.9%		2.6%		0%		7.9%		65.8%	

3.各項分析：

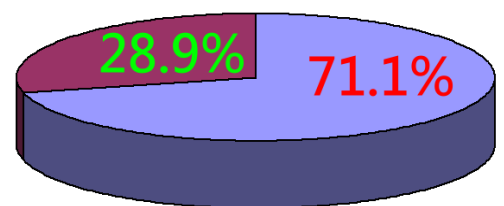


※有無過濾食鹽水珠長晶的比較：

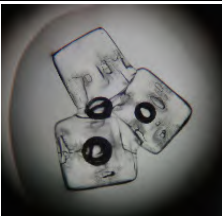
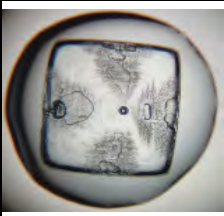
有經過過濾 飽和食鹽水滴



沒有經過過濾 飽和食鹽水滴

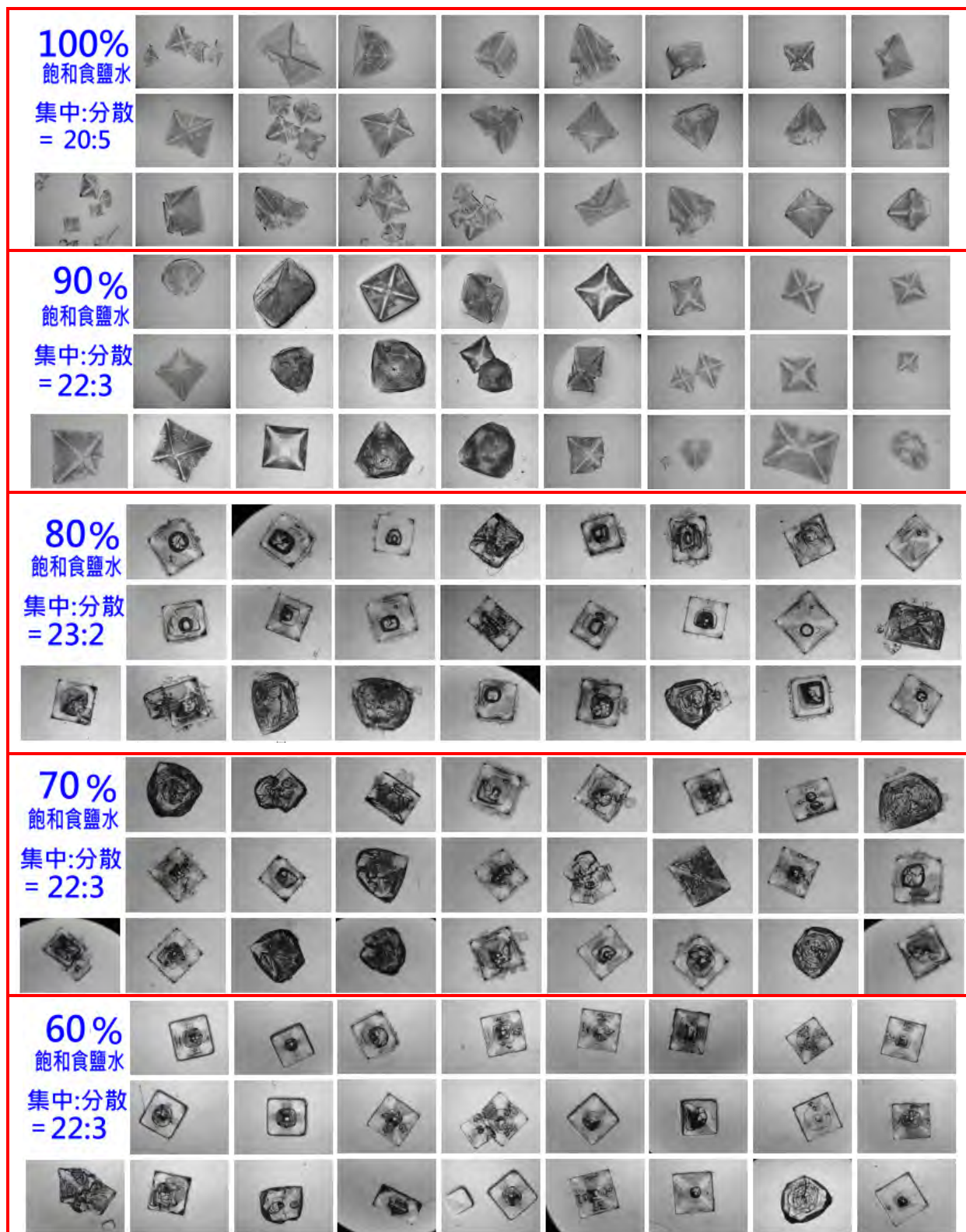


分析：晶核大小在幾個奈米至幾十個微米間¹²，過濾只能去除較大的晶核

有過濾，晶種小，大小較平均	未過濾，晶種大小較不平均
小晶核互相競爭成長	大晶核成長速率快，抑制小晶核成長
 <p>長出分散的晶體機率較高 如右圖，三顆晶體在同一水珠中競爭周圍的溶質而各自成長，隨著顆粒變大，水珠蒸發變小而擠在一起。</p>	 <p>長出分散的晶體機率較低 如右圖，大顆晶體周圍，較少看到有小顆晶體成長，一顆水珠中，所有析出的溶質，集中到一顆晶體上</p>

(研究 1-4) 既然有無過濾都無法使肉眼看不到的晶種消失，那未飽和溶液中應該就沒有晶種了吧！
將飽和溶液加水，以不同比例稀釋，觀察長出的晶體外型與大小。

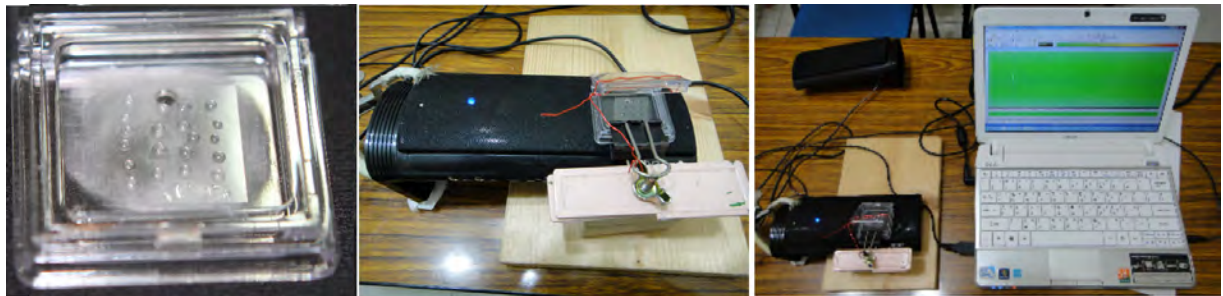
控制變因	同研究 1-3 (未過濾)					
操縱變因	溶液種類	100% 飽和	90% 飽和	80% 飽和	70% 飽和	60% 飽和
	飽和食鹽水量(ml)	20.0	18.0	16.0	14.0	12.0
	蒸餾水量(ml)	0	2.0	4.0	6.0	8.0



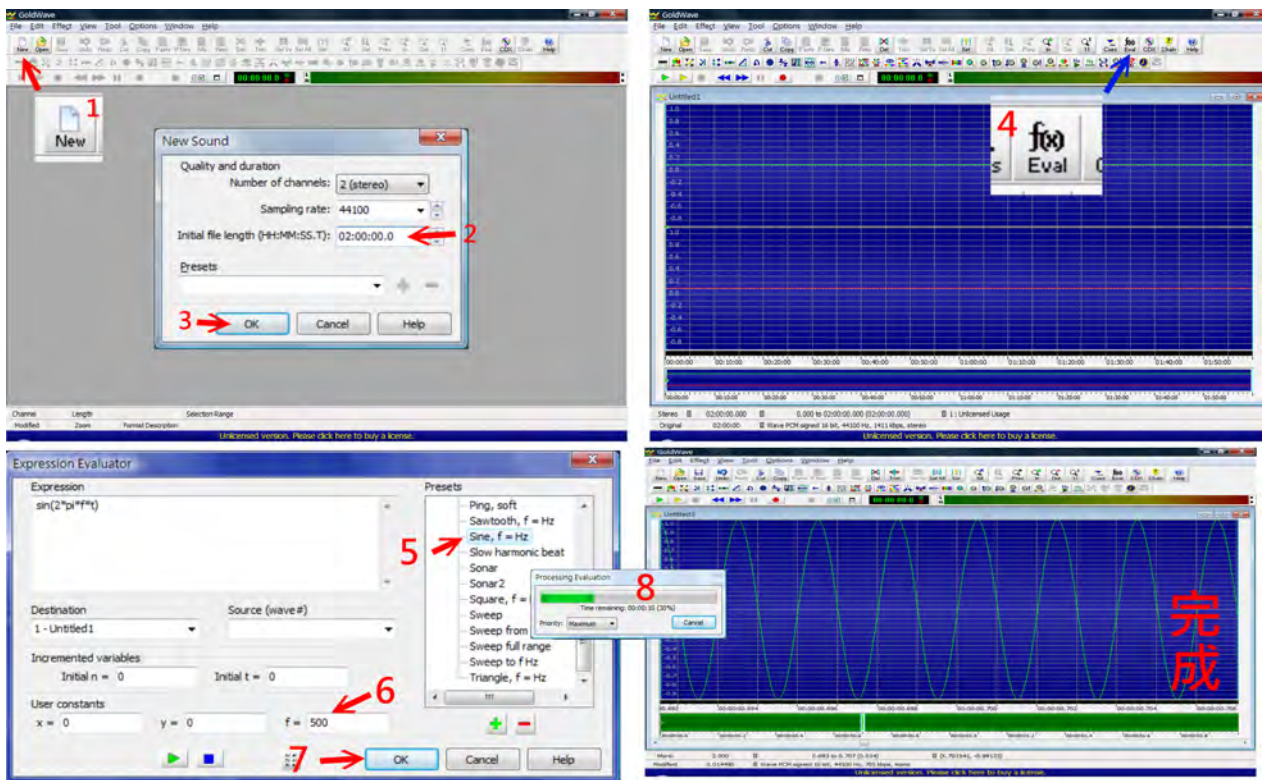
分析：未飽和溶液蒸發成飽和溶液，進而長出的晶體，以集中式為主。

(研究 1-5) 日本作家江本勝在一本書名叫做 "生命的答案，水知道"中：認為良善的心、好的意念會產生美麗的水結晶，相反地，惡毒的言語則會產生醜惡的水結晶。實驗主要是將把水放置在不同音樂環境下，然後低溫結凍，再透過顯微鏡去拍攝，發現在優美安靜的環境下結的冰晶，是美麗對稱的圖形。但放置在吵雜環境，結出來的冰晶是亂。我們想：一般的優美音樂比較少高音的嘶吼，會不會只是高低音頻率的差異，而使得結晶改變呢？在研究食鹽結晶的同時，將水珠暴露在不同頻率的聲音中，食鹽結晶外型會不會變，看看能不能解決這個問題。於是在老師的協助下，用電腦軟體做出不同頻率的正弦波，打在正在長晶的飽和食鹽水溶液水珠，觀察其中的變化。

1. 實驗裝置：每次 20 顆飽和食鹽水珠，一個小時後拍攝晶體照片。



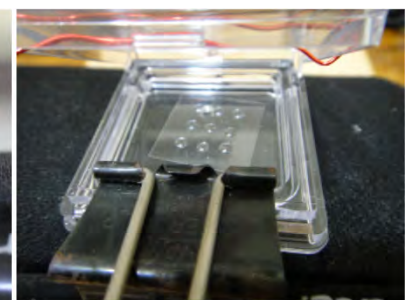
2. 各種頻率聲音製造：GOLDWAVE 軟體 (喇叭響應頻率 60~15000Hz)，依下圖按照順序即可製造出各種頻率的聲音。各個頻率的響度值：在 65.0~71.9 dB 之間(無聲測得 29.8 dB)



測量響度(振幅)值



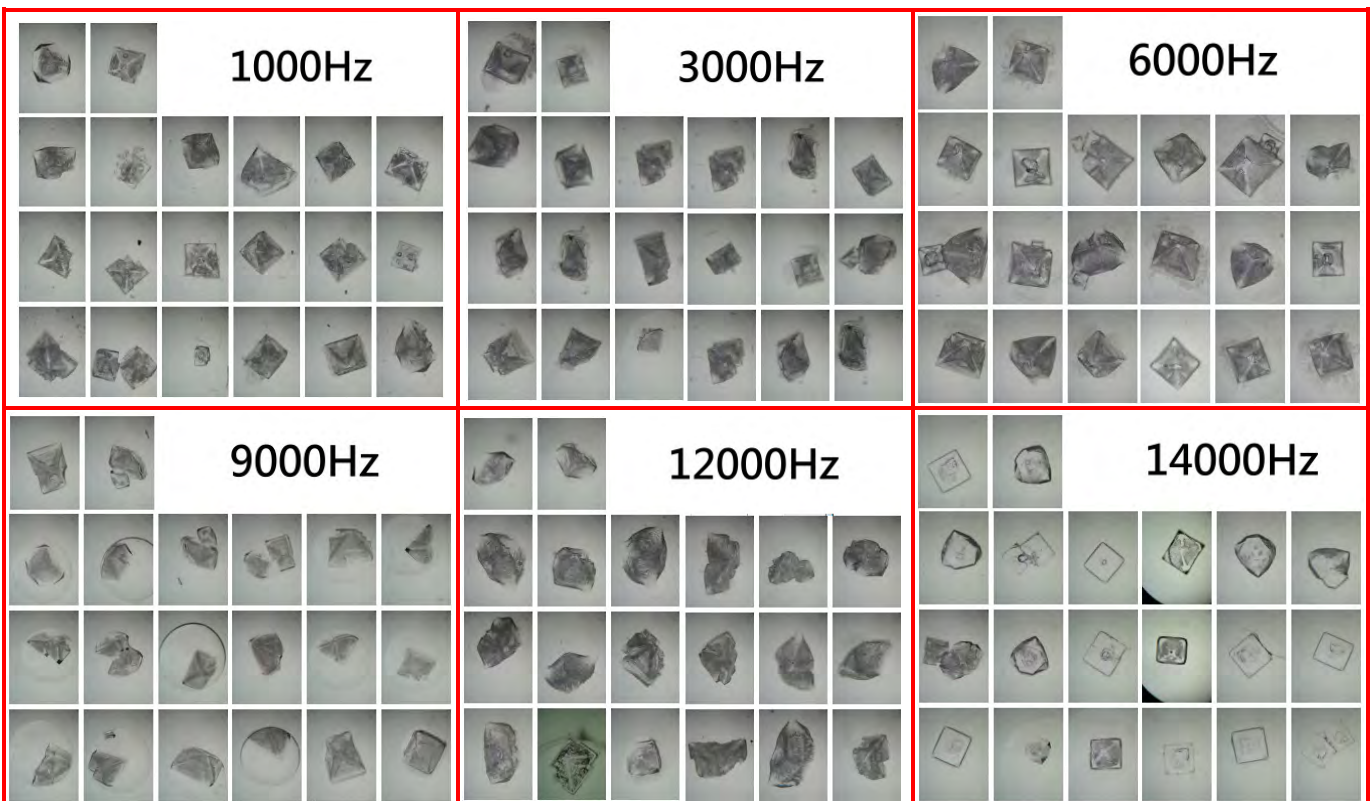
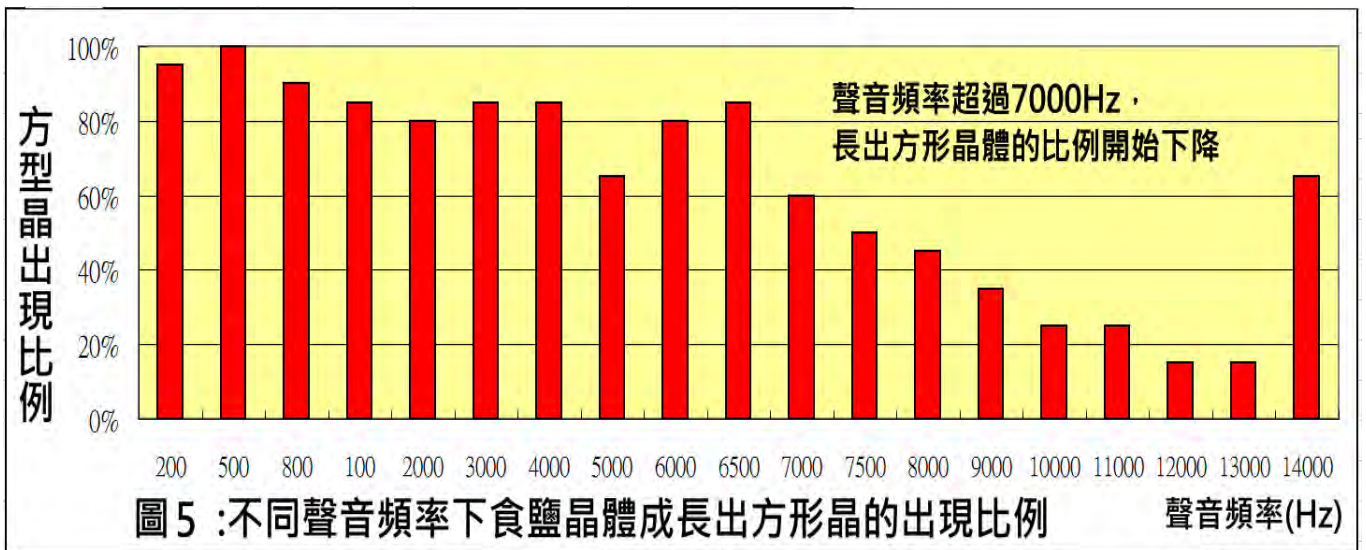
實驗裝置:喇叭與蒸發晶體平面的位置



固定方式

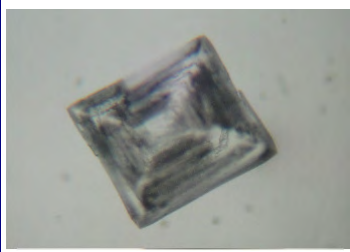

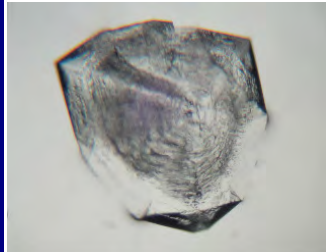
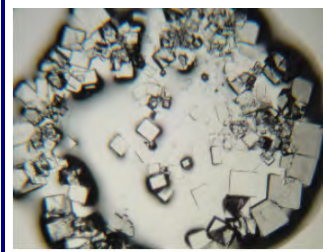
3.實驗結果：

頻率		200	500	800	1000	2000	3000	4000	5000	6000	6500
水珠數	方形	19	20	18	17	16	17	17	13	16	17
	非方形	1	0	2	3	4	3	3	4	4	3
比例	方形百分率	95%	100%	90%	85%	80%	85%	85%	65%	80%	85%
頻率		7000	7500	8000	9000	10000	11000	12000	13000	14000	
水珠數	方形	12	10	9	7	5	5	3	3	13	
	非方形	8	10	11	13	15	15	17	17	7	
比例	方形百分率	60%	50%	45%	35%	25%	25%	15%	15%	65%	



因照片眾多，完整實驗照片，請見現場圖片

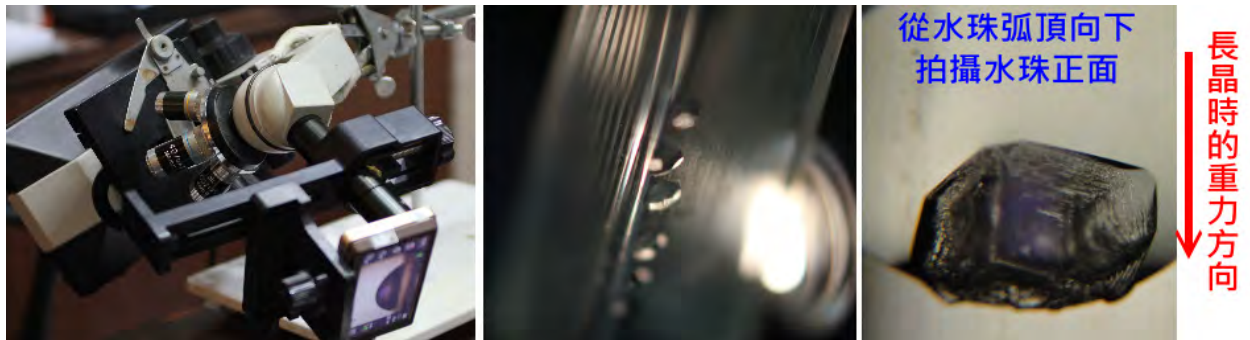
相同頻率，不同振幅實驗結果：

聲波頻率=200Hz		聲波頻率=10000Hz	
振幅=63.5 dB	振幅=97.4 dB	振幅=67.9dB	振幅=102.5 dB
			

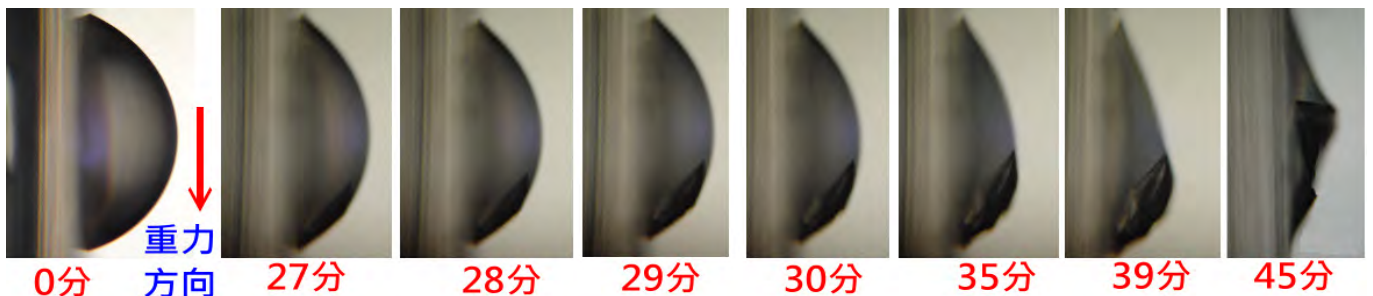
- 4.分析：(1) 當聲音頻率超過 7000Hz，長出為方形晶體的比例開始下降，8000Hz~13000Hz 間，方形規則晶體的比例均不滿 50%，但在 14000Hz 下，方形晶體的比例開始回升。
 (2) 相同頻率高振幅的聲音，會把晶體震成小塊，而成為分散式晶體。

(研究 1-5) 將顯微鏡以鐵夾固定，調整角度，拍攝受重力影響的食鹽水珠，下端晶體生長情形。

1.裝置：



2.結果：水珠照片：



分析：正如假設，晶體成長會受重力影響，溶液越偏重力方向，濃度越高，越容易長出晶體，成長速率也較快。

二、配置不同種類的飽和鹽類水溶液，在載玻片上滴成水珠，進行蒸發，並以顯微鏡觀察水珠內的變化，以數位攝影機錄下晶體成長過程，計算晶體成長速率，進行探討。

【晶體成長速率的計算】

印出後用尺量得 $\frac{CD}{AB} = \frac{39\text{mm}}{9\text{mm}} = 0.1\text{mm} = \text{晶體寬} = \text{求出比例}$

晶體寬 = 0.43mm

攝影機與顯微鏡的焦距倍率保持不變，在攝影的影像範圍內需拍入測微尺刻度，以時時注意影像比例的固定

用尺量得的 晶體的寬或長

作圖求斜率 = 晶體平面成長速率

時間

【研究 2-1】氯化鈉：

1.由上而下拍攝：



生長初期,無X紋



晶體變厚變大,X紋開始出現

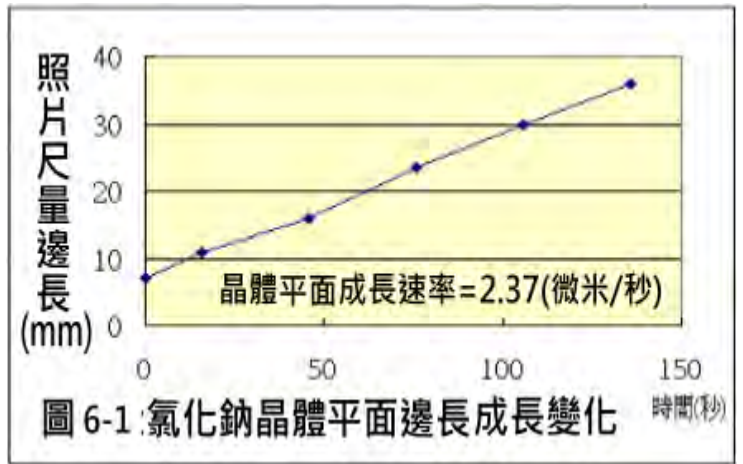


圖 6-1 氯化鈉晶體平面邊長成長變化

2.由側面拍攝 A---水珠平放在平面上

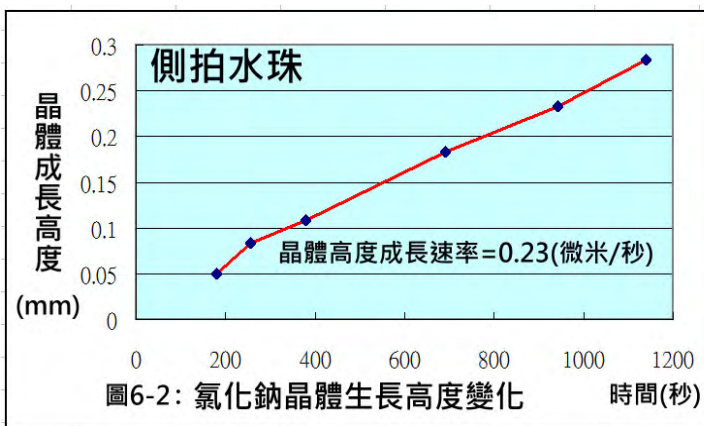
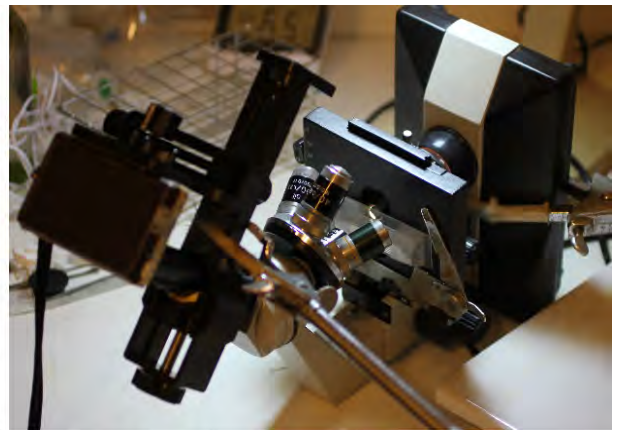


圖 6-2 氯化鈉晶體生長高度變化



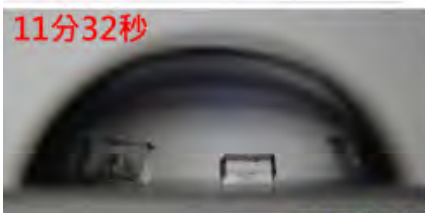
3分12秒
左側長出晶體



4分15秒
頂部片狀晶體落下



6分20秒
片狀晶體向右倒下



11分32秒

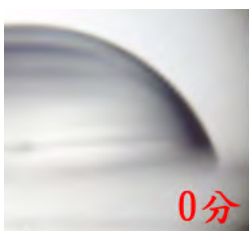


15分42秒

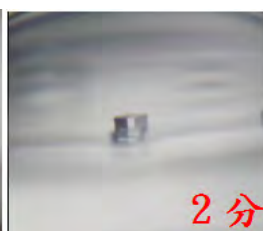


19分06秒

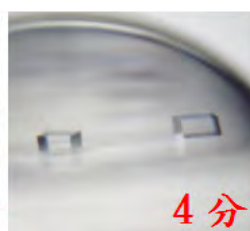
晶體持續成長變厚,逐漸向中央靠攏



0分



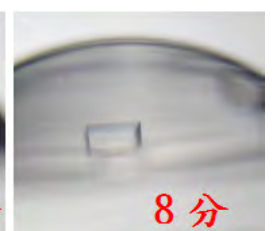
2分



4分



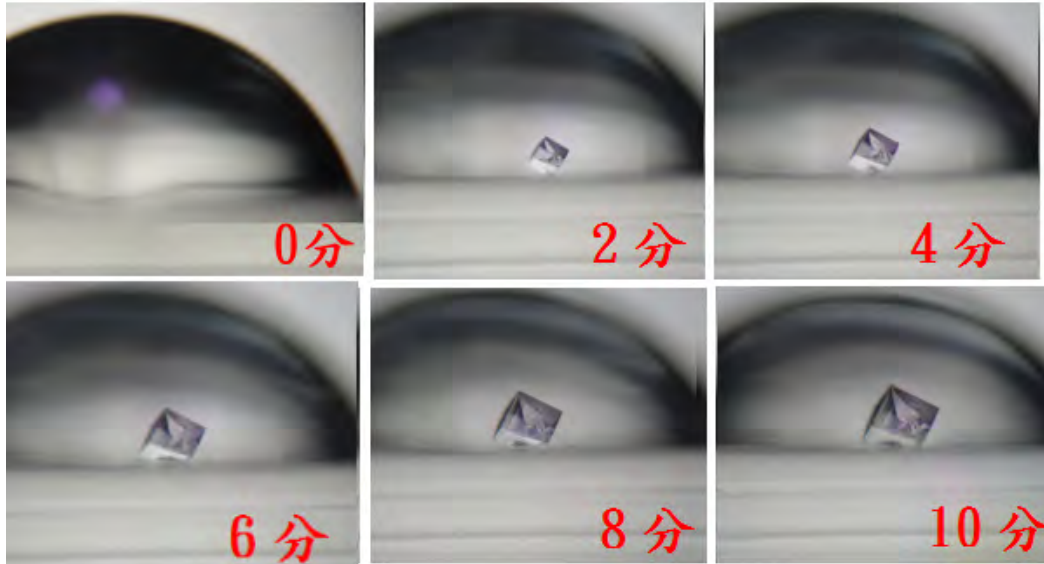
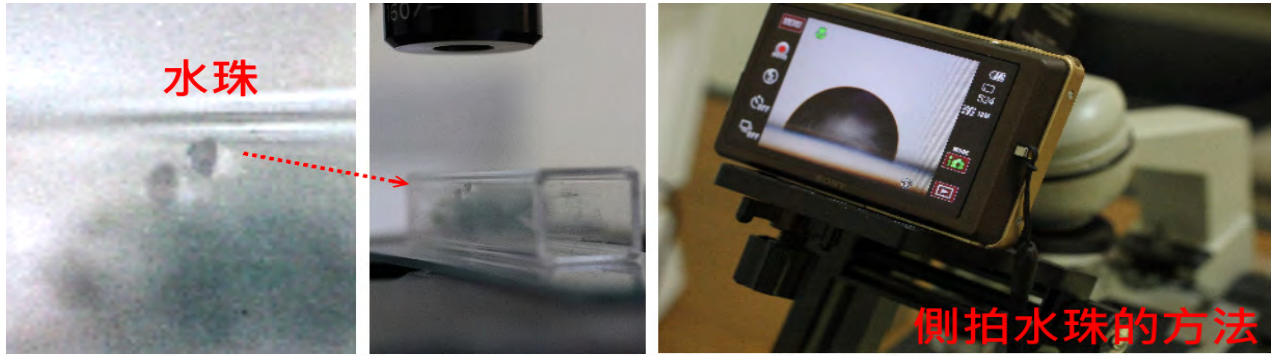
6分



8分

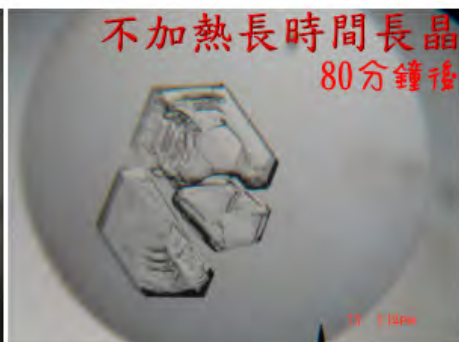
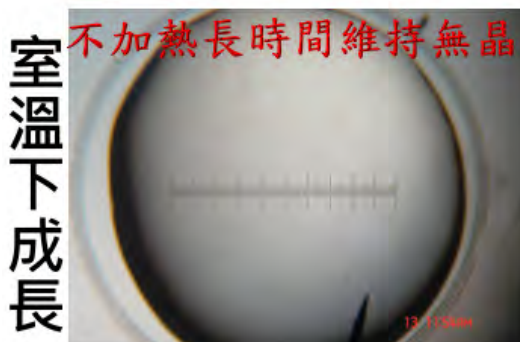
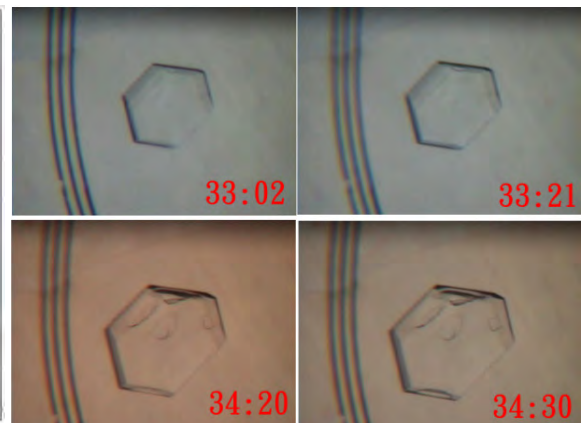
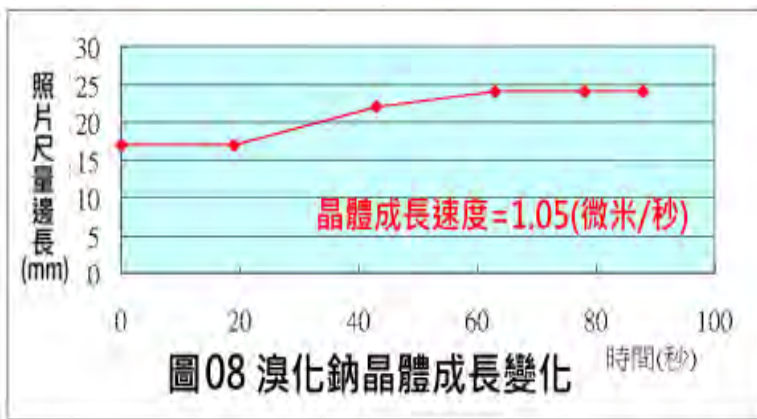
圖 7 :側拍食鹽晶體成長

3.由側面拍攝 B----水珠附著在方形試管側壁



分析：1.食鹽晶體距離水面遠時，看不見 X 紋。接近水面紋路才出現。
2.水珠側拍時，晶體所受重力方向不同，晶面不一定會垂直重力方向。

【實驗 2-2】溴化鈉：



吹風機加熱後成長

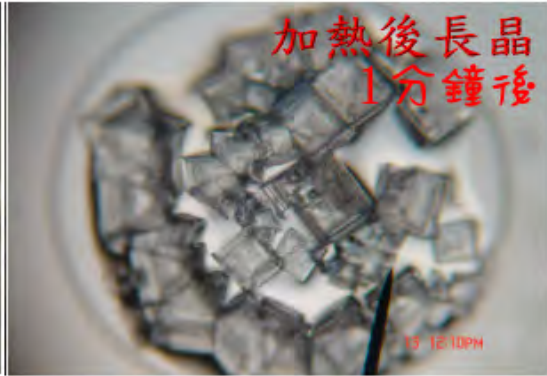
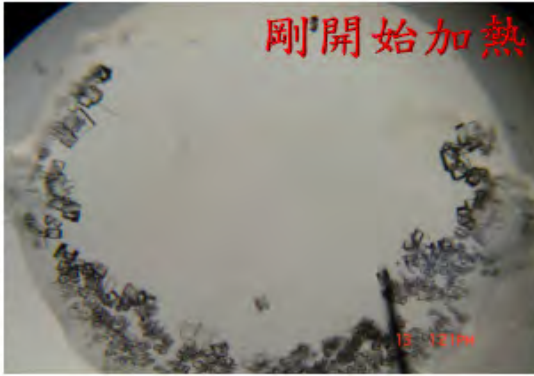


圖 09：溴化鈉晶體成長變化(室溫：六角晶，高溫：無水正立方晶)

【實驗 2-3】碘化鈉：

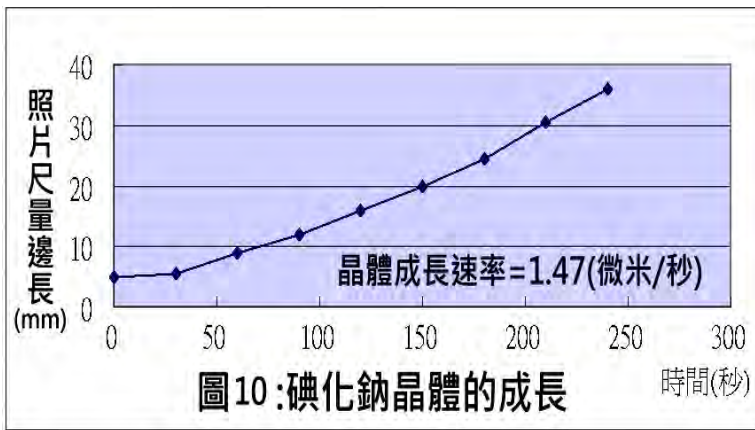


圖 10：碘化鈉晶體的成長

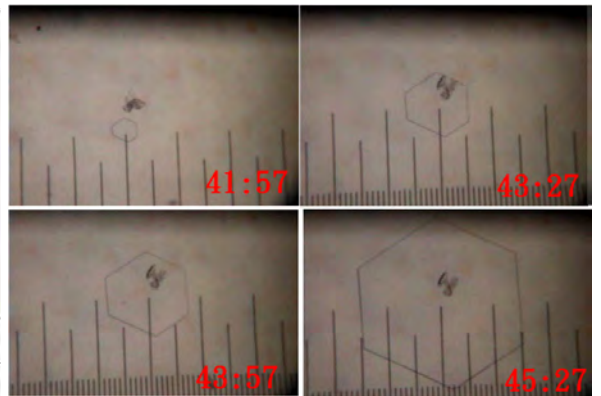


圖 11：測微尺下碘化鈉晶體成長變化

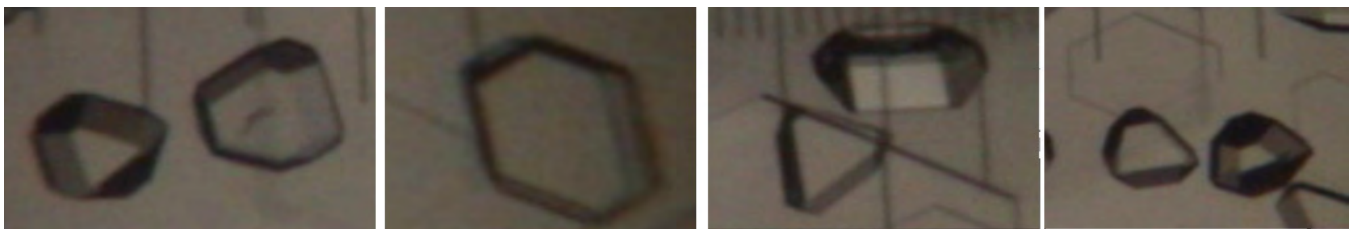


圖 12：呈現立體狀態的碘化鈉晶體

室溫下成長
吹風機加熱後成長

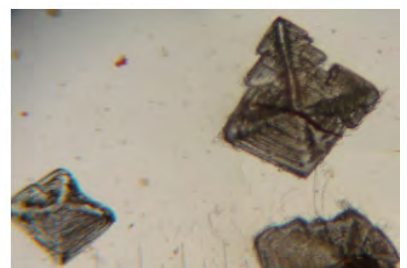
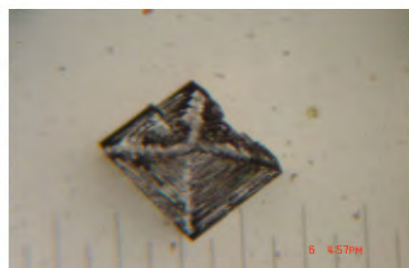
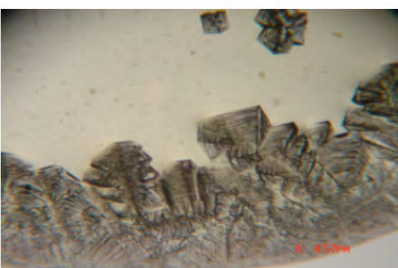
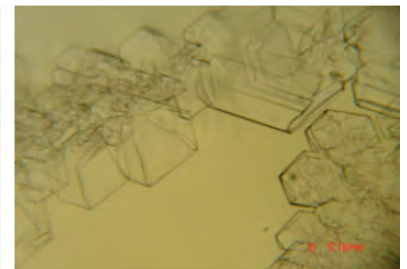
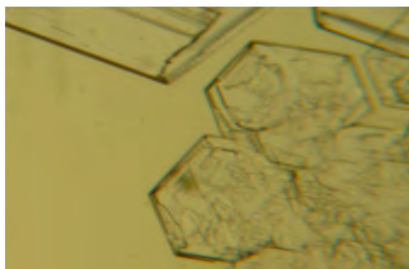
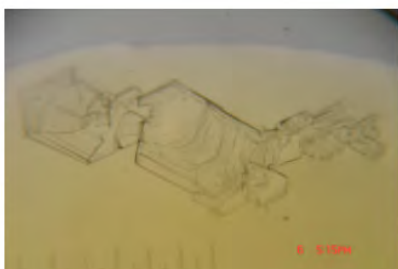
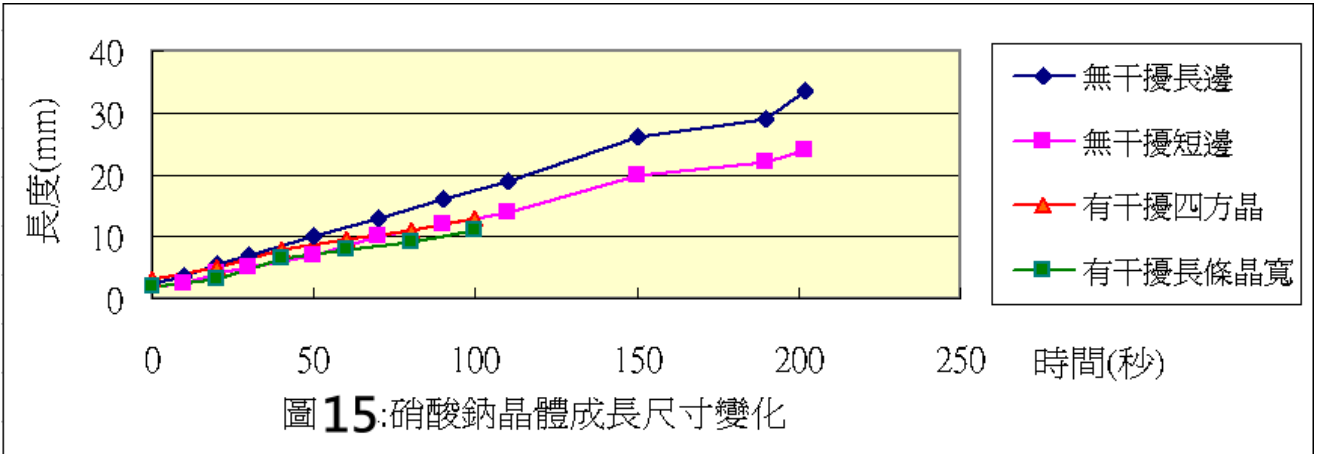
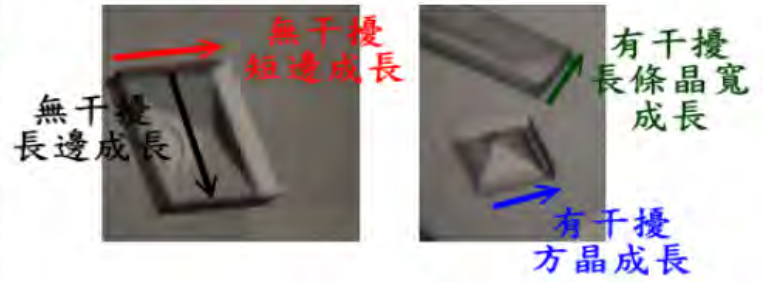


圖 13：不同溫度下的的碘化鈉晶體成長(室溫：六角晶，高溫：無水正方晶)

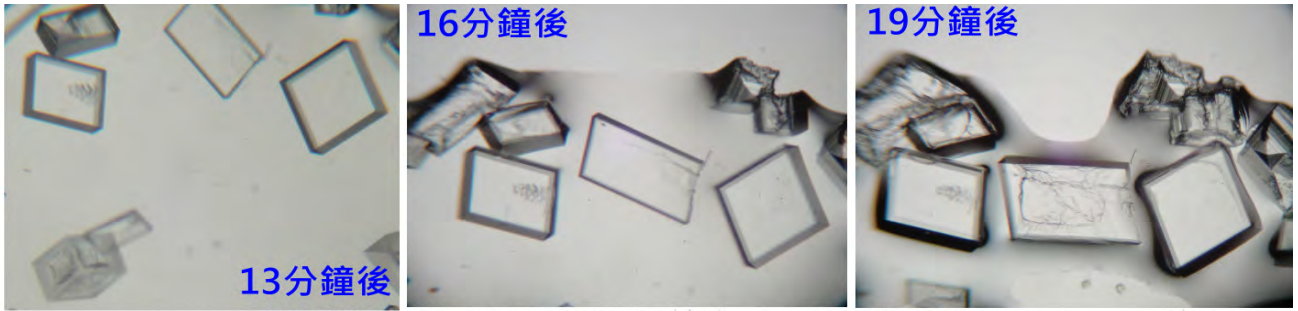
【實驗 2-4】硝酸鈉：

	晶體外型	成長方向	晶體成長速度 (微米/秒)
無干擾	平行四邊形	長邊	1.67
		短邊	1.24
有干擾	四方形	邊長	1.10
	長條晶	寬	1.02



剛長出的晶體表面無紋路 接近水珠邊緣, 溶質少成長慢(薄)

圖 14：無干擾成長的硝酸鈉晶體



水蒸發後水珠邊緣內凹,晶體表面失去水分,而出現紋路

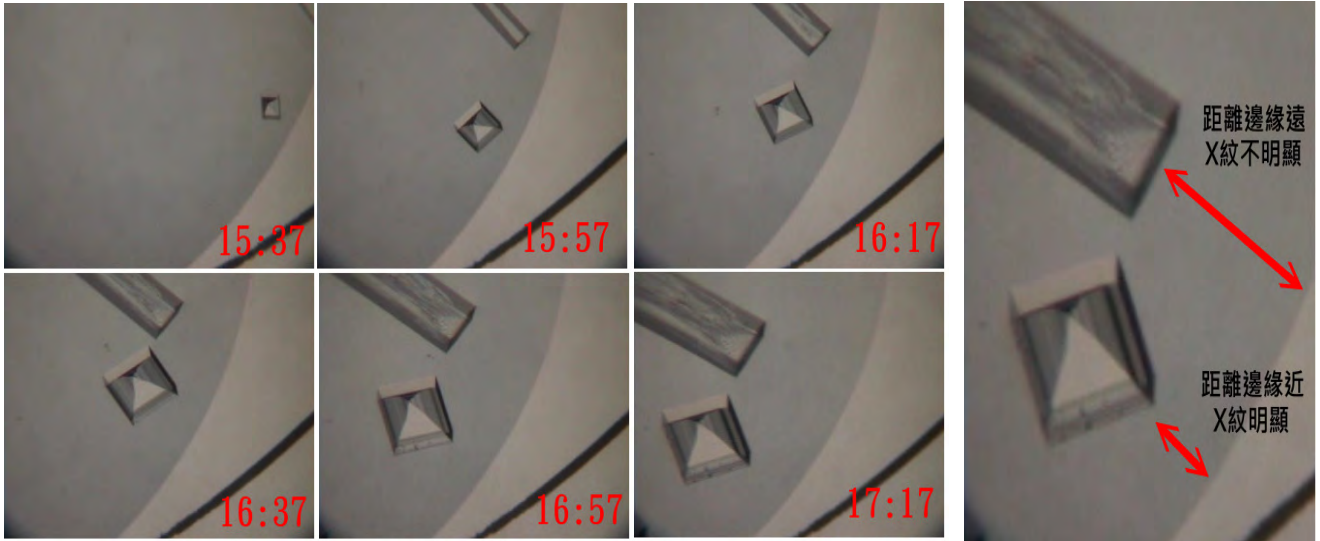


圖 16：有干擾的硝酸鈉四方晶與長條晶體成長

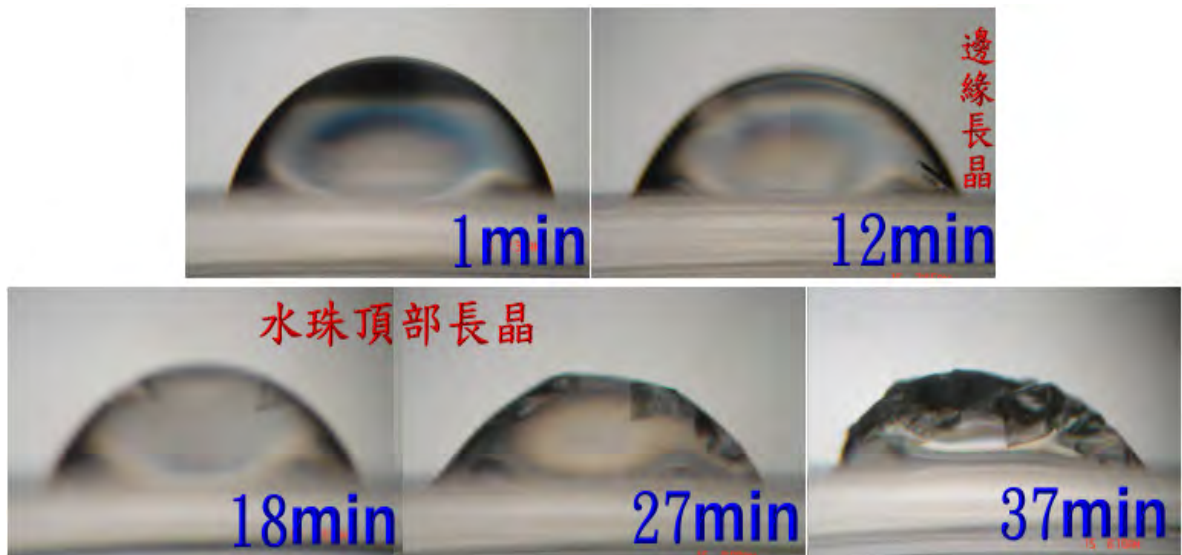


圖 17-1：側面拍攝完整水珠中硝酸鈉晶體成長變化（先邊緣長晶再至頂部長晶）



圖 17-2：側面拍攝完整水珠中硝酸鈉晶體成長變化（晶體在水珠底部成長）

【實驗 2-5】碳酸鈉：

晶體外型	成長方向	晶體成長速度 (微米/秒)
六角形	對角長邊	0.384
	短邊	0.052
長方形	長邊	0.397
	短邊	0.105

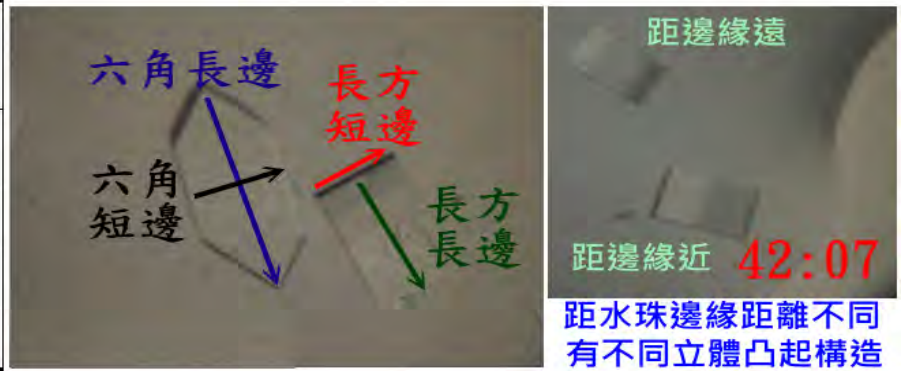


圖 18：兩種外型的碳酸鈉晶體成長（在水珠中心）

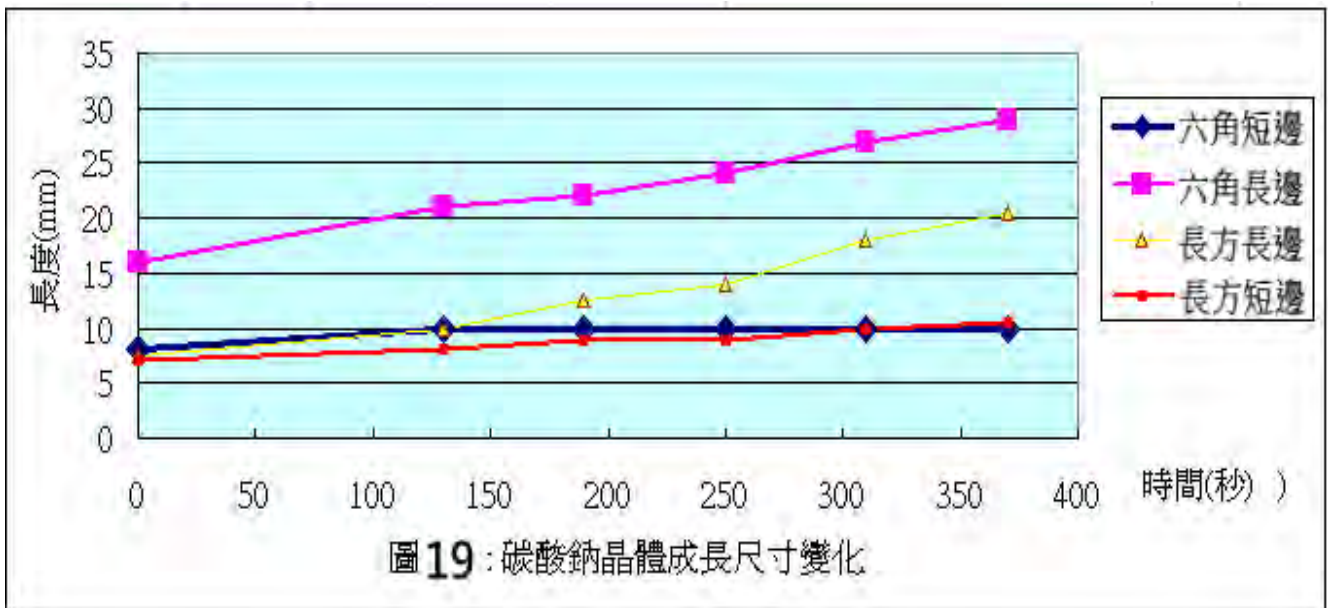


圖 19：碳酸鈉晶體成長尺寸變化

【研究 2-6】鉀鹽飽和水溶液水珠在顯微鏡下的蒸發：

1. 氯化鉀：



圖 20：氯化鉀正方晶體的成長

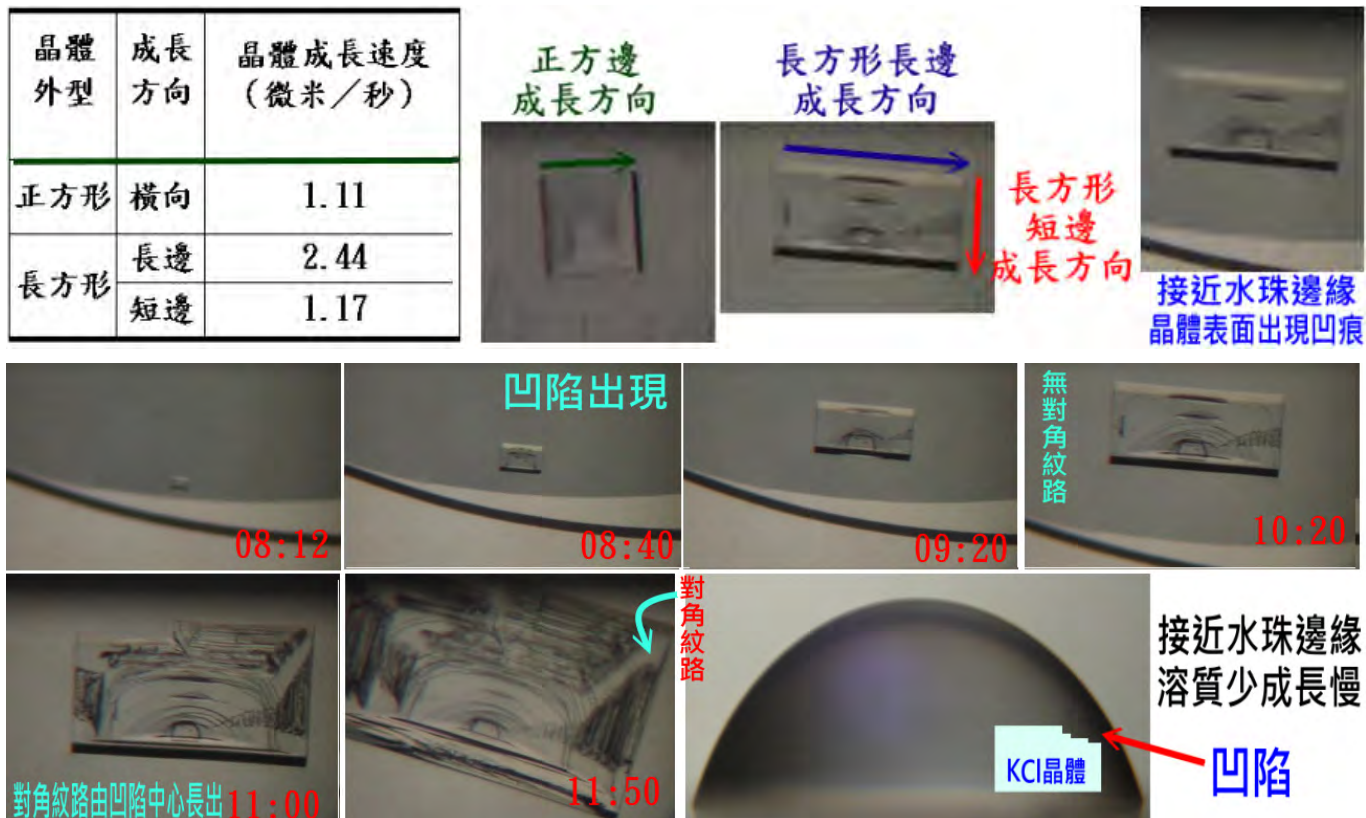


圖 21：氯化鉀長方晶體的成長

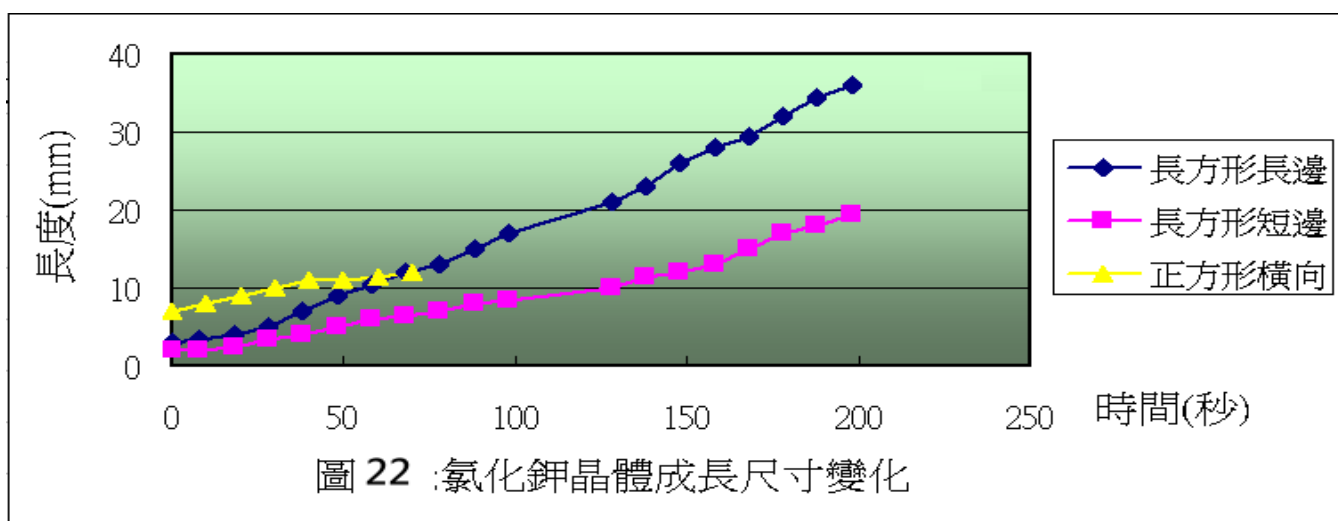
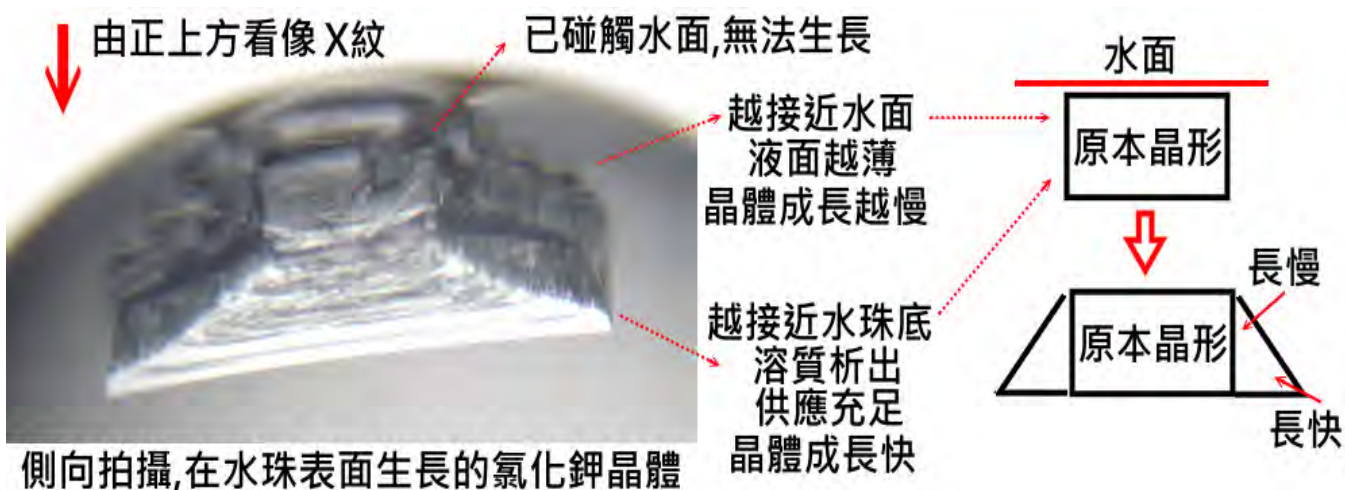


圖 22：氯化鉀晶體成長尺寸變化



【實驗 2-7】溴化鉀：

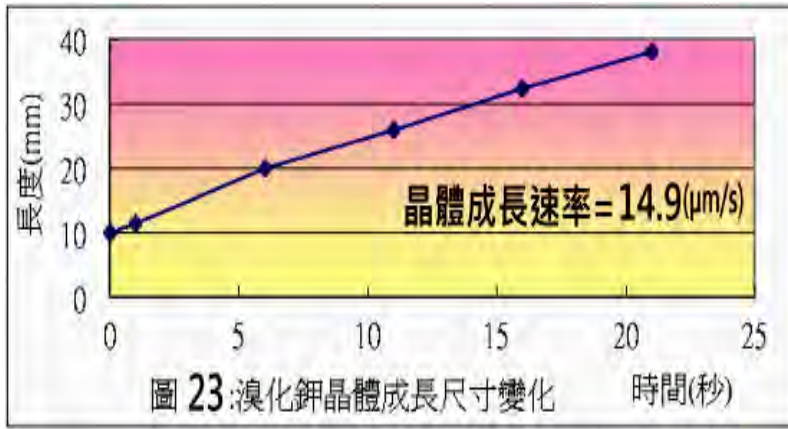


圖 23：溴化鉀晶體成長尺寸變化 時間(秒)

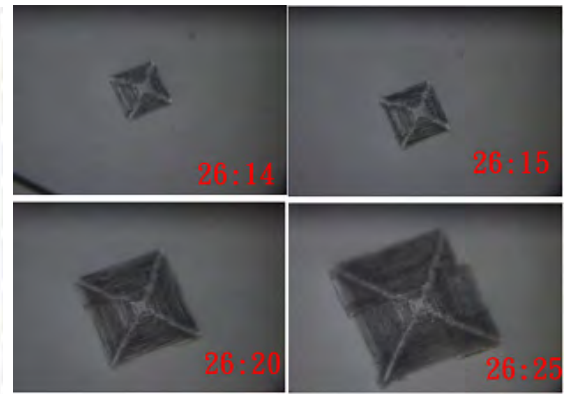


圖 24：溴化鉀正方晶體的成長

中間低窪,出現紋路
過飽和度低

1. 角落生長速度比中心快很多 → 枝蔓狀晶體

2. 角落生長速度比中心稍快 → 方型晶體具X字紋

3. 角落生長速度比中心稍快 後來又慢下來 → 溶液被包裹在晶體內,也有X字紋

過飽和度高 生長快
生長慢
過飽和度高 生長快

晶體角落與邊緣比中心具有更大的過飽和度

枝蔓狀晶體
溴化鉀
方晶
方晶
溴化鉀
食鹽
食鹽

註：理論解釋來自於參考資料 13

【實驗 2-8】碘化鉀：

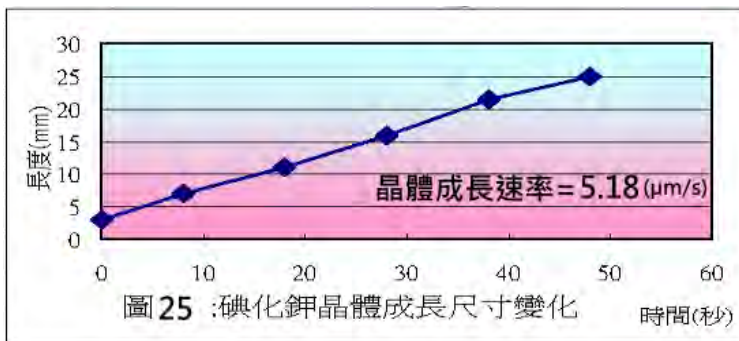


圖 25：碘化鉀晶體成長尺寸變化 時間(秒)

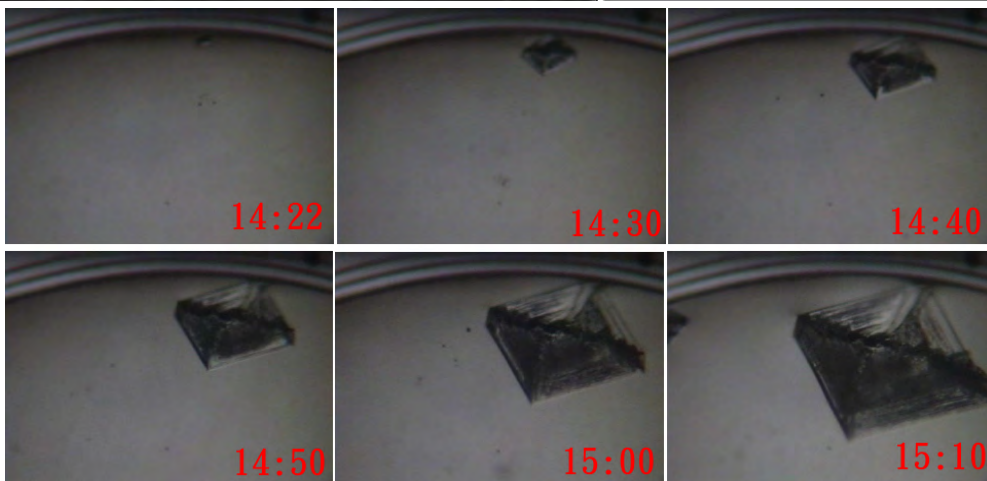
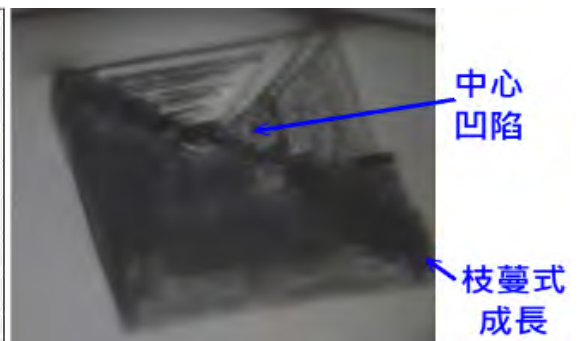


圖 26：碘化鉀正方晶體的成長

【實驗 2-9】其他特殊晶體：

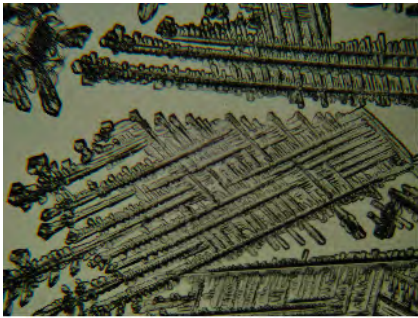


氯化銫飽和溶液水珠

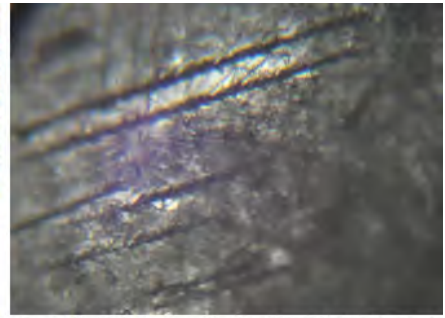


氯化鋰飽和溶液水珠

兩者 15 天自然蒸發，無法產生結晶，以吹風機加熱，才獲得以下的晶體狀態



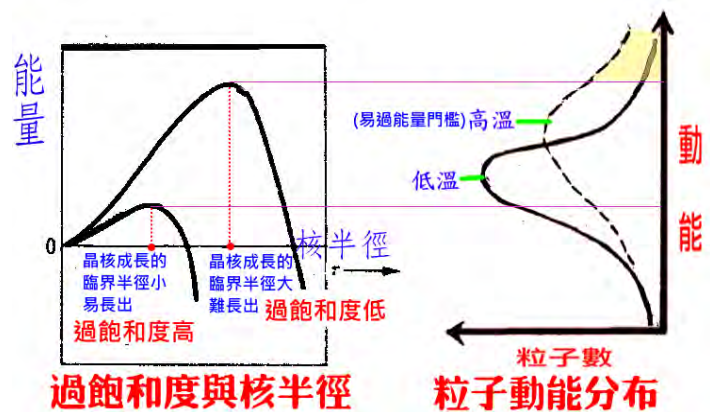
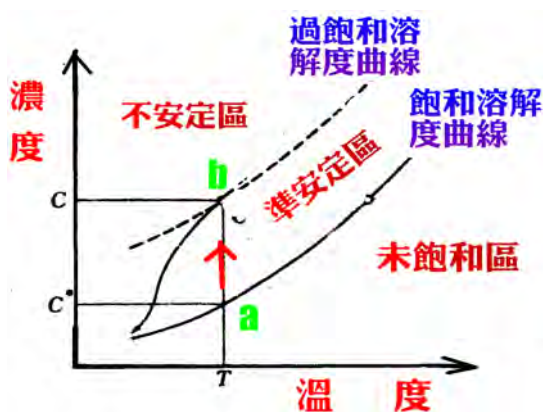
氯化銫 在高溫下的結晶



氯化鋰 在高溫下的結晶

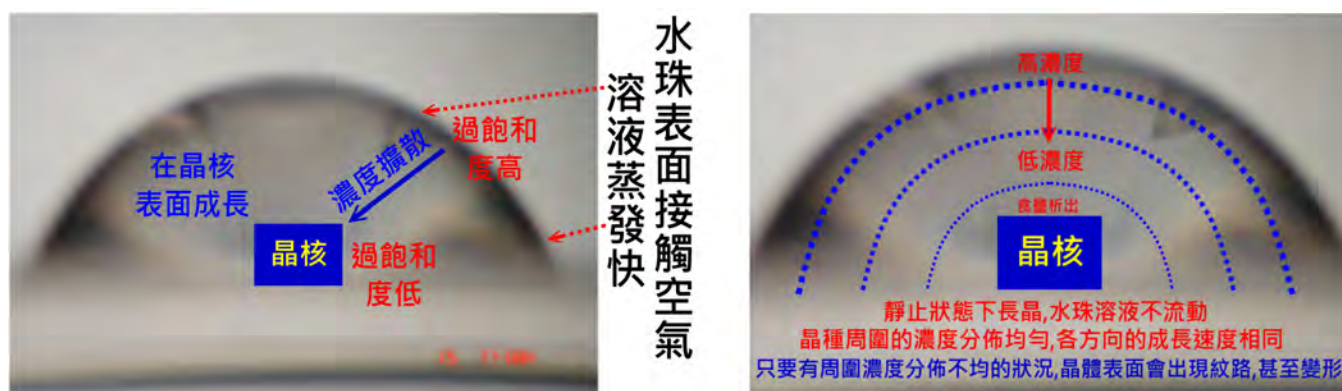
陸、討論：

- 一、飽和食鹽水水珠蒸發比純水水珠的蒸發慢，因為氯化鈉溶於水，會解離出鈉離子和氯離子。水分子要變成水蒸氣，就需要在脫離其他水分子吸引的同時，也擺脫鈉離子和氯離子的束縛。因此它需要有更多的能量，所需的溫度也更高。才能讓水分子有足夠的動能可以蒸發。所以在相同溫度環境下，飽和食鹽水水珠蒸發需要更長的時間。
- 二、過飽和度的差異，溶液中粒子擴散的快慢，溶質粒子排列到晶體表面過程快慢。都會影響到鹽類結晶速率。我們的研究針對單一鹽類晶型—氯化鈉，研究結果討論如下：
 - (一) 有加蓋晶體成長較慢，晶體較透明，方形出現比例較高。
 - (二) 不管有無過濾，形成結晶所需的時間越長，則形成集中的結晶機率較高；所需的時間越短，則成分散晶體的機率較高。不過濾，較能長出集中大晶體。
 - (三) 在培養晶體的過程中，常常發現晶體的出現，都比蒸發開始的時間晚。溴化鈉甚至超過 1 個小時，在查閱資料後，整理理由如下（見下圖）：



1. 晶體的生長可分為晶體的晶核的生成與晶面上的堆疊成長⁵。

- 2.在晶核的生成方面，晶核必須要越過能量障壁才會安定的長出，而此能量障壁大小與過飽和度有關，過飽和度低，能障大，晶核不易生成，一旦有晶核生成，晶面上的堆疊成長，會降低過飽和度，使第二顆晶核不易生成。
- 3.在結晶實驗剛開始時，過飽和度開始增加，蒸發愈慢，過飽和度增加愈慢，能障高，晶核不易生成，造成晶體延緩析出的現象。
- 4.過濾是要去除殘留在溶液中的晶種，讓晶體的生長以晶核的生成為主。但結果卻發現：
 - (1) 分散顆粒多、小晶體的出現，代表大量結晶核同時產生，蒸發後的濃度應該上升到過飽和濃度曲線上的 b 點（進入不安定區前），才會在水珠四周長出分散的晶核。
 - (2) 集中顆粒少、大型晶體的出現，代表單一結晶核產生後，晶面上的堆疊成長，降低過飽和度，使其他晶核不易生成。
 - (3) 在有過濾的實驗中：分散與集中兩者的機率為 4：5。這可能是因為食鹽溶液的飽和度曲線與過飽和度曲線間隔不大，過濾又已經去除較大的晶核，才使得分散的晶體出現的比例較大。
 - (4) 在無過濾的實驗中：分散與集中兩者的機率差距拉大為為 29：71，可能是因為沒有過濾的溶液中可能已有看不見的晶核存在，離子就會在已有的晶核上堆積，降低過飽和度，使其他晶核不易生成。
 - (5) 有風會造成水珠表面容易出現膜晶（溶質來不及擴散），振動或移動已滴好的水滴，使過飽和度的穩定狀態遭破壞，也會造成分散式晶體的比例增加。

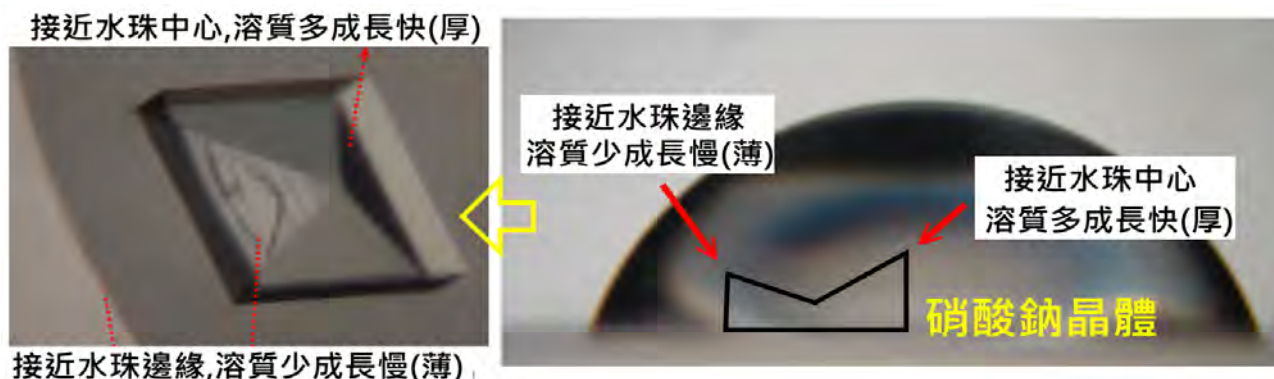
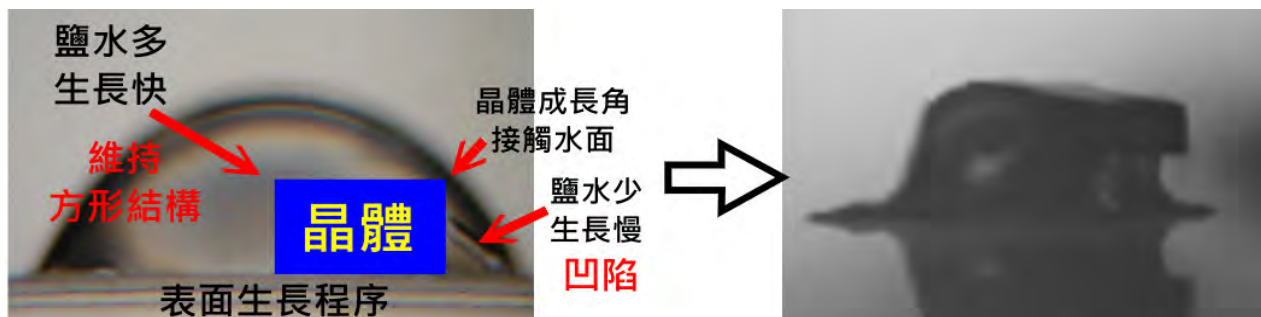


三、晶體表面上會出現紋路的原因，是因為晶體周圍濃度(過飽和度)分佈不均勻，使食鹽析出的速率不同，進而表面產生紋路，例如 X 字紋、階梯紋。

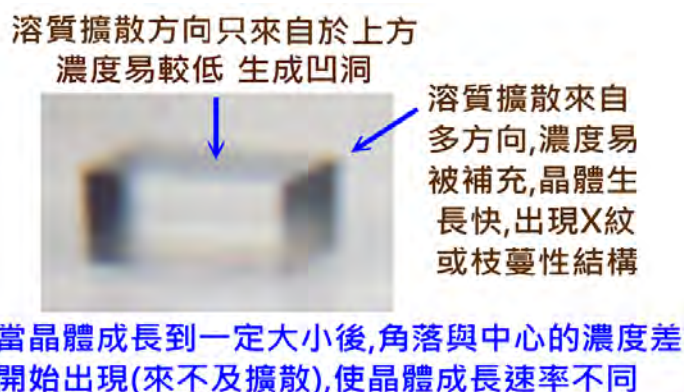
- 1.下圖拍到的照片中：左側的晶體，完全浸在水中，因而在成長時，四周的食鹽濃度較均勻，所以晶體表面沒有紋路，但是下圖右側的晶體，是靠近水珠邊緣，使食鹽晶體周圍濃度右上方高於左方，所以析出速率不同，而形成紋路。



2. 實驗中側拍發現許多晶體缺陷，用鹽水過飽和度(濃度)分佈不均，都可以解釋(如下圖)

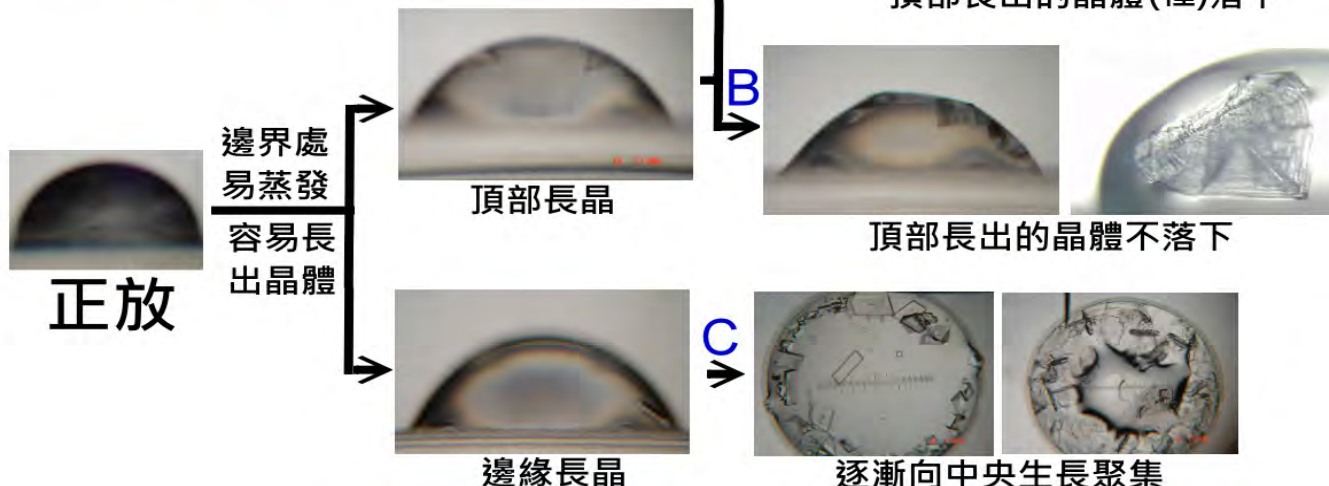


3. 晶面的成長是敏感的，靜止無任何干擾時，周圍的過飽和度均勻，才能長出高透明度的好晶體，周圍的各濃度層，如果受到擾動，晶體表面就會出現紋路（如右圖），甚至改變晶體形狀。將數百次實驗觀察結果，整理晶體成長的幾種型式如下：

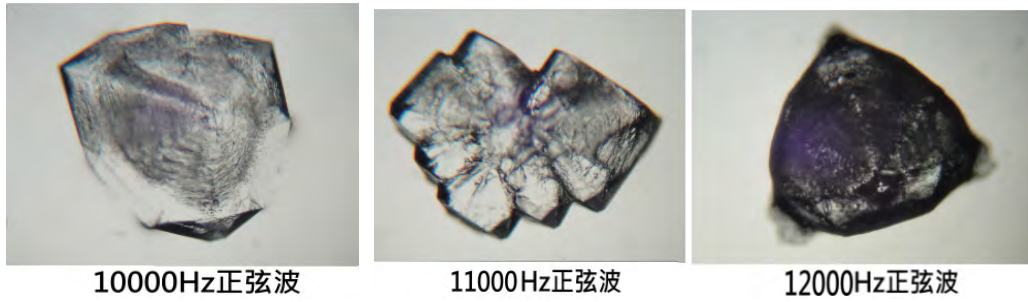


當晶體成長到一定大小後, 角落與中心的濃度差開始出現(來不及擴散), 使晶體成長速率不同

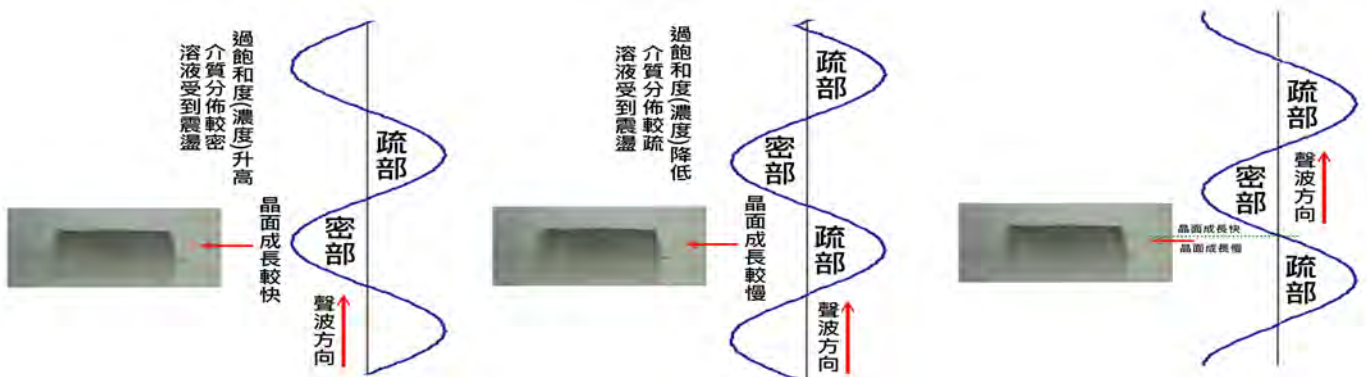
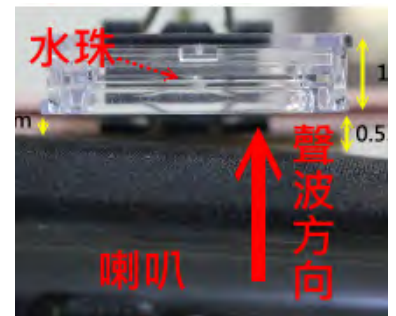
水珠蒸發結晶 綜合晶體成長的幾種形式



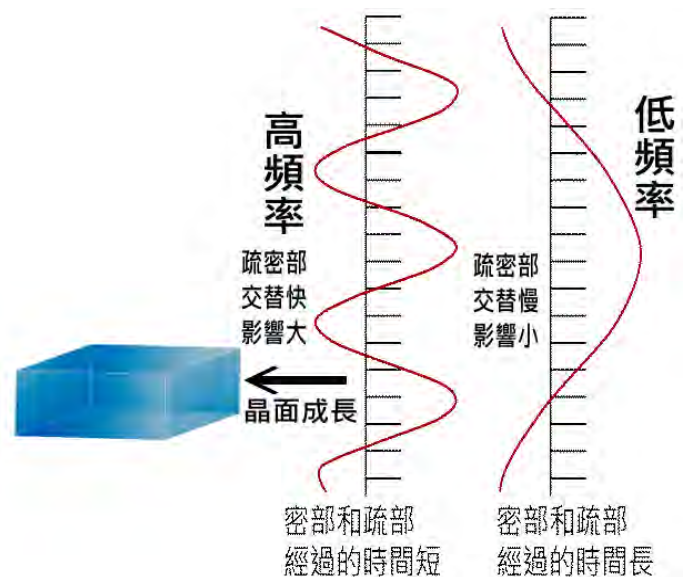
四、用電腦軟體做出不同頻率的正弦波，打在正在長晶的飽和食鹽水溶液水珠，發現只要在超過 7000Hz 的聲波干擾下，食鹽晶體就會失去了原有的方形，變成不規則。嘗試以聲波理論結合晶體成長來解釋這個現象：



- (一) 由於食鹽的過飽和度低，晶核生成能量障礙高，通常只有一顆晶體生成。因為重量，而會落到水珠的底部，再開始生長變大，如上圖--A 類型成長模式。
- (二) 晶核析出後，因蒸發而導致呈過飽和狀態的鹽水溶液，溶質會擴散(或流動)到食鹽固體表面析出，而在晶面成長。
- (三) 振動過大或直接接觸到喇叭的水珠，成長出的晶體是較分散不集中的。
- (四) 聲波是屬於疏密波，聲波經過液體時，其密部會導致液體中的鹽份濃度略為變高，而疏部則會導致液體中的鹽份濃度略為變低，因而使晶體成長時，鹽份濃度不均，平面上各點生長速率不同，而造成特殊紋路的成長，(如下圖)這種現象在聲波頻率超過 7000Hz 時，特別明顯。



- (五) 實驗中，晶體在平面成長，而聲波是與平面垂直的進入水珠，聲波密部會導致液體中的鹽份濃度瞬間升高，而疏部則會導致液體中的鹽份濃度瞬間降低，所以當疏部與密部的交會點經過晶體時，密部部分的晶體成長快，而疏部部分晶體成長慢，導致晶體成長出現缺陷，分析如右圖。



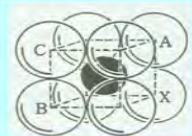

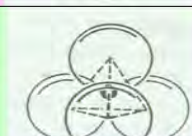
五、以數位攝影機顯微鏡觀察水珠內的變化，對晶體成長過程進行分析，得表一：

表一：以玻片上水珠培養各種鹽類結晶結果整理分析

藥品	晶體外型	透明度	成長方向	晶體成長速度 (微米/秒)
氯化鈉	正方形	不佳	四邊	2.37
溴化鈉	六角平面	佳	六邊	1.05
碘化鈉	六角平面	佳	六邊	1.47
硝酸鈉	平行四邊形	佳	長邊	1.67
			短邊	1.24
	正方形	佳	四邊	1.10
	長方體	佳	短邊寬	1.02
碳酸鈉	六角平面	佳	對角	0.384
			短邊	0.052
	長方體	佳	長邊	0.397
			短邊	0.105
氯化鉀	正方形	佳	四邊	1.11
	長方體	不佳	長邊	2.44
			短邊	1.17
溴化鉀	正方形	不佳	四邊	14.90
碘化鉀	正方形	不佳	四邊	5.18

- (一) 透明度良好的晶體成長速度多在 2 微米/秒以下，快速成長除了會造成透明度不佳外，晶體本身特有的外型，也因成長堆積太亂而無法顯現。
- (二) 在結晶成長的階段，陰陽離子的大小差異，會導致不同類型的堆積，而出現不同晶型，過飽和度的差異，溶液中粒子擴散的快慢，溶質粒子排列到晶體表面過程快慢。都影響到鹽類結晶速率。為了要控制變因，研究結晶速率就必須針對單一鹽類晶型，這些數據的比較，提供了我們下次的研究方向。
- (三) 離子半徑比與晶體外型有密切關係，整理如表二、表三

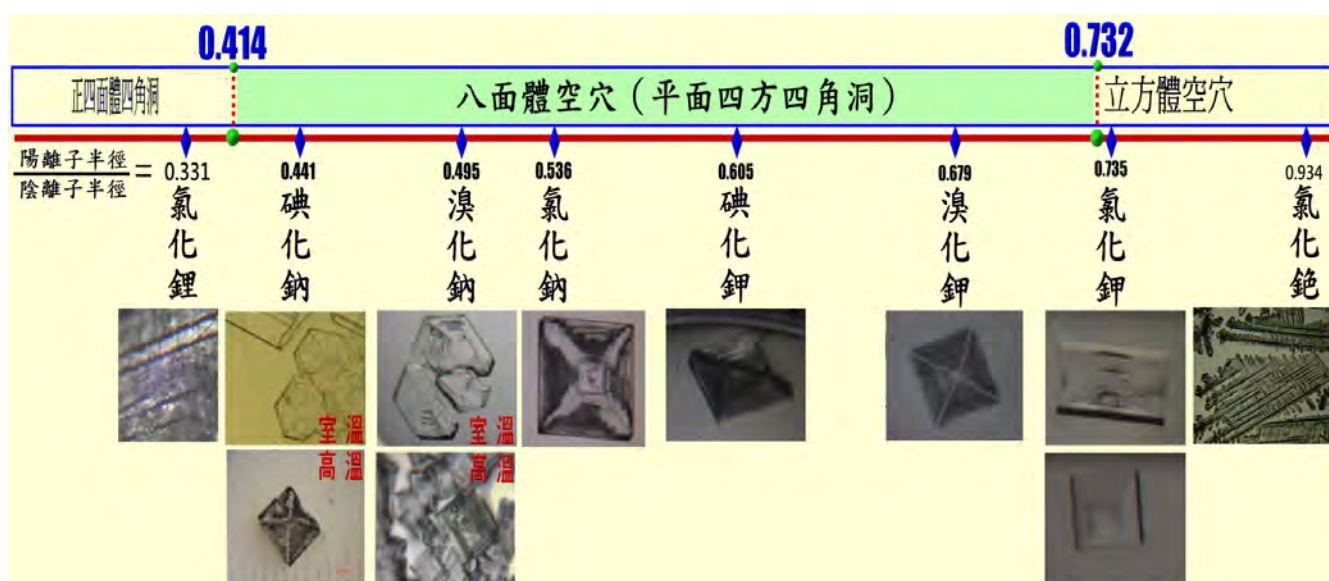
表二：高中課本提及離子晶體排列規則

結晶形式		配位數	陽離子半徑/陰離子半徑
立方體空穴 (正立方體四角洞)		8 1 個陽離子 與 8 個陰離子接觸	比值 > 0.732 CsCl 型結構
八面體空穴 (平面四方四角洞)		6 1 個陽離子 與 6 個陰離子接觸	0.732 > 比值 > 0.414 NaCl 型結構
正四面體四角洞		4 1 個陽離子 與 4 個陰離子接觸	0.414 > 比值 > 0.225 ZnS 型結構

(摘錄自高中參考書¹⁵“新細說化學”，薛勝雄著)

表三：離子半徑與晶體外型的關係⁶

		氯化鈉	溴化鈉	碘化鈉	氯化鉀	溴化鉀	碘化鉀	氯化鉀	氯化鈉
陽離子半徑 r_+		0.097	0.097	0.097	0.133	0.133	0.133	0.060	0.169
陰離子半徑 r_-		0.181	0.196	0.220	0.181	0.196	0.220	0.181	0.181
r_+/r_-		0.536	0.495	0.441	0.735	0.679	0.605	0.331	0.934
晶體外形(俯看)		正方形	常溫:六角形 高溫:正方形	常溫:六角形 高溫:正方形	正方形 長方形	正方形	正方形	看不出來	常溫:看不出來 高溫:枝蔓狀
晶系 (由化學字典查得)	常溫	立方	單斜 (有結晶水)	單斜 (有結晶水)	立方	立方	立方	立方 強潮解性	氯化鈉 型結構 (立方體空穴) 強潮解性
	高溫(無結晶水)		立方(高溫)	立方(高溫)					



註¹¹: 離子晶體排列規則，離子半徑資料取自”曾國輝 著 化學上冊”

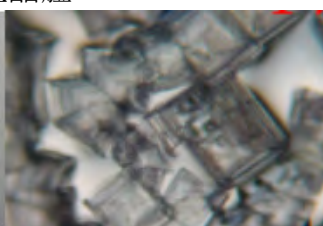
- 氯化鉀的離子半徑比，非常接近八面體空穴（平面四方四角洞）離子半徑比範圍的最大值，晶型正方，但會出現長方形晶體。氯化鈉離子半徑比更大，出現更明顯的長條狀枝蔓式晶體。
- 碘化鈉、溴化鈉的離子半徑比，較接近八面體空穴（平面四方四角洞）離子半徑比範圍的最小值，常溫下出現六角型含水晶體，以熱風烘過才出現正方形晶體。以溴化鈉為例，鈉離子與溴離子的半徑比為 0.497，應屬於立方晶系，但因為有 2 個結晶水，而變成單斜晶系（六角型）。在高溫下失去水，又長出立方晶系晶體。半徑更小的氯化鉀，吸水更強，在空氣中有高潮解性，蒸發結晶做不出來。
- 氯化鈉、溴化鉀、碘化鉀的離子半徑比，屬於八面體空穴（平面四方四角洞）離子半徑比範圍的中段，常溫下或以熱風烘過均出現正方形晶體。



氯化鉀



溴化鈉 (常溫)



溴化鈉 (熱風烘過)



碘化鉀

六、顯微鏡下的水珠結晶法有其容易觀察結晶細部的優點，再加上以定量吸管只取 0.01 毫升液體水珠觀察，蒸發完成時間大量減少。如果利用燒杯蒸發結晶法進行實驗，一次只能得到一個實驗結果，花費時間長，晶體易受許多因素影響，而使用重新設計的水珠結晶法，能在玻片上，一次滴上 20 幾滴水珠，節省實驗時間，還能提高實驗的再現性，讓整個實驗更為精準。攝影存證，更可反覆看影像。在實際進行大型晶體培養之前，此方法可先找出影響結晶的變因，評估影響大小，節省實驗時間。

柒、結論：

- 一、傳統的燒杯蒸發結晶法，是利用控制蒸發通路與溫度，來影響結晶速率。但晶體的產生受許多因素影響，而使結果不如預期。重新設計過的水珠結晶法，藉助低倍數的顯微鏡，容易觀察結晶的細部變化。再加上以冷氣房、溫度計監控溫度，定量吸管取 0.01 毫升液體水珠固定體積，可使晶體長出時間縮短至 1 小時內。攝(錄)影後反覆看影像，避免人為失誤。在實際進行大型晶體培養之前，此方法可以先找出影響結晶的變因，評估其影響大小，以節省實驗時間。
- 二、晶體的生長可分為**晶體的晶核的生成與晶面上的堆疊成長**。食鹽的過飽和度小，晶體有延緩析出的現象。但晶核一旦生成，晶面的成長就會降低過飽和度，而使其他晶核不易生成。過濾是在去除殘留的晶種，讓晶體的生長以晶核的生成為主。結果發現：食鹽溶液有過濾長晶，分散與集中兩者的機率為 4：5。這可能是因為食鹽溶液的飽和度曲線與過飽和度曲線間隔不大才使得分散的晶體出現的比例較大。無過濾長晶，分散與集中兩者的機率差距拉大為 29：71，可能是因為沒有過濾的溶液中可能已有看不見的晶核存在。
- 三、晶面成長的控制，在於過飽和度濃度的高低與均勻。
 - (一) 加蓋蒸發慢，晶體長期完全浸在水中，成長速率較容易均勻。測微尺可量出顯微鏡下晶體尺寸的變化速率，實驗結果證明：高透明度的規則晶體，晶體成長速度多在 2 微米/秒以下，大於 10 微米/秒，便看不見規則外型。
 - (二) 晶體在水珠邊緣成長，兩側濃度不同，長出來結果也不同。當水珠蒸發變矮後，晶面接觸空氣，晶體停止生長。只有還附有小水珠的部分，會有不規則的長晶。
 - (三) 晶面的成長是敏感的，靜止無任何干擾時，周圍的過飽和度均勻，才能長出高透明度的好晶體，周圍的各濃度層，如果受到擾動，晶體表面就會出現紋路。
 - (四) 高頻率的聲波，疏部與密部也會造成晶面旁的濃度時高時低，成長速率變化導致晶體不規則。
- 四、離子半徑比與晶體外型有密切關係，越接近八面體空洞的半徑比最低限值 0.414，晶體越容易吸水，形成含有結晶水的結晶體，小於 0.414 的氯化鋰更是有強烈的吸水，潮解性，晶體長不出來。
- 五、越接近八面體空洞的半徑比最高限值 0.732，晶體長短軸的成長速率差越多(如氯化鉀)，容易形成棒狀的晶體。
- 六、過飽和度造成晶體延緩析出，析出時極快速成長。結晶表面螺旋狀堆積的 X 字紋。硝酸鉀的長邊與短邊成長速率相差 10 倍。在晶體成長中都是鹽類本身獨特的性質，如何再進一步利用水珠結晶法，發掘其中的奧妙，是我們未來所要努力的方向。

捌、參考資料

1. 郭重吉(2010)。國中自然與生活科技課本第一冊。台南市：南一書局。
2. 陳炳亨等(2010)。國中自然與生活科技課本第三冊。台南市：翰林書局。
3. 李良聘等(2010)。國中自然與生活科技課本第四冊。台北縣：康軒文教事業。
4. (1996) 中華民國中小學科學展覽第36屆優勝作品專輯。臺灣國立科學教育館。
5. 中本資原(著)張本義(譯)(1999)。最新晶析理論操作。台北市：復漢出版社。
6. 許樹恩、吳泰伯，X光繞射原理與材料結構分析，中國材料科學學會。
7. 楊寶旺、楊美惠等五人(1993)，”化學大辭典”。台北市：高立出版社。
8. (1998) 中華民國中小學科學展覽第38屆優勝作品專輯。臺灣國立科學教育館。
9. 陳睿哲(2001)，crystal，高雄市中小學科學展覽第40屆作品說明書。
10. 施博仁(2003)，evaporation，高雄市中小學科學展覽第44屆作品說明書。
11. 曾國輝(1997)，化學，台北市：藝軒出版社
12. (2008)，高分子凝聚態結構，2011年6月13日，取自
<http://dc.gdut.edu.cn/polymer/Article/ShowArticle.asp?ArticleID=41>
13. 張克從，張雅惠(1981)，晶體生長科學與技術。北京市科學出版社。
14. (1998) 中華民國中小學科學展覽第38屆優勝作品專輯。臺灣國立科學教育館。
15. 薛勝雄(1989)，新細說化學，台南市：南一書局。

【評語】 030201

參展者將電解質溶液以滴管滴於玻片上，形成半球形液滴，並以顯微鏡搭配攝錄影機觀察液滴逐漸蒸發電解質結晶情況。以往研究電解質結晶，是將溶液置於燒杯中長晶。本作品以液滴蒸發長晶是一個具新穎性的研究結晶方式，主要優點是液滴小，結晶較快，可以在較短時間內觀察長晶過程變化及晶體形狀變化，這是本作品一大特色。實驗過程細緻，是一件優秀作品。