

中華民國第 64 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國小組 化學科

第二名

080205

關鍵的 $0 \cdot 5^{\circ}\text{C}$

學校名稱：臺中市西屯區永安國民小學

作者： 小五 蕭新于 小五 李宥詮 小五 黃晨熙 小五 嚴允駿 小五 倪安均	指導老師： 蕭澤倫 王惠薇
---	-------------------------

關鍵詞：硫酸銅、半自動、結晶

關鍵的 0.5°C

摘要

我們想從提升實驗室中長晶的效率，來製造漂亮的寶石。因此先從硫酸銅的長晶開始，將晶種移到用 Arduino 電路板裝設的半自動長晶儀器中，用程式去控制攪拌速度及溫度。經過多次的測試，了解長晶的各種參數，最後總結出最佳的長晶策略是：把長晶的溶液攪拌速度調低，加上每 1.5 小時的人工上下攪拌，從準安定區的高溫邊界 57.5 °C，每 1~2 小時以 0.5°C 階梯式的降溫方式、降到比不安定的邊界高 0.5 °C，以不斷創造最高的過飽和濃度。經過 6 小時，每小時長晶量越來越多，所以長晶的最後階段、每次降溫 0.5°C 是很關鍵的！接著我們將結晶系統改成氣泡式全自動的方式，使濃度可以自動上下左右混合均勻，因而提高了長晶量，使探索各種晶體的成長機制更有效率！

壹、前言

一、研究動機

我們是因為對地球的關愛，不希望採礦取寶石而破壞地球環境，因此想研究人工長晶。在網路上搜尋長晶的科展作品時發現，有人發表溫度、濃度、聲波、超音波、電場、磁場、攪拌速度都可能對長晶發生影響；一種最常用的方法是讓晶種在高溫飽和的溶液中，自然降溫形成過飽和的環境來促進長晶，重複幾次這種長晶的過程，可以長成比較大的晶體，但不一定長得漂亮。為了解答如何能夠讓晶體長大又長得漂亮，我們開始仔細控制濃度與溫度，製作半自動化的長晶儀器來控制溫度和攪拌的轉速，希望能夠透過系統性的研究如何讓晶體長大及長得更像單晶。

二、研究目的

- (一) 探討不同溫度下的飽和濃度
- (二) 探討控制長晶溫度有哪些變因
- (三) 探討如何使長晶溫度的控制自動化
- (四) 探討濃度與長晶的關係
- (五) 探討控制長晶濃度有哪些變因
- (六) 探討如何在定溫下使長晶濃度更均勻
 1. 濃度的垂直沈降與擴散
 2. 氣泡對垂直及水平濃度的混合效應
- (七) 探討高溫或低溫的長晶效率哪一個較高
- (八) 探討長晶的最佳策略及結晶機制的探索應用
 1. 長晶的最佳策略
 2. 結晶機制的探索應用

三、文獻回顧

科展屆次	主題
第 62 屆	水中「晶」靈－探討硫酸銅結晶大小的變因
第 57 屆	藍色夢幻－硫酸銅結晶的研究
第 56 屆	晶晶計較－明礬結晶的奧秘
第 37 屆	目不轉「晶」——探討各種變因對硫酸銅結晶的影響

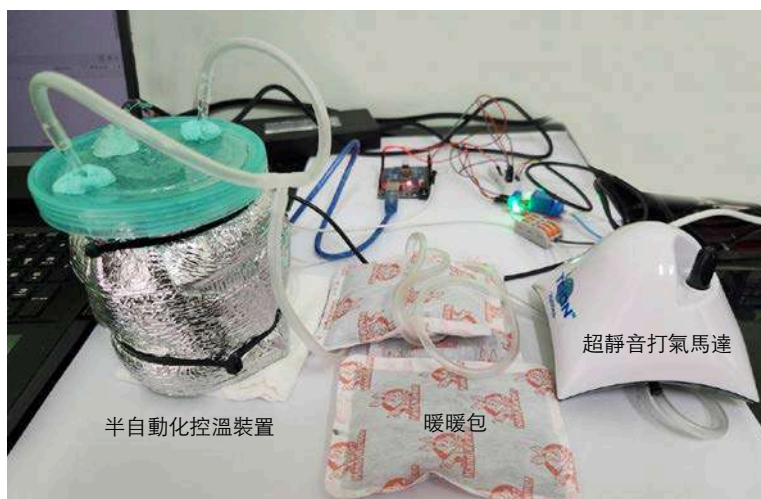
貳、研究設備及器材



圖一 實驗器材一 (共同製作)

上排由左至右分別為：硫酸銅及飽和溶液、磅秤、膠帶、磁攪拌子、量杯、錘子、大/中/小燒杯、螺絲起子、攪拌匙、保麗龍膠、試管、萬能黏土、烤箱。

下排由左至右分別為：手電筒、電腦、滑鼠、三用電表、半自動化控溫裝置（請參照 表四 半自動化控溫裝置）、晶種、攪拌棒、溫度計、漏勺。

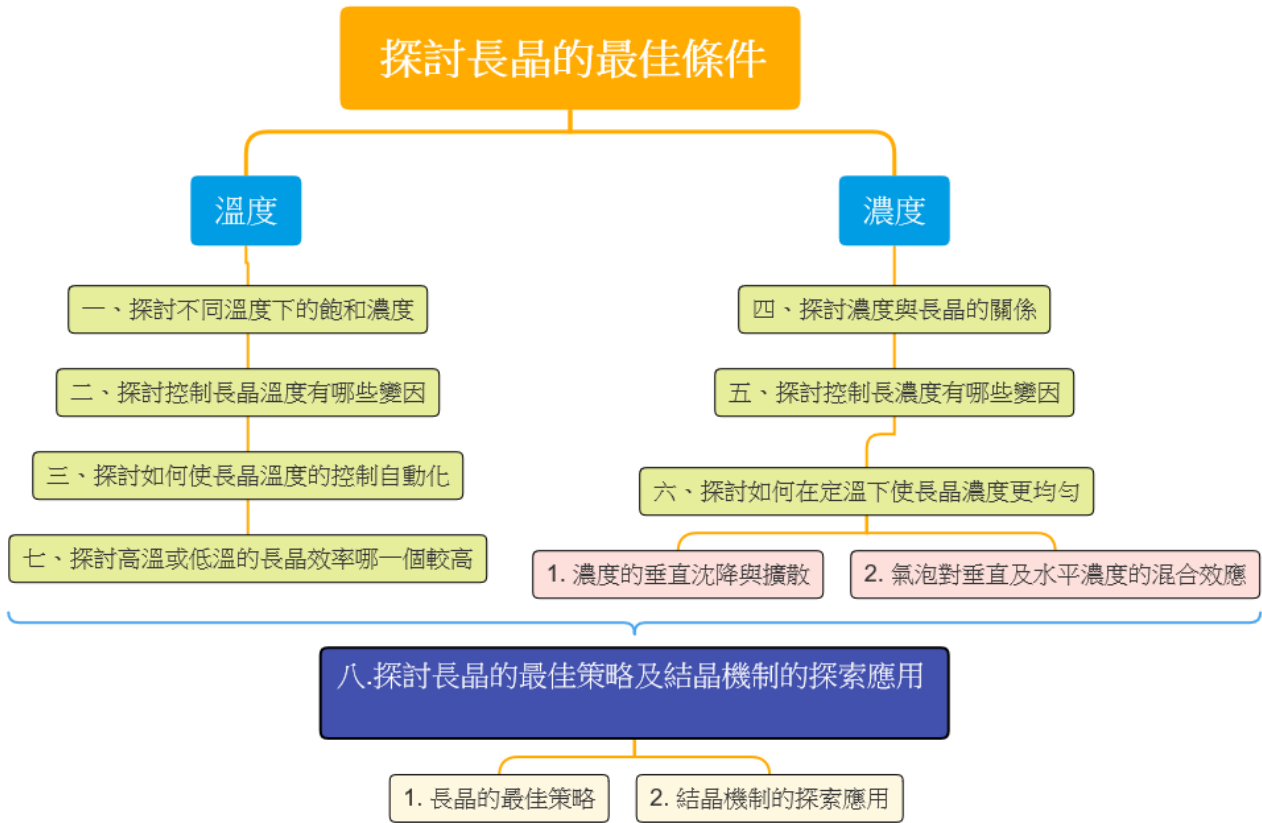


由左至右分別為：
半自動化控溫裝置、超靜音打氣馬達、
暖暖包。

圖二 實驗器材二 (第二作者拍攝)

參、研究過程或方法

一、研究架構



圖三 研究架構圖 (共同製作)

二、研究過程

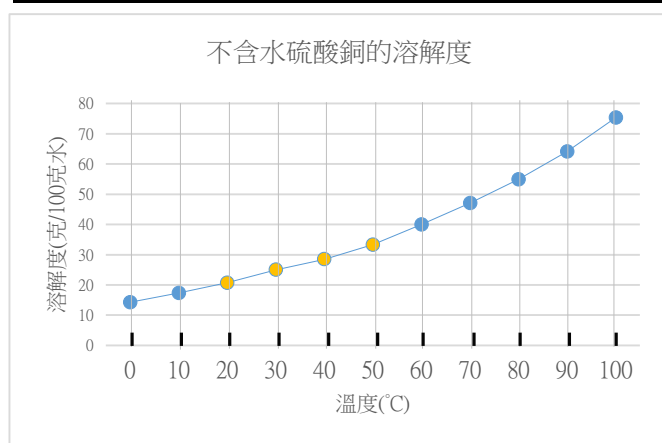
(一) 探討不同溫度下的飽和濃度

1. 不含水硫酸銅的溶解與溫度的關係

整理在表一中，並繪製成圖二（參考網路圖表，自行繪製）。

表一 不含水硫酸銅溶解與溫度關係表（第一作者繪製）

溫度 °C	0	10	20	30	40	50
溶解度 克/100克 水	14.3	17.4	20.7	25.0	28.5	33.3
溫度 °C	60	70	80	90	100	
溶解度 克/100克 水	40.0	47.1	55	64.2	75.4	



圖四 不含水硫酸銅溶解與溫度關係圖(第一作者繪製)

說明 1：黃色標示皆是本次實驗使用過的溫度區間。

說明 2：飽和溶液與溶解度：

- (1) 飽和溶液：定溫時，溶液含有其所能溶解溶質之最大量。
- (2) 溶解度：定溫下，定量溶劑 100 克所能溶解溶質之最大重量稱為溶解度。因此，飽和溶液之濃度亦可以用溶解度來表示。

2. 如何調配 500ml 58°C 飽和溶液

- (1) 材料：含水硫酸銅、1000ml 燒杯、微波爐、攪拌棒、漏斗、500 克水。
- (2) 實驗步驟：
 - (a) 先用電子天平量取 $77 \times 5 = 385$ 克的含水硫酸銅，倒入燒杯中。
 - (b) 將 60°C 的 500 克水跟 385 克的含水硫酸銅混合並攪拌。在攪拌過程中，一定要將溶液保溫。
 - (c) 如果燒杯底部有小結晶的話，可以用微波爐加熱使小結晶溶解。
 - (d) 如果要換容器裝溶液的話，那個容器就要先預熱超過 60°C。
 - (e) 如果燒杯底部有小結晶溶不掉的話，可以用過濾的方式濾掉小結晶。（濾勺也要預熱超過 60°C。）

3. 如何由無水硫酸銅的量計算含水硫酸銅的添加量（以 25°C 無水硫酸銅為例）

25°C 無水硫酸銅溶解度為 23.05 克/100 克水，取 X 克含水硫酸銅

$$\frac{23.05}{100} = \frac{X \cdot \frac{160}{250}}{100 + X \cdot \frac{90}{250}}$$

(你需要的溫度的溶解度)

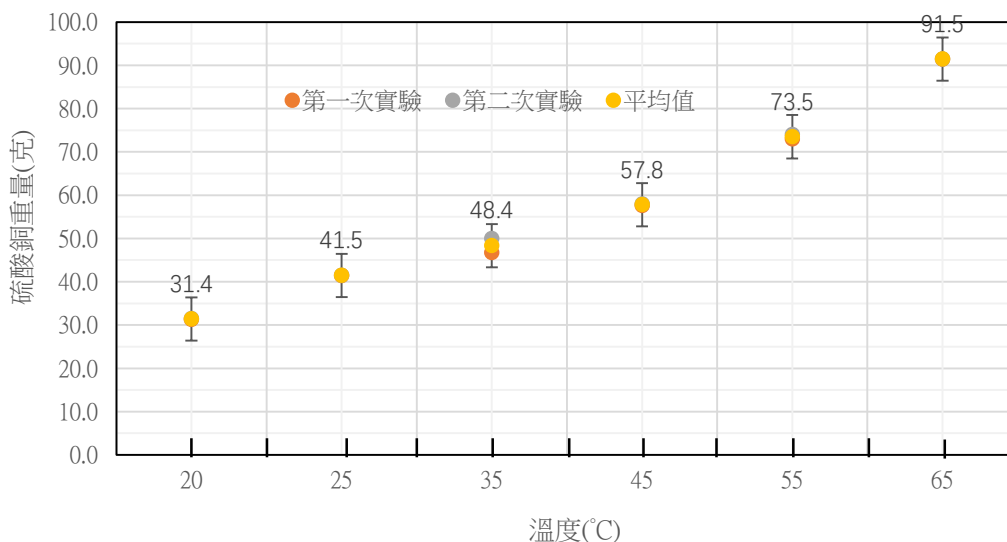
$$\frac{23.05}{100} = \frac{X \cdot \frac{\text{無水化學物質}}{\text{含水化學物質總量}}}{100 + X \cdot \frac{\text{該化學物質水含量}}{\text{該化學含水物質總量}}}$$

計算後得出 25°C 含水硫酸銅溶解度為 41.4 克/100g 克水。

4. 含水硫酸銅溶解度圖

表二 溶解度實驗記錄 (第一作者繪製)

克/100 克水 溫度(°C)	第一次	第二次	2 次 平均值
20	31.3	31.5	31.4 ± 0.1
25	41.4	41.5	41.5 ± 0.1
35	46.7	50.0	48.4 ± 1.7
45	57.6	58.0	57.8 ± 0.2
55	73.0	74.0	73.5 ± 0.5
65	91.4	91.5	91.5 ± 0.1



圖五 含水硫酸銅溶解實驗分析圖 (第一作者繪製)

(二) 探討控制長晶溫度有哪些變因

我們希望長晶溶液的溫度在整個燒杯內是均勻的，短時間內可以達到設定溫度的 1°C 以內，並長期把溶液溫度控制在誤差範圍 0.3°C 以內。

1. 攪拌器效率不佳，造成燒杯內溫度不均勻。
2. 燒杯的上部溶液接觸到冷空氣，很容易散失熱量，造成與下部溶液的平均溫度

有較大的差異。

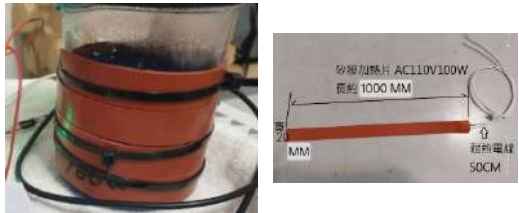





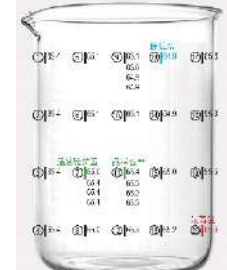
3. 加熱帶包覆的不均勻，使加熱效果不平均造成溶液的溫度會不均勻。
4. 加熱時水蒸氣蒸發後，凝結成的水滴，滴入鋁箔隔熱泡綿與燒杯外壁間的夾層，晚上的時候冷風吹入夾層與底層，造成水珠變冷，因為杯底沒有加熱帶，所以對杯底的溫度影響極大。

(三) 探討如何使長晶溫度的控制自動化

1. 半自動化控溫裝置

(1) 實驗設備建置探索過程

表三 半自動化控溫裝置 (第二作者繪製)

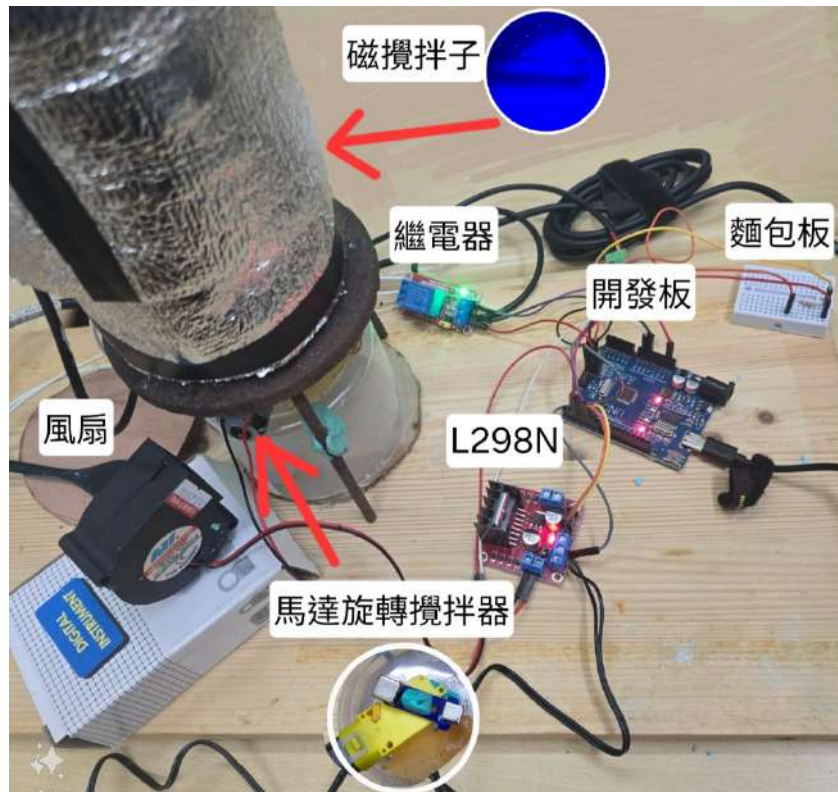
	
<p>訂製長度 1 公尺功率 100w 使用交流電的加熱帶纏滿 500ml 燒杯外壁，再使用束線帶綁緊固定。使用 110 伏特交流電源搭配按鈕及繼電器做為加熱控制，並以溫度探針觀察加熱效果，可以將溶液溫度控制到設定的目標溫度。</p>	<p>以塑膠杯蓋做為上蓋，並預先鑽兩個孔洞，一個做為放置晶種用，另一個為溫度計伸入用，並使用工程黏土密封上蓋及孔洞的縫隙，避免加熱產生的水蒸氣水在燒杯邊緣凝結成水滴，滴入鋁箔隔熱泡綿與燒杯外壁夾層造成加熱不均勻。</p>
	
<p>為了減少人工按鈕控制啟動加熱帶的負擔，並且能更準確的將溫度控制在設定溫度的誤差範圍 0.3°C 以內，我們嘗試使用 Arduino 開發板連接 DS18B20 溫度感測器讀取溫度，並使開發板第 4 腳位去觸發繼電器來啟動繼電器及加熱電源，以程式量測溫度和控制加熱來達成控制溫度。</p>	<p>在使用加熱帶加熱控制溫度的過程中，實際測量溶液中各個位置的溫度，發現燒杯內溶液溫度分佈並不均勻，推測與纏繞及保溫的方式有直接相關性，為了改善溫度不均勻的現象，我們重新均勻的纏繞加熱帶並加上保溫鋁箔泡綿完全包覆燒杯並將上蓋完全罩住，以達成良好保溫效果。</p>
	 <p>為了能長時間做固定速度的攪拌動作，我們嘗試使用減速馬達，並將強力磁鐵固定在馬達轉動軸上，裝置在燒杯底部轉動以帶動燒杯內的磁攪拌子達到攪拌效果，並將 Arduino 開發板加上直流馬達控制模組，以程式來控制馬達轉速。</p>
<p>多次測試後，發現在燒杯底部容易產生小晶砂，使溶液濃度降低，所以測試在燒杯內加入磁攪拌子，並定時每半個小時，以程式驅動減速馬達帶動強力磁鐵在燒杯底部，吸引燒杯內磁攪拌子攪動溶液，使小晶砂溶解，恢復溶液濃度，並透過攪拌使溶液的溫度變得均勻。</p>	 <p>溫度分布如左圖，最高及最低溫度差異在 0.7°C 以內。 紅色為最高溫 藍色為最低溫 綠色為晶種與溫度探針位置</p>

(2) 實驗器材

表四 半自動化控溫裝置 (第二作者繪製)

 <p>Arduino UNO 開發板</p>	 <p>麵包板</p>	 <p>L298N 直流減速馬達驅動模組</p>
 <p>5V 繼電器模組</p>	 <p>DS18B20 數位溫度計探針 (接在開發板引腳 2 位置)</p>	 <p>直流減速馬達 (接在開發板引腳 5 和 6 位置)</p>
 <p>矽膠管道加熱帶 (接在開發板引腳 4 位置)</p>	 <p>鋁箔保溫泡綿</p>	 <p>散熱風扇 (接在開發板引腳 3 位置)</p>
 <p>磁攪拌子 (以螺帽、粗吸管、矽利康加工製作而成)</p>	 <p>馬達旋轉攪拌器 (以減速馬達、強力磁鐵、工程黏土加工製作而成)</p>	<pre> // 引入所需的庫 #include <OneWire.h> // 溫度傳感器庫 #include <DallasTemperature.h> // 定義傳感器引腳 #define ONE_WIRE_BUS 2 // 溫度傳感器連接到Arduino的引腳2 OneWire oneWire(ONE_WIRE_BUS)// OneWire型號傳感器 DallasTemperature sensors(&oneWire); // 定義風扇和加熱器引腳 #define FAN_PIN 3 // 風扇連接到Arduino的引腳3 #define HEATER_PIN 4 // 加熱器連接到Arduino的引腳4 int IN2 = 6; //L298N IN3 連接 Arduino pin 6 int IN1 = 5; //L298N IN4 連接 Arduino pin 5 </pre> <p>Arduino 控制程式</p>

(3) 完整實驗器材組合



圖六 半自動加溫及攪拌裝置 (第二作者繪製)

實驗步驟：

- 將加熱帶平均的纏滿在 500ml 的燒杯外壁，並用隔熱鋁箔保溫泡棉包覆保溫，使用 Arduino 開發板的數位 4 號腳位送出訊號，開啟繼電器供電給加熱帶。
- 溫度控制是由 Arduino 中程式設定，可以精準地設定溫度變化在 0.3°C 範圍內。

```
// 控溫邏輯  
  
if (currentTemp < 57  
) {  
  // 當溫度低於理想溫度時，開啟加熱  
  器，關閉風扇  
  digitalWrite(HEATER_PIN, HIGH);  
  digitalWrite(FAN_PIN, HIGH);  
} else if (currentTemp > 57.5) {  
  // 當溫度高於理想溫度時，關閉加熱  
  器，開啟風扇  
  digitalWrite(HEATER_PIN, LOW);  
  digitalWrite(FAN_PIN, HIGH);  
} else {  
  // 當溫度在理想範圍內時，關閉加熱  
  器及風扇  
  digitalWrite(HEATER_PIN, LOW);  
  digitalWrite(FAN_PIN, HIGH);  
}
```

- 為了讓溫度的控制更加準確，使用 DS18B20 的溫度探針來控制溫度，

在控制溫度的時候，通過測試，即使有攪拌的情況下，整個燒杯內仍有最大 0.7°C 的差異，選擇將溫度探針放在晶種的附近，作為準確測量溫度的方式，溫度探針的腳位接到 Arduino 開發板的數位 2 號腳位。

- (d) 開發板數位 3 號腳位是用來啟動風扇，風扇作為帶動磁攪拌子的減速馬達降溫之用。
- (e) 開發板數位 5 和 6 號腳位是用來送出控制訊號給直流馬達驅動模組 L298N 之用。L298N 放大的電流會供給減速馬達作為動力，減速馬達上方黏附兩個強力磁鐵，以強力磁鐵帶動燒杯內的磁攪拌子，完成攪拌。

(4) 加熱帶及磁攪拌器測試

實驗步驟：

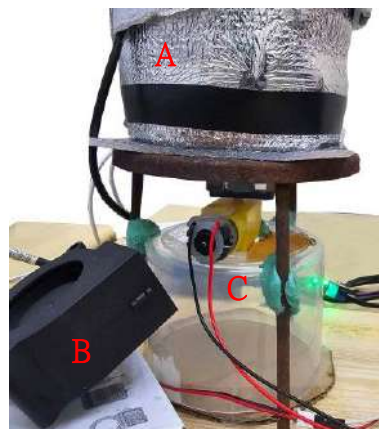
- (a) 準備 55°C 長晶飽和溶液

超過 55°C 附近，每升高 1°C 約可多溶 1.6 克的含水硫酸銅。

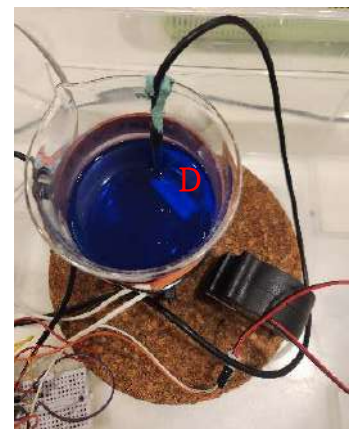
為確保溶液的飽和度，用 $72.3+4.8=77$ 克的含水硫酸銅。將溶液從 58°C 的飽和溶液微波加熱到 65°C ，所有要裝溶液的容器或過濾器材都要預熱超過 65°C 。如果最後倒入燒杯內出現小結晶，就再加熱攪拌，溶解小結晶。

- (b) 在裝有溶液的燒杯中，找到最接近理想溫度的位置做為放晶種的位置。
- (c) 依照 (一) 探討不同溫度下的飽和濃度之 2. (如何調配 500ml 58°C 飽和溶液) 調配超過 500 克的 58°C 飽和溶液，溶液 68° 開始轉移到長晶燒杯後約 65°C ，倒 500 克的飽和溶液，開啟磁攪拌器和即時監控溫度探針，再利用大電風扇冷卻降溫到 58°C 。
- (d) 在溶液溫度到達 58°C 時，放入晶種。

實驗裝置：



圖七(a)
加熱裝置 A 加熱帶及鋁箔隔熱材料，B 風扇，C 減速馬達
(第二作者繪製)



圖七(b)
D 溫度探針
(第二作者繪製)

2. 攪拌器及溫度影響結晶的測試實驗

(1) 攪拌器轉速是否能影響小結晶

實驗步驟：

- 把馬達轉速調到 70 rpm (70 圈/每分鐘)，觀察是否有小結晶，拍照記錄。
- 馬達轉速調到 90 rpm，觀察是否有小結晶，拍照記錄。
- 把馬達轉速調到 110 rpm，觀察是否有小結晶，拍照記錄。
- 比較結晶數量多寡。

實驗結果：



圖八 不同轉速的結晶效果 (第一作者拍攝)

實驗分析與討論：

馬達轉速 110 rpm 時，反而幫助小晶砂長大，造成消耗濃度，降低溶解度。

(2) 溫度是否影響長晶速率

實驗步驟：

我們製作的 2 台半自動長晶儀，分別控制溫度在高溫和低溫區進行長晶。

- 高溫：56~58°C
- 低溫：35~37°C

實驗結果：

表五 溫度影響長晶實驗記錄 (第一作者繪製)

硫酸銅 重量(克)	溫度 (°C)	56~58	35~37
時間(hr)			
0~3		0.50 長至 0.66	0.45
3~6		0.66 長至 1.05	0.45 長至 0.59
6~9			0.59 長至 0.64

實驗分析與討論：此實驗，證明高溫時長晶較快。

(四) 探討濃度與長晶的關係

1. 邁耶理論：

邁耶提出在溶解度曲線以上的過飽和區，再依濃度分為不安定區及準安定區。

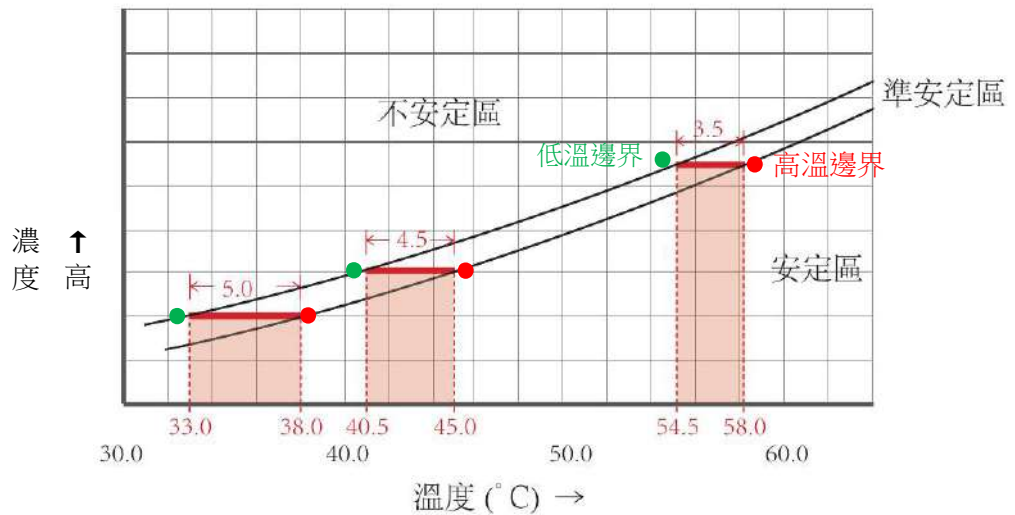
- 準安定區：晶體成長。只能成長晶體不易生成晶體，故需加入少數微小晶體，

作為晶種；如控制得當，可作為最適合長晶之區域。

(2) 不安定區：有比準安定區有更高的過飽和濃度，因此會有大量微小晶體快速析出，消耗過飽和的濃度，使晶種無法長大。

(3) 安定區：濃度不超過飽和濃度，因此不會有小結晶析出，但不適合長晶。

實驗結果：



圖九 濃度與溫度分析圖 (第一、第二及第三作者共同繪製)

實驗分析與討論：

在我們的實驗中發現：

- 準安定區的高溫邊界，是由部分小結晶的溫度升溫到沒有小結晶的溫度；而準安定區的低溫邊界則比較不易決定。我們是以晶砂的平均沉積量達到約 0.6ml(或 1.2ml 試藥勺的 1/2)為依據，測得的準安定區的寬度(高溫到低溫邊界)，由高溫 58°C 到低溫 35°C 呈逐漸放大的趨勢(3.5°C→4.5°C→5°C)。
- 58°C 的飽和溶液降到 54.5°C，觸碰不安定區的邊界，析出大量微小結晶。
- 45°C 的飽和溶液降溫到 40.5°C，觸碰不安定區邊界，析出大量微小結晶。
- 38°C 的飽和溶液降溫到 33°C，觸碰到不安定區邊界，析出大量微小結晶。

(五) 探討控制長晶濃度有哪些變因

- 攪拌的效果不完善，使燒杯內濃度不均勻。
- 溶液中的上中下的高度位置不同，濃度也不同；上面往往都會觸碰到冷空氣，降溫較快，會長小結晶，因此造成平均濃度損耗，而且沉到底部後，在半自動長晶儀攪拌系統中會持續成長。
- 中間如果加熱帶纏繞得不均勻，加熱也會不均勻，因為溶液體積熱漲冷縮，所

以濃度也會不均勻。

4. 因為濃度沉降都沉到底部，所以底部的濃度是最高。我們發現最遲 1~2 個小時就會發生濃度的沉降，所以 1~2 個小時就要人工上下攪拌。
5. 水蒸氣會凝結到鋁箔隔熱層與燒杯外壁的夾層中間，往下流到燒杯底部，底部有比熱較低的鐵架，因此較低溫。燒杯底部接觸鐵架，加上底部有小水滴，造成燒杯底部最容易產生晶砂。
6. 水平的溶液如果一邊有結晶，所以有結晶的那邊，濃度就會比較低。
7. 垂直的沉降沒有辦法被水平方向的攪拌攪成平均的濃度。
8. 溫度高、濃度沉降速度慢，小結晶少；溫度低、濃度沉降速度快，小結晶就多。
9. 如果溫度降太快就會有很多小結晶；如果溫度升太快或者是溫度探針低估真實的平均溫度，晶種跟小結晶都有可能溶化。
10. 濃度會沈降，所以無法用磁攪拌器的攪拌，來使垂直方向的濃度均勻化。

(六) 探討如何在定溫下使長晶濃度更均勻

1. 濃度的垂直沈降與擴散

飽和溶液在靜置時，濃度會有垂直的沉降和水平的擴散，其中垂直方向濃度的沉降是長晶的失敗主因。為了使半自動長晶儀裡的溶液能更均勻的運作，我們先做 (1) 比色法的實驗（分為 2 個不同溫度及動靜態的實驗），來確認濃度的垂直沉降速率；(2) 利用擴散作用的實驗，確認水平的擴散。

所以我們自己研發磁鐵攪拌器，放在燒杯底部，透過減速馬達上面裝置強力磁鐵驅動燒杯裡的磁攪拌子，讓硫酸銅溶液的底部水平方向濃度更均勻。

a. 比色法實驗－室溫

實驗方法：

色度學(colorimetry)又名比色法，是量化和物理上描述顏色知覺的科學和技術，也可以說是透過比較和測量有色物質溶液顏色深度來確定待測組成含量的方法。比色法作為一種定量分析的方法，這是利用有色物質對特定波長的吸收特性來進行定性分析的一種方法，其原理是基於被測物質溶液的顏色所生成的有色溶液的顏色，顏色深度和物質含量成正比，根據光被有色溶液吸收的強度，即可測定溶液中物質的含量，在此我們使用目視比色法。

實驗步驟：

- (a) 本實驗的比色法運用就是利用硫酸銅溶液呈現藍色的特性，分別取試管內位於上/中/下位置的溶液，再跟原溶液未發生濃度沉降前比較顏色的深淺，

利用增減試管內的溶液高低，從試管頂部由上往下觀察時，達到實驗組和對照組兩支試管顏色一致，將實驗組和對照組的高低落差相除，進而分析濃度的比例。

實驗結果：

表六 比色法（室溫 25°C、標準溶液 3 公分高）實驗結果與分析（第四作者繪製）

測量高度 (cm) / 時間(hr)	組別	原溶液	試管上方 A				試管中間 B				試管下方 C			
			第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值
1		3.0	3.4	3.3	3.5	3.4±0.1	3.0	3.0	3.0	3.0±0.0	2.9	2.6	2.7	2.7±0.2
2		3.0	3.6	4	3.7	3.8±0.2	3.8	3.6	3.5	3.6±0.2	2.3	1.9	2	2.1±0.2
3		3.0	4.5	4.5	4.5	4.5±0.0	4.4	4.3	3.5	4.1±0.3	1.8	1.9	1.7	1.8±0.1

實驗分析與討論：

- 表格裡的原溶液濃度未發生沉降的高度作為參考值（對照組），實驗組（試管內上/中/下不同部位的濃度沉降溶液），測量與對照組同色度的溶液高度。
- 測試點 A（試管上方）的數字依時間而變大，代表濃度隨時間下降。測試點 C（試管下方）的數字依時間而變小，代表濃度隨時間上升。值得注意的在室溫（相對低溫）時，第 1 小時後發現明顯濃度沉降。



圖十 比色法(室溫)實驗裝置 (第四作者繪製)



圖十一 試管位於上/中/下的溶液，在 1-3 小時後，取出試管三個測試點，測試濃度因沉降效應所呈現不同的顏色深淺。(第四作者繪製)

b. 比色法實驗—高溫 55°C

實驗步驟：

- 調溶液：154 克硫酸銅/200 克水
- 將步驟(a)調好的溶液分別倒入 13 支試管倒入（其中 1 支是對照組），放入烤箱保溫(溫度定在 55°C -60°C)。
- 分別在 1、2、3 小時各拿三支試管，分別只吸取出上層、中層或下層溶液與對照組做顏色比較。

(d) 如果實驗組顏色較淺加入更多溶液，直到和對照組顏色一樣。

實驗結果：

表七 比色法（高溫 55°、標準溶液 3 公分高）實驗結果與分析（第二作者繪製）

測量 高度 (cm) 時間(hr)	組別 原 溶液	試管上方 A				試管中間 B				試管下方 C			
		第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值
1	3.0	4.0	4.4	3.9	4.1±0.3	3.0	4.5	3.0	3.5±1.0	3.0	3.0	3.0	3.0±0.0
2	3.0	3.8	3.5	4.5	3.9±0.6	3.5	4.3	3.2	3.7±0.6	2.8	2.2	2.2	2.4±0.4
3	3.0	3.5	4.5	4.6	4.2±0.4	3.4	4.3	3.6	3.8±0.5	2.5	2.0	1.5	2.0±0.5

實驗分析與討論：

(a) 測試點 A 的數字依時間而變大，代表濃度隨時間下降。

測試點 C 的數字依時間而變小，代表濃度隨時間上升。

(b) 由室溫及高溫的實驗比較得知：溫度高的溶液比溫度低的沉降速度慢，高溫沉降速率（見表七）在 2 小時後才能發現明顯的濃度沉降。

c. 比色法實驗－水平攪拌

實驗步驟：

(a) 先取燒杯中有磁攪拌子均勻攪拌的 58°C 飽和硫酸銅溶液，注入試管到高度 3cm 的位置（從試管底部起算），作為對照組。

(b) 設定提取溶液高度：高為離液體表面 1cm、中為離液體表面 3cm、低為離燒杯底部 0.5cm。

(c) 等待 1 小時後，將對照組試管、滴管、實驗組試管（空）放進裝有熱水的大燒杯中，保持預熱超過 60°C 的溫度。快速提取持續有磁攪拌器攪拌的燒杯內、高/中/低位置的硫酸銅溶液，分別注入實驗組 3 支試管中，全程確保對照組、實驗組及溶液提取器材在高溫狀態，避免產生小結晶，影響比色觀察。

(d) 轉移至比色裝置時，全程都須將對照組、實驗組及溶液提取器材放進裝有熱水的大燒杯中。

(e) 將步驟(c)取得的對照組、實驗組的溶液從兩個試管的上方垂直觀察進行比色分析，酌量增減溶液高度，進行比色直到色度一樣，觀察並紀錄實驗組的高度。

(f) 重複步驟(a)到(e)，等待時間由 1 小時延長至 2 小時。

(g) 重複步驟(a)到(e)，等待時間由 1 小時延長至 3 小時。

實驗裝置：



圖十二 比色觀察裝置
(第一作者繪製)



圖十三 實驗結果圖(色度相同)
(第一作者繪製)

實驗結果：

表八 比色法(水平攪拌、標準溶液 3 公分高) 實驗結果與分析(第一作者繪製)

測量高度 (cm) 時間(hr)	組別 對照組	取溶液上層 (離液體表面 1cm)				取溶液中層 (離液體表面 3cm)				取溶液底層 (離液底面 0.5cm)			
		第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值
		1	3.0	3.3	3.5	3.5	3.4±0.0	3.1	3.0	3.0	3.0±0.0	3.0	2.6
2	3.0	3.6	3.9	3.9	3.8±0.2	3.4	3.5	3.5	3.5±0.0	2.8	2.4	2.4	2.5±0.0
3	3.0	3.9	4.0	4.0	4.0±0.1	3.5	3.7	3.7	3.6±0.0	2.5	2.0	2.0	2.2±0.0

實驗分析與討論：

比色實驗至 2 小時，已發現溶液垂直濃度產生明顯的沉降作用，水平磁攪拌器無法有效改善沉降作用，仍須人工進行垂直攪拌。

d. 比色法實驗—氣泡垂直攪拌

實驗步驟：

- 調製 550cc 的 25°C 飽和硫酸銅溶液，取 2 管 3 公分高溶液的對照組備用。
- 先用氣泡管在 25°C 飽和硫酸銅溶液打氣 2 個小時。
- 分別提取氣泡實驗組 上 / 下，及下左 / 下右(均 3 公分高)的溶液裝入 4 支試管中。
- 將實驗組及對照組進行比色分析，酌量增減溶液高度，進行比色直到色度一樣，觀察並紀錄實驗組的高度。

表九 比色法(氣泡垂直攪拌、3 公分高) 實驗記錄(第四作者繪製)

測量高度 (cm) 時間(hr)	組別 對照組 (上層)	對照組 (下層)	實驗組 (上層)	實驗組 (下層)	實驗組 (右下側)	實驗組 (左下側)
1	58	49	35	38	30	34
2	57	40	34	32	33	30
3	51	43	34	32	32	32

實驗分析與討論：

- 氣泡實驗(上層)組的對照組為表九中的對照組(上層) 在表九中以藍色區

域。其他的氣泡實驗(下層)組、(右下)及(左下)組的對照組為表九中的對照組(下層) 在表九中以綠色區域。

(b) 實驗結果顯示利用氣泡進行攪拌，不僅幫助溶液濃度垂直均勻化，也有助於水平方向的濃度均勻化。

e. 濃度的擴散

擴散(diffusion)是由粒子(原子、分子、離子等)的無規則運動(熱運動)而產生從高濃度區域向低濃度區域轉移的質量，擴散主要是由於空間中兩區域的密度差所引起的，粒子彼此碰撞並不斷的移動，直到粒子在兩區域中均勻分佈的現象。在擴散過程中，粒子的遷移不是單一性，但是密度大的區域向密度小的區域遷移的粒子數會多於密度小的區域，向密度大的區域遷移的粒子數，擴散作用是組成粒子不停地碰撞所產生的結果。

實驗結果：



圖十四 擴散實驗觀察 (第四作者繪製)

實驗分析與討論：

硫酸銅溶液在靜置數小時後，底部呈現較深的藍色，緊接藍色的上層霧狀區則是擴散層。


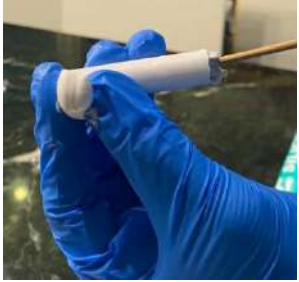

2. 攪拌的效應

自製磁攪拌子，放在呈裝硫酸銅溶液燒杯的底部，黃色減速馬達上面裝置磁鐵，用來驅動燒杯內部的磁攪拌子，以促進硫酸銅溶液被充份攪拌，達到硫酸銅水平濃度的均勻化。

磁攪拌子的製作方法(步驟 1 至 6)

表十 磁鐵攪拌子製作過程 (第三作者拍攝)

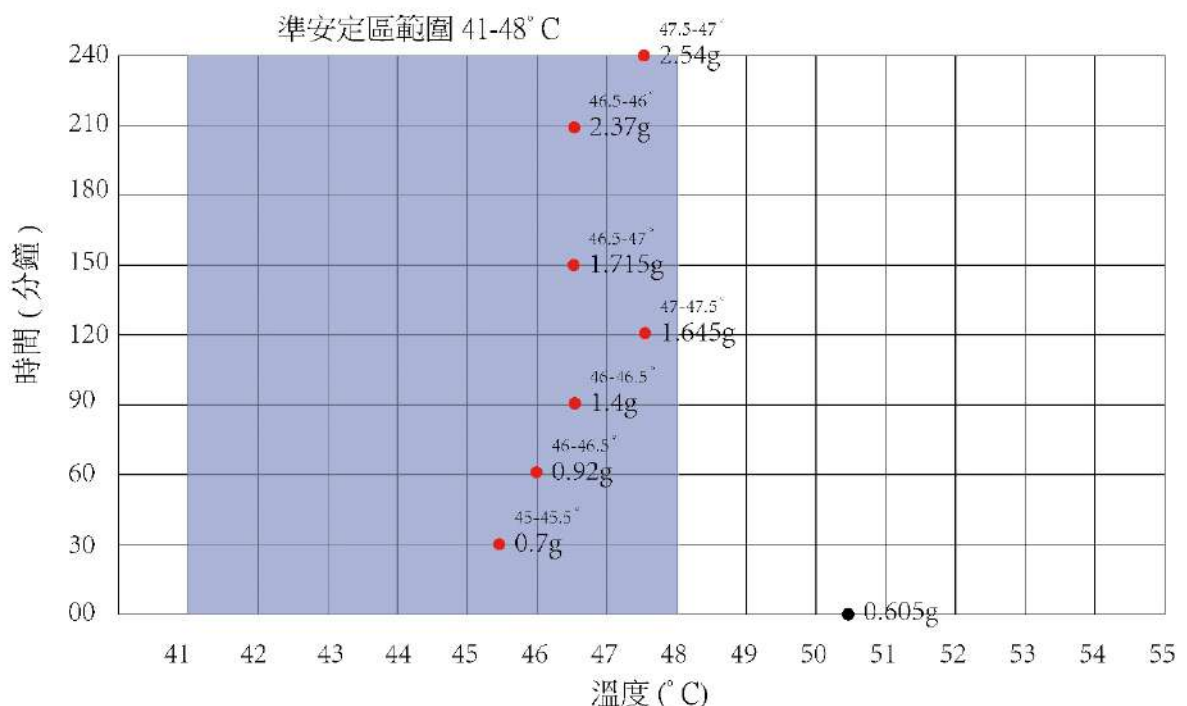


<p>步驟 1：先將 7 個螺帽用矽力康黏住，兩端連結強力小磁鐵，波霸奶茶使用的胖吸管先裁，4.9 公分備用。</p>	<p>步驟 2：用手指堵住吸管一側，另一側注入矽利康。</p>	<p>步驟 3：注入矽利康至 8 分滿，避免裡面有空氣。</p>
		
<p>步驟 4：將吸管換一個方向，在矽利康滿的那側塞入螺帽磁鐵組。</p>	<p>步驟 5：最後用竹籤將螺帽磁鐵組塞入，兩側確實用矽利康填滿。等待 1 天後，待矽利康完全乾燥後，放入長晶燒杯中測試。</p>	<p>步驟 6：將磁攪拌子放入燒杯底部，黏有磁鐵的減速馬達驅動後，磁攪拌子開始在底部旋轉形成硫酸銅水平方向的流動。</p>

3. 氣泡對垂直及水平濃度的混合效應

實驗步驟：

- 泡 45°C 的硫酸銅飽和溶液（230.4 克含水硫酸銅+400 克水）。
- 先將此溶液緩慢降溫至有半匙小晶砂(0.6ml) ，定義此時的溫度為此飽和溶液準安定區的低溫邊界。
- 把溫度由步驟二中的準安定區的低溫邊界升到準安定區高溫的邊界，過程中並不斷地攪拌直到沒有小晶砂時，紀錄為準安定區高溫邊界。
- 取準安定區的中間溫度後放入晶種，開始長晶，前兩小時每半小時記錄一次，後面每小時記錄一次。



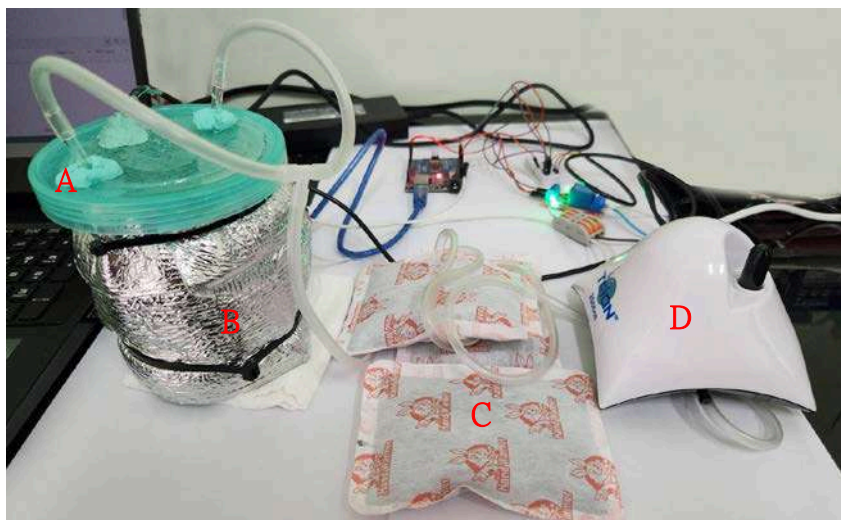
圖十五 硫酸銅45°C氣泡長晶準安定區示意圖 (第二作者繪製)

實驗結果：

實驗 4 小時後，晶種重量成長約 4 倍，最高長晶效率可達 0.5 小時內約長 0.5 克。

表十一 45°C 硫酸銅氣泡長晶實驗記錄 (第二作者繪製)

觀察時間 (hr)	晶種重量 (g)	測量溫度 (°C)	溫度範圍 (°C)	新設定溫度 (°C)	晶砂量(ml) (試藥勺 1.2ml)
0.5	0.70	45.5	45.0- 45.5	46.0- 46.5	0.6
1.0	0.92	46.0	46.0- 46.5	46.0- 45.5	0.2
1.5	1.40	47.4	46.0- 46.5	50.5- 50.0 (溶小結晶)	0.3
2.0	1.65	47.0	47.0- 47.5	46.5- 47.0	0.2
3.0	1.72	47.0	46.5- 47.0	50.5- 50.0 (溶小結晶)	1.2
4.0	2.32	47.4	47.5- 47.0	46.5- 46.0	0.1
5.0	2.37	46.6	46.5- 46.0	47.5- 47.0	0.1
6.0	2.54	46.6	47.5- 47.0		0.1



圖十六 全自動氣泡長晶設備圖(第二作者拍攝)
A 打氣孔 B 加熱帶 C 暖暖包 D 打氣馬達



圖十七 氣泡長晶儀器 D 氣泡
(第二作者拍攝)

實驗分析與討論：少量的小晶砂在攪拌和氣泡的作用下可以快速溶解。

(七) 探討高溫或低溫的長晶效率哪一個較高

1. 25/ 45/ 55°C 的長晶效率測試

(1) 實驗：測試 25°C、45°C 和 55°C 飽和硫酸銅溶液的長晶效率。

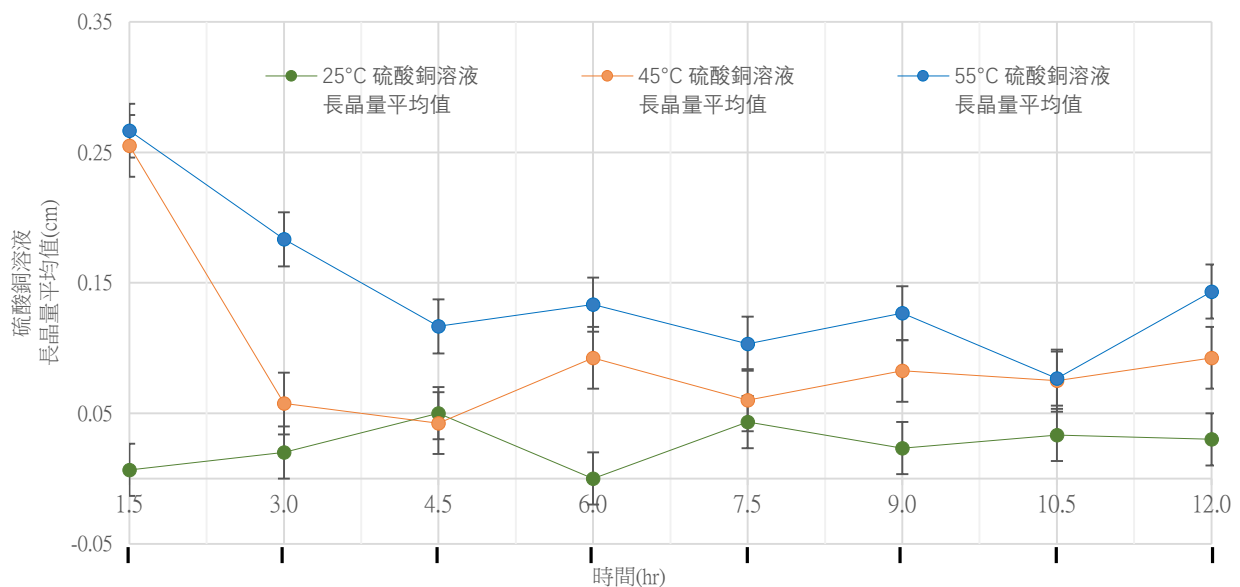
實驗步驟：

- 分別將 42 克硫酸銅加 100 克水 (配製成 25°C 時的飽和溶液)、58 克硫酸銅加 100 克的水 (45°C 時的飽和溶液) 及 71 克硫酸銅加 100 克的水 (55°C 時的飽和溶液) 攪拌到溶解。
- 將(a)的硫酸銅溶液分別放進 25°C 保溫箱、45°C 保溫箱及 55°C 保溫箱裡面，每 1 小時觀察並記錄三種溶液中的晶種大小。

實驗結果：

表十二 25/ 45/ 55°C 的長晶效率實驗記錄 (第三作者繪製)

硫酸銅 大小 (cm)	溫度 (°C)	25°C			長晶量 平均值	45°C			長晶量 平均值	55°C			長晶量 平均值
		晶種 0.8cm	晶種 1.4cm	晶種 1.7cm		晶種 0.8cm	晶種 1.4cm	晶種 1.7cm		晶種 1.4cm	晶種 1.4cm	晶種 1.7cm	
1.5		0.01	0.01	0.00	0.01±0.00	0.12	0.10	0.10	0.11±0.01	0.30	0.30	0.20	0.27±0.07
3.0		0.02	0.04	0.00	0.02±0.02	0.03	0.10	0.10	0.08±0.05	0.15	0.10	0.30	0.18±0.12
4.5		0.00	0.05	0.10	0.05±0.05	0.01	0.05	0.10	0.05±0.05	0.05	0.20	0.10	0.15±0.05
6.0		0.00	0.00	0.00	0.00±0.00	0.00	0.15	0.20	0.09±0.75	0.10	0.20	0.10	0.13±0.07
7.5		0.03	0.00	0.10	0.04±0.06	0.02	0.10	0.10	0.07±0.05	0.11	0.10	0.10	0.10±0.01
9.0		0.05	0.02	0.00	0.02±0.03	0.02	0.20	0.10	0.11±0.09	0.08	0.20	0.10	0.13±0.07
10.5		0.00	0.02	0.08	0.03±0.05	0.11	0.05	0.10	0.09±0.04	0.03	0.10	0.10	0.08±0.05
12.0		0.01	0.06	0.02	0.03±0.03	0.01	0.25	0.10	0.12±0.12	0.03	0.20	0.20	0.14±0.11



圖十八 25/ 45/ 55°C 的長晶效率實驗分析圖 (第三作者繪製)

2. 溶液蒸發對長晶的影響

- (1) 實驗：測試 1 杯不蓋保鮮膜、1 杯蓋保鮮膜、1 杯保鮮膜上戳 8 個洞的溶液蒸發對長晶的影響。

實驗步驟：

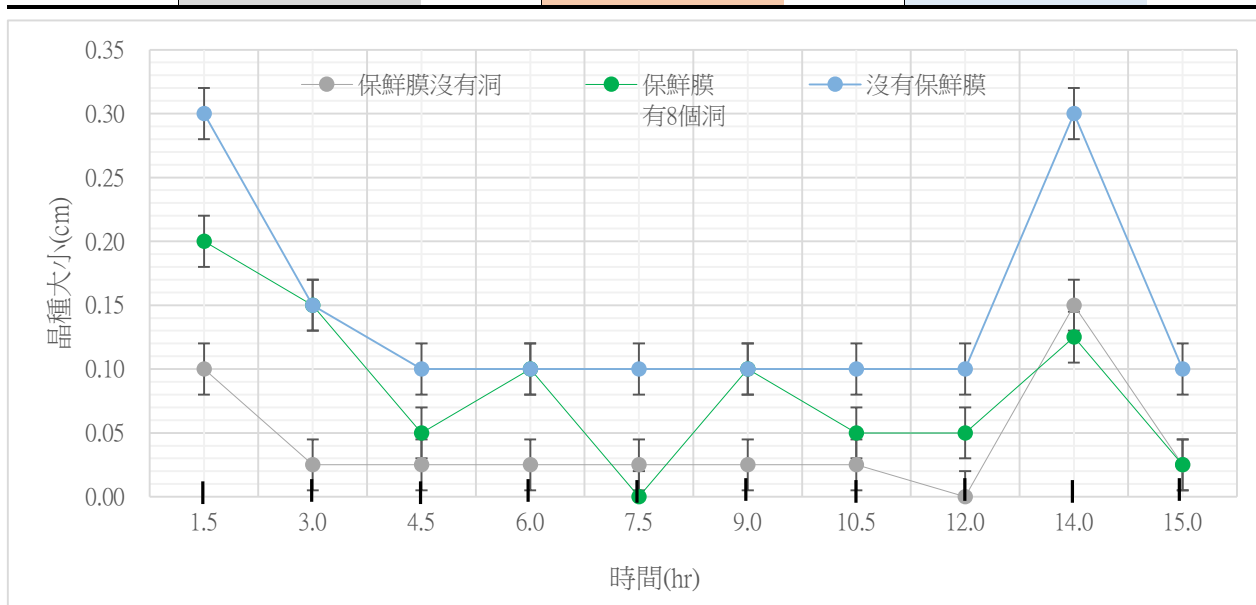
- 100 克水+71 克含水硫酸銅，隔水加熱，保持 55°C 至完全溶解，製作共 3 杯，每一杯置入一顆相同大小的晶種。
- 將步驟(a)中製備的 3 杯相同溫度的飽和溶液，分別處置如下：1 杯不蓋保鮮膜、1 杯蓋保鮮膜、1 杯保鮮膜上戳 8 個洞（用自動鉛筆的筆尖戳洞）。同時放入恆溫 55°C 的烤箱中。
- 每隔一個小時取出晶種（溶液須保持 55°C），記錄每一顆晶種的大小。記錄完成後，放回晶種，蓋回保鮮膜，放回烤箱。

(d) 持續記錄 15 個小時。

實驗結果:

表十三 溶液蒸發對長晶的影響實驗記錄 (第三作者繪製)

硫酸銅 大小 (cm) 時間(hr)	溫度 (°C)	第一次	第二次	長晶量 平均值	第一次	第二次	長晶量 平均值	第一次	第二次	長晶量 平均值
		保鮮膜 沒有洞	保鮮膜 沒有洞		保鮮膜 有 8 個洞	保鮮膜 有 8 個洞		沒有 保鮮膜	沒有 保鮮膜	
1.5		0.00	0.20	0.10±0.10	0.10	0.30	0.20±0.10	0.20	0.40	0.30±0.10
3.0		0.00	0.05	0.03±0.02	0.10	0.20	0.15±0.05	0.30	0.00	0.15±0.15
4.5		0.00	0.05	0.03±0.02	0.00	0.10	0.05±0.05	0.10	0.10	0.10±0.00
6.0		0.00	0.05	0.03±0.02	0.10	0.10	0.10±0.00	0.10	0.10	0.10±0.00
7.5		0.00	0.05	0.03±0.02	0.00	0.00	0.00±0.00	0.10	0.10	0.10±0.00
9.0		0.05	0.00	0.03±0.02	0.10	0.10	0.10±0.00	0.10	0.10	0.10±0.00
10.5		0.05	0.00	0.03±0.02	0.10	0.00	0.05±0.05	0.10	0.10	0.10±0.00
12.0		0.00	0.00	0.00±0.00	0.00	0.10	0.05±0.05	0.20	0.00	0.10±0.10
14.0		0.20	0.10	0.15±0.05	0.20	0.05	0.13±0.08	0.30	0.30	0.30±0.00
15.0		0.05	0.00	0.03±0.02	0.00	0.05	0.03±0.02	0.00	0.20	0.10±0.10



圖十九 溶液蒸發對長晶的影響實驗記錄分析圖 (第三作者繪製)

實驗分析與討論：

實驗結果為高溫長晶效率比低溫好，且硫酸銅溶液蒸發效率愈高，濃度增加，長晶效率也會增加。

(八) 探討結晶的最佳策略

1. 長晶的最佳策略

最佳的結晶策略是：把晶種最大晶面朝下懸吊在 58°C 飽和溶液中，懸吊的高度是距底部達溶液高度的 $\frac{1}{4}$ 。攪拌速度調低到每分鐘 60 圈，溫度控制從安定區的邊界 58°C 低 0.5°C (即 57.5°C) 往下每 2~3 小時以 0.5°C 階梯式降溫到比 (用試藥勺挖取燒杯底部平均達到 0.6ml 的晶砂沉積量) 不安定區的邊界高 0.5°C (即 56.5°C)；而且每 1.5 小時人工上下攪拌溶液。如果有小結晶，則加溫 1°C 後快速攪拌後，再

降回原來的長晶溫度區內。經過 6 小時晶種重量成長 1 倍，尤其是後 3 小時(56.5°C)長晶量是前 3 小時(57°C)長晶量的 3 倍；因此發現長晶的最後階段每次降溫 0.5°C 是很關鍵的。

我們研發的氣泡式全自動長晶儀的最佳長晶條件是把溫度控制到準安定區的中間溫度高 1°C 後，用不斷地攪拌來溶解小晶砂，以創造最高的過飽和濃度！

2. 結晶機制的探索應用

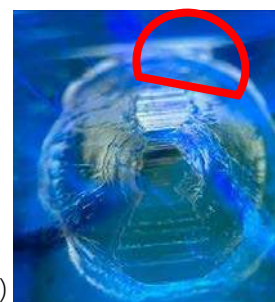
實驗步驟:

- 取一顆約 2 克重的硫酸銅結晶在最大面(A 面)、第二大面(B 面)及垂直並緊鄰最大面的面 (C 面)，各鑽一個直徑 4mm 深 2mm 的洞。
- 配好 45 °C、500ml 的飽和硫酸銅溶液後，倒入氣泡式長晶儀中。
- 將步驟(a)中備好的鑽洞硫酸銅結晶，吊入步驟 2 中的氣泡式長晶儀中，並將結晶懸吊在燒杯中央距底部約 3cm 處。
- 將鑽孔的結晶懸吊入氣泡式長晶燒杯後，在 1 分鐘、2 分鐘、5 分鐘、10 分鐘這四個時間點，分別取出鑽孔的結晶，用手機顯微鏡(放大倍率約 150 倍)觀測並照像記錄 A、B、C 三種晶面的修復情形。
- 取三顆硫酸銅結晶，並重複步驟(a)到(d)。
- 分析並比較所有觀測的紀錄照片，找出 A、B、C 三種晶面的不同修復型態。
- 綜合歸納各個晶面的修復型態，提出硫酸銅結晶的機制假說。

實驗結果:



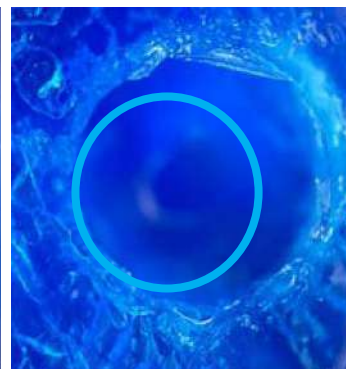
圖二十(a) 室溫 25°C/
A 面硫酸銅底部修復圖
(第三作者拍攝)



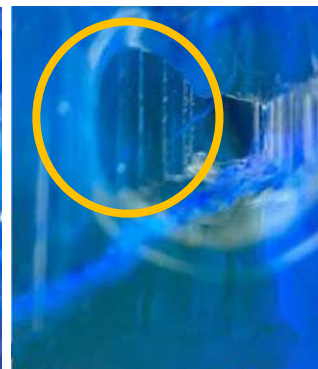
圖二十(b) 室溫 25°C/
A 面硫酸銅穿孔邊緣
修復圖(第三作者拍攝)



圖二十一(a) 室溫 25°C/B 面
硫酸銅穿孔內側面修復圖
(第三作者拍攝)



圖二十一(b) 室溫 25°C/B 面
硫酸銅穿孔邊緣修復圖
(第三作者拍攝)



圖二十一(c) 室溫 25°C/B 面
硫酸銅穿孔內側面修復圖
(第三作者拍攝)



圖二十二(a) 室溫 25°C/C 面硫酸銅穿孔邊緣修復圖
(第三作者拍攝)



圖二十二(b) 室溫 25°C/C 面硫酸銅穿孔底部修復圖
(第三作者拍攝)



圖二十三 室溫 25°C/鉀明礬最大面穿孔底部修復圖
(第三作者拍攝)

實驗分析與討論：

1. 在硫酸銅結晶面的修復實驗中，我們只測試了 A 面(最大面)、B 面(第二大面)及 C 面(垂直並緊鄰最大面)。
2. 在圖二十(b)綠色框線處可以發現 A 面鑽孔邊緣的修復會以水平延伸覆蓋洞口的方式進行，因為整個 A 面的結晶機制就是以線性(直線或曲線)的結晶鏈(參考圖二十(a)中紅色框線處)平行排列構築而成。
3. 在圖二十(a)的底部可以發現白色反光的圓環區域(綠色框線處)也是以線性環狀的結晶鏈平行排列構築而成。
4. A 面下有很多跟 A 面平行的同型態結晶平面而這些平面的邊界則共同構築成第二大的結晶面 B 面(斜面)，所以 B 面在鑽孔修復時，就會呈現梯田狀的台階結構，參考圖二十一(a)及(c)中的橘色框線處。
5. 圖二十一(b)中的鑽孔邊緣修復的型態較複雜(圖二十一(b)藍色框線處)，不是單純的平面延伸結構，有待進一步實驗才能確認。
6. 在圖二十二(b)及圖二十三的底部也可以發現白色反光的圓環區域(框線處)我們推測也是以線性環狀的結晶鏈平行排列構築而成。
7. 在圖二十二(a) 因為鑽孔附近晶面有受損及內部可能較複雜，有待進一步實驗才能確認。

肆、研究結果

一、我們用含水硫酸銅配製的 25°C、35°C、45°C、55°C 的飽和溶液，並藉此溶液測試了長晶安定區的邊界到不安定區（底部有少許晶砂沉澱，整杯溶液都有小晶體懸浮，直徑約 0.2 mm）的邊界約 2°C。

二、在長晶的過程中、溫度的控制至關重要！但我們長晶燒杯的上方，雖然有加蓋，但沒有密合的話，容易跟冷空氣接觸到，造成低溫在溶液表面產生結晶。燒杯中段，也會因加熱帶纏繞的不均勻，而使溫度不均勻。燒杯的下方容易蓄積水氣凝結而成的水滴，而且燒杯下方沒有加熱帶且接觸到比熱小的鐵架，所以夜間容易造成低溫導致產生小結晶。

三、我們用 Arduino 電路板來控制溫度探針、風扇及加熱帶還有減速馬達帶動的強力磁鐵作成的磁攪拌器，並用程式控溫使長晶能達到半自動化（每 1.5 小時要人力上下攪拌溶液，使燒杯內的溶液濃度上下均勻，以免在底部產生結晶）。

四、濃度要達到飽和濃度才可以長晶，但是如果濃度太高超過了不安定區的邊界，則容易很快地長出小結晶，消耗濃度。濃度未達飽和濃度時，將晶種放入溶液中攪拌，則經過 1~2 小時、晶種會完全溶解。

五、適合長晶的環境是均勻且達到稍微過飽和的濃度，但不能高達不安定區（整杯溶液都有小晶體懸浮並逐漸沉降到底部）的濃度。有幾個因素使濃度無法均勻：

1. 攪拌的功能不佳，造成濃度不均勻。
2. 垂直攪拌無效。
3. 溫度探針失真：溫度探針所在位置太接近燒杯外壁，則測得的溫度太高，在中央如果攪但效果不佳，測得溫度偏低，如果以此溫度來調整控溫範圍會將晶種溶掉。
4. 外部溫度的不均勻，在長晶燒杯的上部、中部及下部各有不同的原因，共同點是局部的溫度不同，在原本濃度均勻的溶液中，隨著局部溫度變化，飽和濃度也隨之變化；再加上溶液體積的熱脹冷縮，溶液的濃度也隨之發生變化。
5. 燒杯中晶種懸吊的高度，因為濃度隨時間有沉降的效應，因此高度會造成濃度不同。；濃度在一個小時之後也會因為濃度沈降而使底部的濃度偏高，長出很多小結晶。
6. 隨著長晶的時間拉長，水蒸氣的蒸發也會使濃度逐漸升高。
7. 水平方向，如果已經有小結晶（例如底部），此時如果沒有用磁攪拌器攪拌的話，小結晶的附近會吸收濃度，造成水平方向濃度不均勻。

六、我們用比色法來測試硫酸銅飽和溶液的濃度，知道垂直方向在 25°C，1 小時後、就可以觀測到濃度沉降；即使是高溫 58°C，也會在 2 小時內，就有明顯的濃度沈降。在 58°C 高溫的動態攪拌下、也意外的發現 2 小時內也有明顯的濃度沈降；所以我們知道磁攪拌器只能達到水

平方向的濃度均勻化，垂直方向的就只能用人工、每 1.5 小時上下攪拌燒杯內的溶液，來達到使濃度上下均勻。

七、氣泡式長晶是一個較好操作且長晶量大的儀器。

1. 氣泡式長晶儀的一大特色是濃度沉降較慢，所以有比半自動長晶儀有更長的時間可以維持在最佳的長晶狀態。
2. 這個系統有一個缺點是很容易升溫，會產生 1°C 的溫度變異範圍。少量的小晶砂在攪拌和氣泡的作用下可以快速溶解。
3. 氣泡爆裂所釋放的能量可以幫助擊碎小晶砂，使其快速溶解，但是這種能量也會破壞晶種的晶面，造成二次結晶。

八、高溫長晶時，因為銅離子及硫酸根離子動能較高，較能夠克服結晶時能量上的障礙。且高溫運動速率較快，增加了長晶時填到正確位置的機率，另外高溫時飽和濃度也較高。因此我們從實驗中發現高溫環境較低溫環境長晶較快。

九、最佳的結晶策略：

1. 半自動長晶儀：把晶種最大晶面朝下懸吊在 58°C 飽和溶液中，懸吊的高度是距底部達溶液高度的 $\frac{1}{4}$ 。攪拌速度調低到每分鐘 60 圈，溫度控制從安定區的邊界 58°C 低 0.5°C （即 57.5°C ）往下每 2~3 小時以 0.5°C 階梯式降溫到比不安定的邊界高 0.5°C （即 56.5°C ）（用試藥勺挖取燒杯底部平均達到 0.6ml 的晶砂沉積量）；而且每 1.5 小時人工上下攪拌溶液。經過 6 小時晶種重量成長 1 倍，尤其是後 3 小時（ 56.5°C ）長晶量是前 3 小時（ 57°C ）長晶量的 3 倍；因此發現長晶的最後階段每次降溫 0.5°C 是很關鍵的。
2. 氣泡式全自動長晶儀：氣泡式全自動長晶儀的最佳長晶條件是把溫度控制到準安定區的中間溫度高 1°C 後，用不斷地攪拌來溶解小晶砂，以創造最高的過飽和濃度！

十、結晶機制的探索應用

各個結晶面可能有不同構造基本單元；最大的結晶面；A 面的構造基本單元是一條一條的長鏈，經由平行排列構成這個最大的平面。經由 A 面鑽孔後的長晶修復實驗，我們發現 A 面下有很多跟 A 面平行的同型態結晶平面，而這些平面的邊界則共同構築成第二大的結晶面 B 面（斜面）。在與 A 面垂直且相鄰的面；C 面，我們也鑽了一個寬 4mm 深 2mm 的圓柱孔，經由 C 面鑽孔後的長晶修復實驗，我們發現修復時新長出的小晶體會以某個斜度長在垂直的柱面上去逐漸修復！而在所有 A、B、C 結晶面鑽孔的底部，我們都可以發現圓環狀的結構。這些結構的組成單元在手機顯微鏡放大下，也可以觀察到線性的結晶鏈，所以我們發現：在硫酸銅的結晶中，線性的結晶鏈是一個最普遍的結晶構成基本單元。這種線性的結晶鏈可能是因為硫酸銅較強的鍵結所形成的線性長鏈結構造成。

伍、討論

- 一、安定區的邊界是由滿佈小結晶升溫到沒有小結晶的溫度，而不安定區的邊界則比較不易決定。我們是以試藥勺測試底部晶砂的體積長到約 0.6ml 為依據，測得的安定區邊界到不安定區的邊界。從高溫到低溫、準安定區的邊界寬度呈現逐漸變寬的趨勢。
- 二、我們用工程黏土黏在杯蓋內面的最外圈，與燒杯的上緣處經按壓後會密合。工程黏土通常經加熱後會硬化，所以經過一到兩天後，要重新準備新的工程黏土才會密合。
- 三、從半自動長晶儀改良成氣泡式全自動長晶儀時，除了要將 Arduino 內的程式每天自動 reset，也要注意控制適當的打氣速率及通氣位置，以免破壞晶面，產生二次結晶。
- 四、濃度的狀態通常要經過 1~2 小時的觀察，才能精準判斷是否可放入晶種，開始長晶。
- 五、半自動長晶儀在高溫長晶雖然速率較快，但準安定區的寬度較窄！如果攪拌的效果不好，底部很容易產生小晶砂，而使磁攪拌子無法繼續轉動。水平方向的濃度及溫度無法達到平衡，溫度探針會低估平均溫度，導致晶種溶解。如果選擇在稍微低溫，而準安定區寬度較寬的區間，長晶效率雖稍微降低，但成功率卻因準安定區加寬，而較易操作使成功率較高！
- 六、半自動長晶儀在長晶時，如果沒有每 1.5 小時人工上下攪拌的話，底部容易產生小晶砂，使磁攪拌子被絆住、磁攪拌器失效，最後導致晶種溶解。
- 七、高溫時離子的動能較高，活動範圍較廣，重力沈降的效應較不明顯。反之，低溫時、重力使濃度沉降的效應會較明顯。
- 八、晶種吊得越接近杯底，因濃度沉降作用，局部濃度越高，如果磁攪拌器能夠正常發揮作用，晶種的長大速率越大。
- 九、氣泡式全自動長晶儀，為了讓通入的空氣不會因低溫產生小晶砂，所以我們可以先將空氣管纏繞在暖暖包，以加熱通入長晶燒杯中的空氣。
- 十、氣泡式長晶儀的一大特色是濃度沉降較慢，所以比半自動長晶儀有更長的時間可以維持在最佳的長晶狀態。
- 十一、在氣泡式全自動長晶儀中如果發現有少量的小晶砂，在攪拌和運用氣泡的作用下可以快速溶解。我們推測可能是氣泡爆裂所釋放的能量可以幫助擊碎小晶砂，使其快速溶解；但是這種能量也會破壞晶種的晶面，造成二次結晶。
- 十二、在硫酸銅結晶面的修復實驗中，我們測試 A 面、B 面及 C 面；除了利用快速長晶修復的過程，可以藉由多測試不同的晶面修復，找出不同種的構造單元及不同修復的機制，以綜合建構出結晶過程中的詳細機制！反之，也可以利用晶面鑽孔的這種設計，結合不飽和溶液、透過結晶溶解的過程，來了解一些細微的晶面中比較精巧的結構！

陸、結論與未來展望

結論

我們先從硫酸銅的長晶開始，利用傳統方法長成 1.5 公分長的單晶晶種後，將晶種的其中一面黏上縫衣線，並將晶種移到我們用 Arduino 電路板裝設的半自動長晶儀器中，用程式去控制攪拌速度及溫度。經過多次的測試後，我們發現在高溫長晶的速率比低溫快、而且攪拌只能讓水平的濃度及溫度均勻化，無法使垂直方向濃度均勻化。因此需要用人工的方式每 1.5 小時上下攪拌溶液。最後我們總結出最佳的結晶策略是：把晶種最大晶面朝下懸吊在 58°C（安定區邊界）飽和溶液中，攪拌速度調低到每分鐘 60 圈。從比 58°C 小 0.5°C（57.5°C）往下以每 2~3 小時、0.5°C 階梯式降溫的方式到比不安定的邊界高 0.5°C（56.5°C，此時有可以長時間維持的最高過飽和濃度），而且每 1.5 小時上下攪拌溶液。因此經過 6 小時晶種重量成長 1 倍；尤其後 3 小時長晶的重量是前 3 小時長晶重量的 3 倍；因此發現長晶的最後階段每次降溫 0.5°C 是很關鍵的。

我們研發更進化的氣泡式全自動長晶儀來提升長晶的效率，且發現最佳的長晶條件是把溫度控制到準安定區的中間溫度高 1°C 後，用不斷地攪拌溶解小晶砂，以創造最高的過飽和濃度！最後，把我們研發的氣泡式全自動長晶儀的快速長晶能力，運用在硫酸銅及鉀明礬結晶面的修復實驗中，藉由測試不同溫度和不同濃度時，不同晶面的修復過程，找出不同種的構造單元及不同的修復機制，以綜合建構出硫酸銅及鉀明礬結晶過程中的詳細機制！

未來展望

綜合運用各種技巧，找出硫酸銅結晶的詳細機制！並運用在探討其他結晶體的構造單元及結晶機制！

柒、參考文獻資料

- 一、翰林編輯部（主編）（民 111 年 12 月 28 日），自然科學（第五冊），台中市，翰林。
- 二、比色法，2021 年 1 月 25 日，百度百科。
<https://baike.baidu.hk/item/%E6%AF%94%E8%89%B2%E6%B3%95/7902999>
- 三、五水硫酸銅，2024 年 3 月 5 日，中文百科。
<https://www.newton.com.tw/wiki/%E4%BA%94%E6%B0%B4%E7%A1%AB%E9%85%B8%E9%8A%85>
- 四、溶解度，教育部教育雲·〔2017-07-14〕·（原始內容存檔於 2019-06-16）·，2024 年 3 月 5 日。
https://web.archive.org/web/20190616064004/https://market.cloud.edu.tw/content/senior/chemistry/t_p_sc/content1/number1/5/5-4.htm
- 五、邁耶理論，2024 年 3 月 5 日，新浪網。
https://blog.sina.com.cn/s/blog_714d36390102wqmy.html
- 六、陳明燦，（2020）· Arduino 實作入門與專題應用· 台灣：博碩文化股份有限公司。
https://www.eslite.com/product/1001120322681943748006?srsId=AfmBOoo2xokHWEB29O0bzWDDV87PvwQVxmw_sOL3vwJZPOeOF9RwQQaE7ns#998
- 七、Avcu,M.(2020). DS18B20 Digital Temperature Sensor and Arduino. Arduino Instructor.
https://www.google.com.tw/books/edition/DS18B20_Digital_Temperature_Sensor_and_A/8ZQQEA-AAQBAJ?hl=zh-TW&gbpv=0
- 八、鄭凱云、張梓麟等，62 屆，中華民國全國中小學科展作品說明書，桃園市立龍潭國民中學，「燒」縱即「視」一家用體溫監測系統。
- 九、結晶水合物，2024 年 3 月 11 日，維基百科。
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%BB%93%E6%99%B6%E6%B0%B4%E5%90%88%E7%89%A9>
- 十、才淺手工，单晶硫酸铜晶体制作教程，宝石一般的硫酸铜，2020 年 2 月 26 日。
<https://www.youtube.com/watch?v=HiycJIt266w>

【評語】 080205

1. 硫酸銅長晶題目歷屆已有多篇研究作品。此研究以濃度及溫度來探討晶體生成的最佳條件，過去的文獻有類似的策略，應強調差異與研究重要性。
2. 本研究製做半自動化的控溫裝置應為此研究的亮點之一。實驗設計完整、研究具科學方法，研究過程有探究精神。
3. 利用溫度控制濃度，攪拌控制杯壁小結晶，可提升養晶速度與效率，但是定時的攪拌擾動是否能有效溶解杯壁小結晶，同時是否也干擾養晶結構與結晶的品質?是需要再一步研究的。
4. 如何確定結晶的生成造成濃度改變? 硫酸銅大小長晶量平均值(公分)是否能確實量化(重量)?
5. 研究結果每 1.5 小時進行人工上下攪拌，並以 0.5°C 的階梯式降溫方式。本研究用比色法測得濃度差異，此部分應再說明清楚是如何檢測?如何判定達到最高的飽和濃度?

作品簡報

關鍵的... 0.5°C

- 自動化長晶設備及晶體修復過程的探討 -

一、研究動機

基於對地球的關愛，不希望因為採礦取寶石而破壞地球環境，因此想研究人工長晶。在研究過程中發現溫度、濃度、聲波、攪拌速度等都可能對長晶發生影響。為了解答如何能夠讓晶體長得大又漂亮，我們開始仔細控制濃度與溫度，製作半自動化的長晶儀器來控制溫度和攪拌的轉速，希望能夠透過有系統地研究，使晶體長大及長得更像單晶。

二、研究目的

- (一) 探討不同溫度下的飽和濃度
- (二) 探討控制長晶溫度有哪些變因
- (三) 探討如何使長晶溫度的控制自動化
- (四) 探討濃度與長晶的關係
- (五) 探討控制長晶濃度有哪些變因
- (六) 探討如何在定溫下使長晶濃度更均勻
 1. 濃度的垂直沈降與擴散
 2. 氣泡對垂直及水平濃度的混合效應
- (七) 探討高溫或低溫的長晶效率哪一個較高
- (八) 探討長晶最佳策略及結晶機制的探索應用
 1. 長晶的最佳策略
 2. 結晶機制的探索應用

研究設備及器材



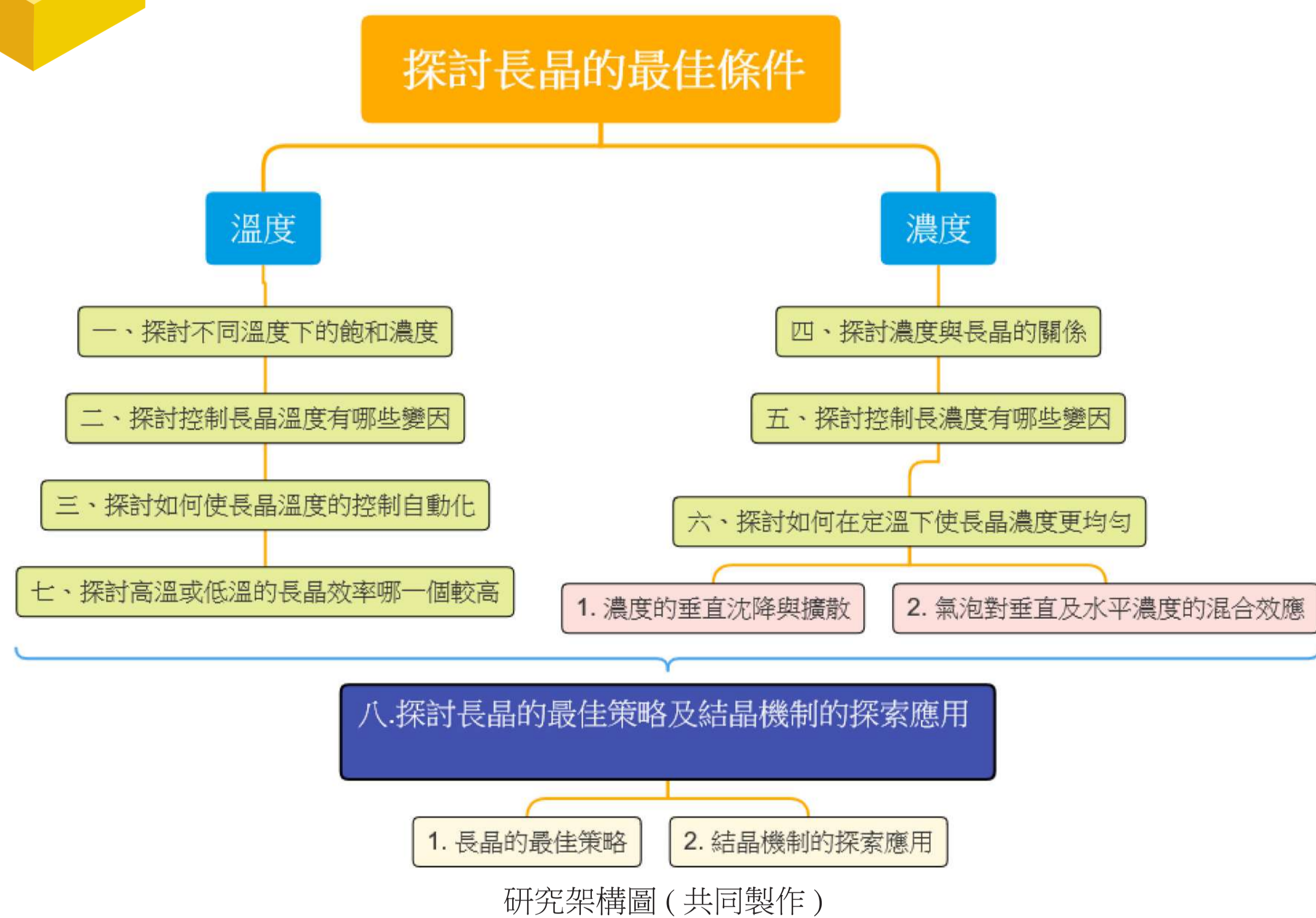
實驗器材設備圖一（共同製作）



實驗器材設備圖二（第二作者拍攝）

研究過程或方法

研究架構



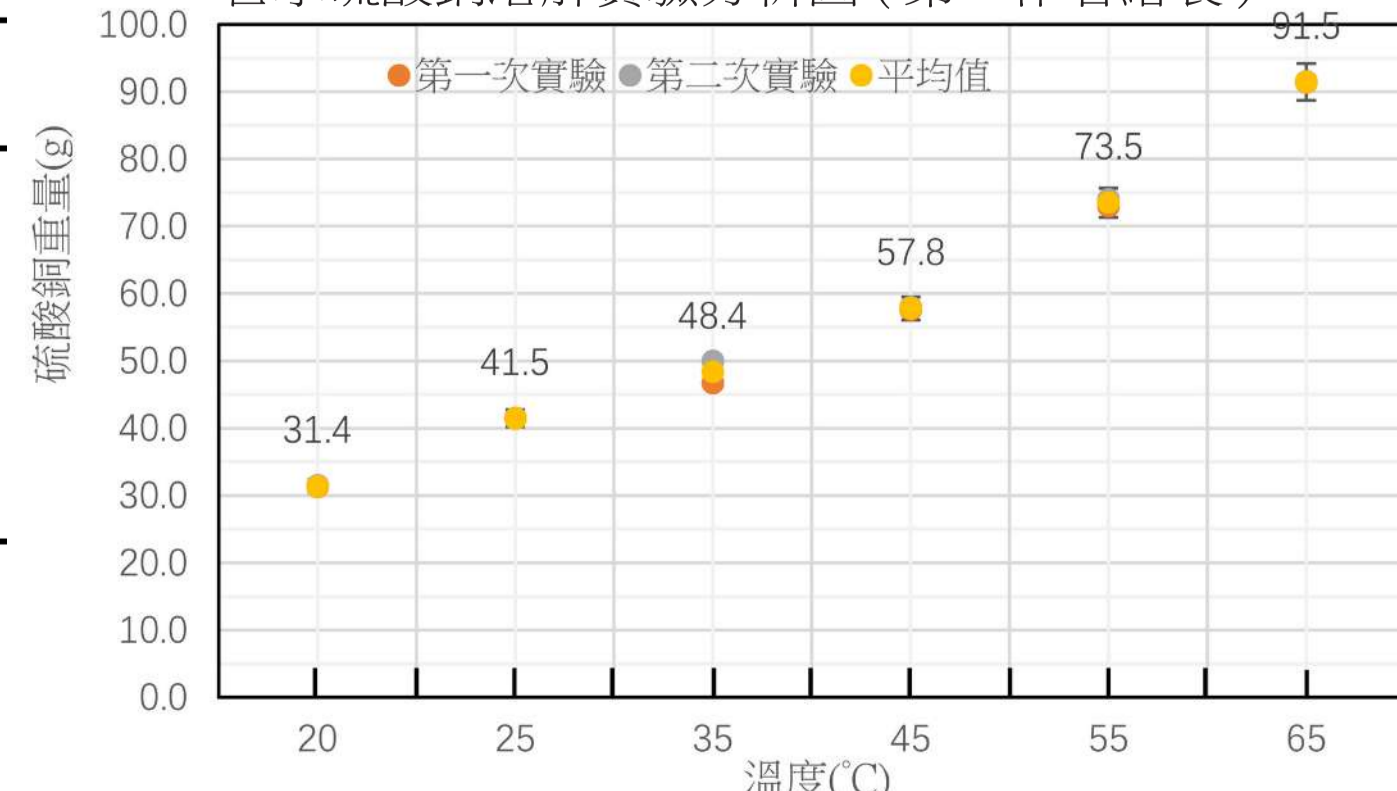
研究過程

(一) 探討不同溫度下的飽和濃度

溶解度實驗記錄表（第一作者繪製）

溫度(°C)	第一次	第二次	2次平均值
20	31.3	31.5	31.4 ± 0.1
25	41.4	41.5	41.5 ± 0.1
35	46.7	50.0	48.4 ± 1.7
45	57.6	58.0	57.8 ± 0.2
55	73.0	74.0	73.5 ± 0.5
65	91.4	91.5	91.5 ± 0.1

含水硫酸銅溶解實驗分析圖（第一作者繪製）



研究過程

(二) 探討控制長晶溫度有哪些變因

我們希望長晶溶液的溫度在燒杯內是均勻的，並且短時間內可以達到設定溫度的 1°C 以內，長時間可以把溶液溫度控制在誤差 0.3°C 以內。

在半自動長晶設備的研發過程中，我們發現影響長晶溫度的變因有：

1. 加熱帶包圍的不均勻，造成溶液的溫度不均勻。
2. 攪拌器效率不佳，造成燒杯內的溫度不均勻。
3. 溫度探針擺放位置不當。
4. 燒杯上部溶液接觸冷空氣，造成溶液上下溫差大。

研究過程

(三) 探討如何使長晶溫度的控制自動化

1. 半自動加溫及攪拌裝置

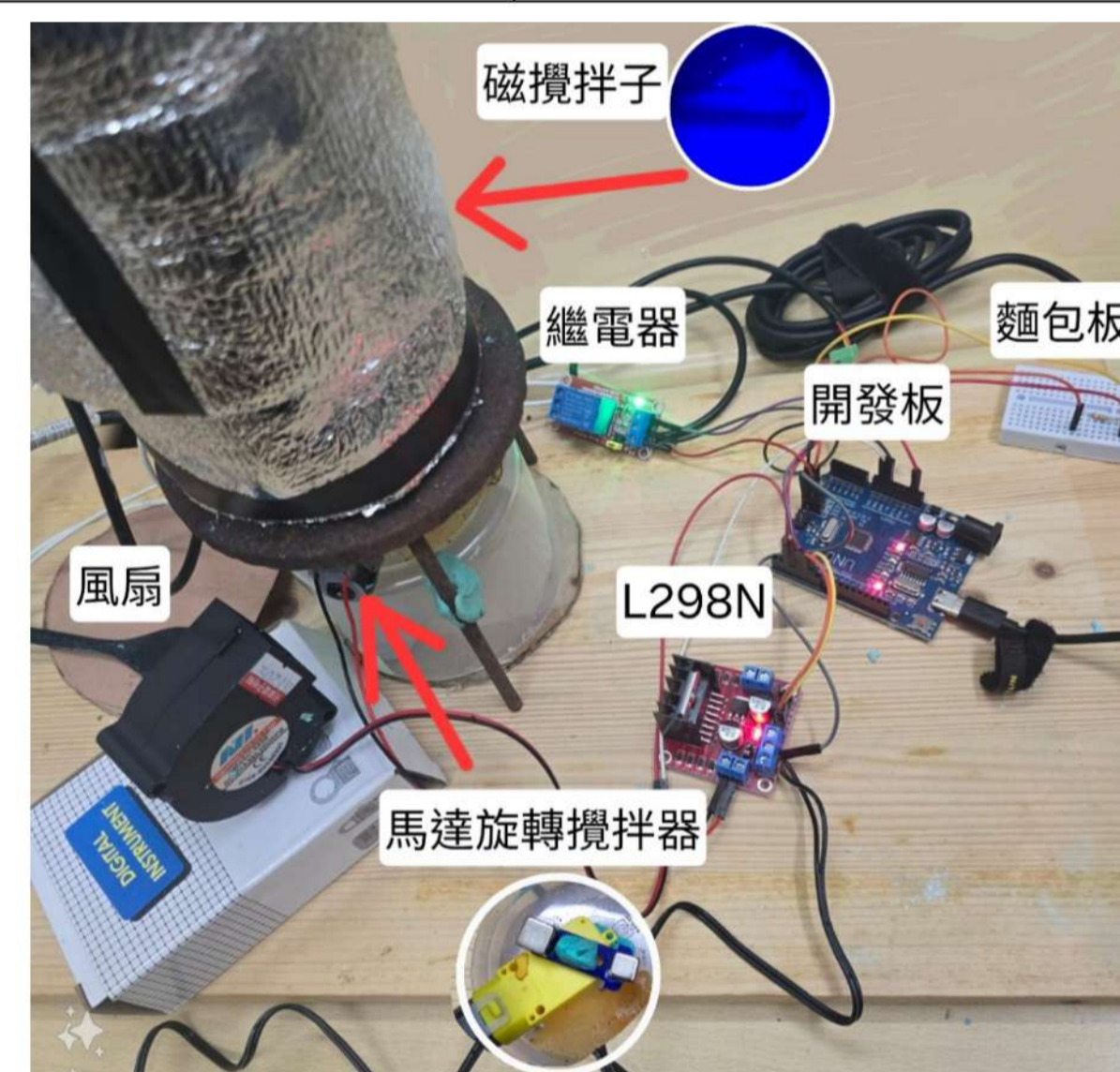
半自動化控溫裝置表（第二作者繪製）

 Arduino UNO 開發板	 麵包板	 L298N 直流減速馬達驅動模組
 5V 繼電器模組	 DS18B20 數位溫度計探針 (接在開發板引腳 2 位置)	 直流減速馬達 (接在開發板引腳 5 和 6 位置)
 矽膠管道加熱帶 (接在開發板引腳 4 位置)	 鋁箔保溫泡綿	 散熱風扇 (接在開發板引腳 3 位置)
 磁攪拌子 (以螺帽、粗吸管、矽利康加工製作而成)	 馬達旋轉攪拌器 (以減速馬達、強力磁鐵、工程黏土加工製作而成)	 Arduino 控制程式

控溫邏輯

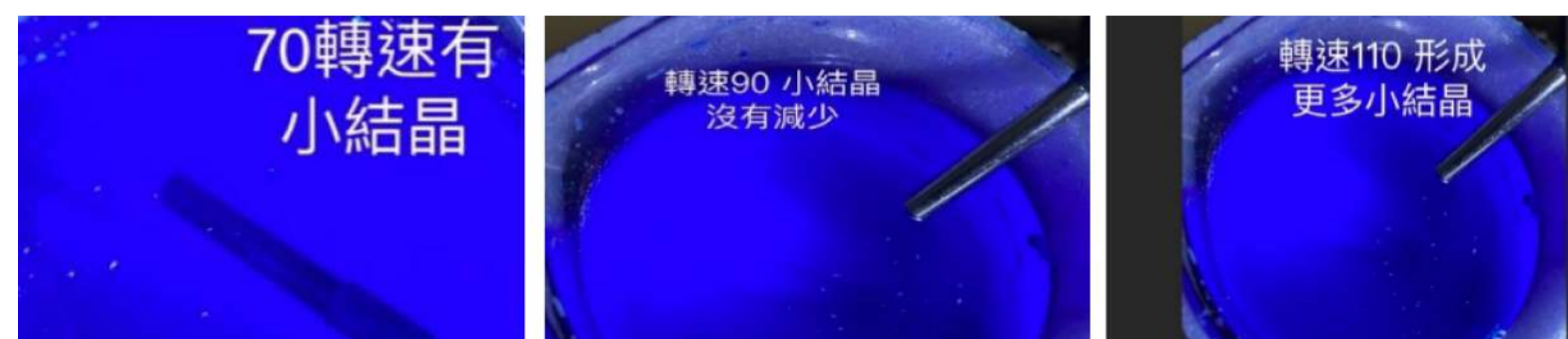
```

if (currentTemp < 57)
{
  // 當溫度低於理想溫度時，開啟加熱器，關閉風扇
  digitalWrite(HEATER_PIN, HIGH);
  digitalWrite(FAN_PIN, HIGH);
} else if (currentTemp > 57.5)
{
  // 當溫度高於理想溫度時，關閉加熱器，開啟風扇
  digitalWrite(HEATER_PIN, LOW);
  digitalWrite(FAN_PIN, HIGH);
} else
{
  // 當溫度在理想範圍內時，關閉加熱器及風扇
  digitalWrite(HEATER_PIN, LOW);
  digitalWrite(FAN_PIN, HIGH);
}
  
```



半自動化加溫及攪拌裝置圖（第二作者繪製）

2. 攪拌器及溫度影響結晶的實驗



不同轉速的結晶效果圖（第一作者拍攝）

實驗分析與討論：

馬達轉速越快，小晶砂成長越快。

溫度影響長晶實驗記錄表（第一作者繪製）

硫酸銅重量(克)	溫度(°C)	
	56~58	35~37
0~3	0.50 長至 0.66	0.45
3~6	0.66 長至 1.05	0.45 長至 0.59
6~9		0.59 長至 0.64

實驗分析與討論：實驗證明高溫時長晶較快。

研究過程

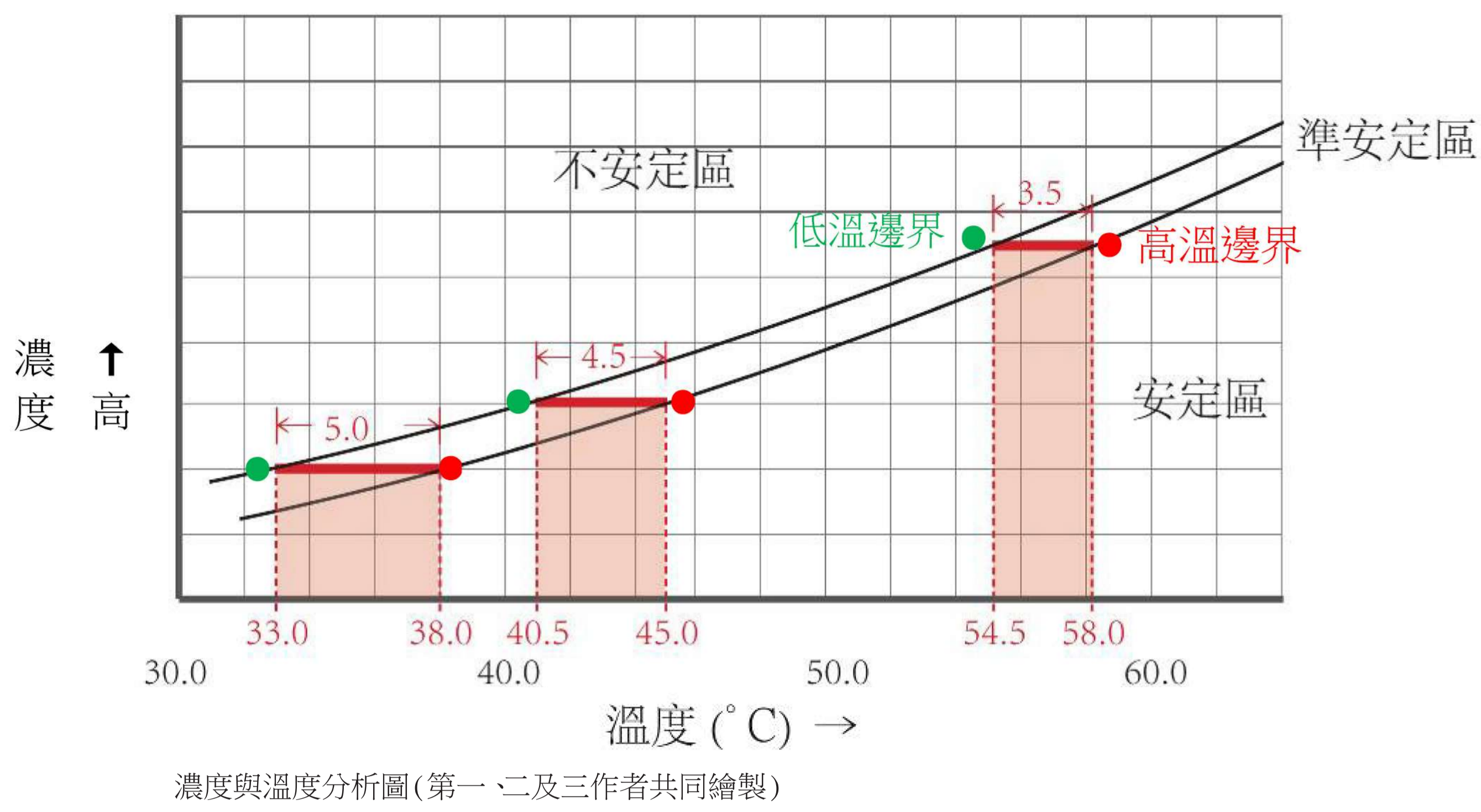
(四) 探討濃度與長晶的關係

根據邁耶理論定義的安定區 / 準安定區 / 不安定區，我們分別對不同溫度區間的飽和溶液進行長晶測試。

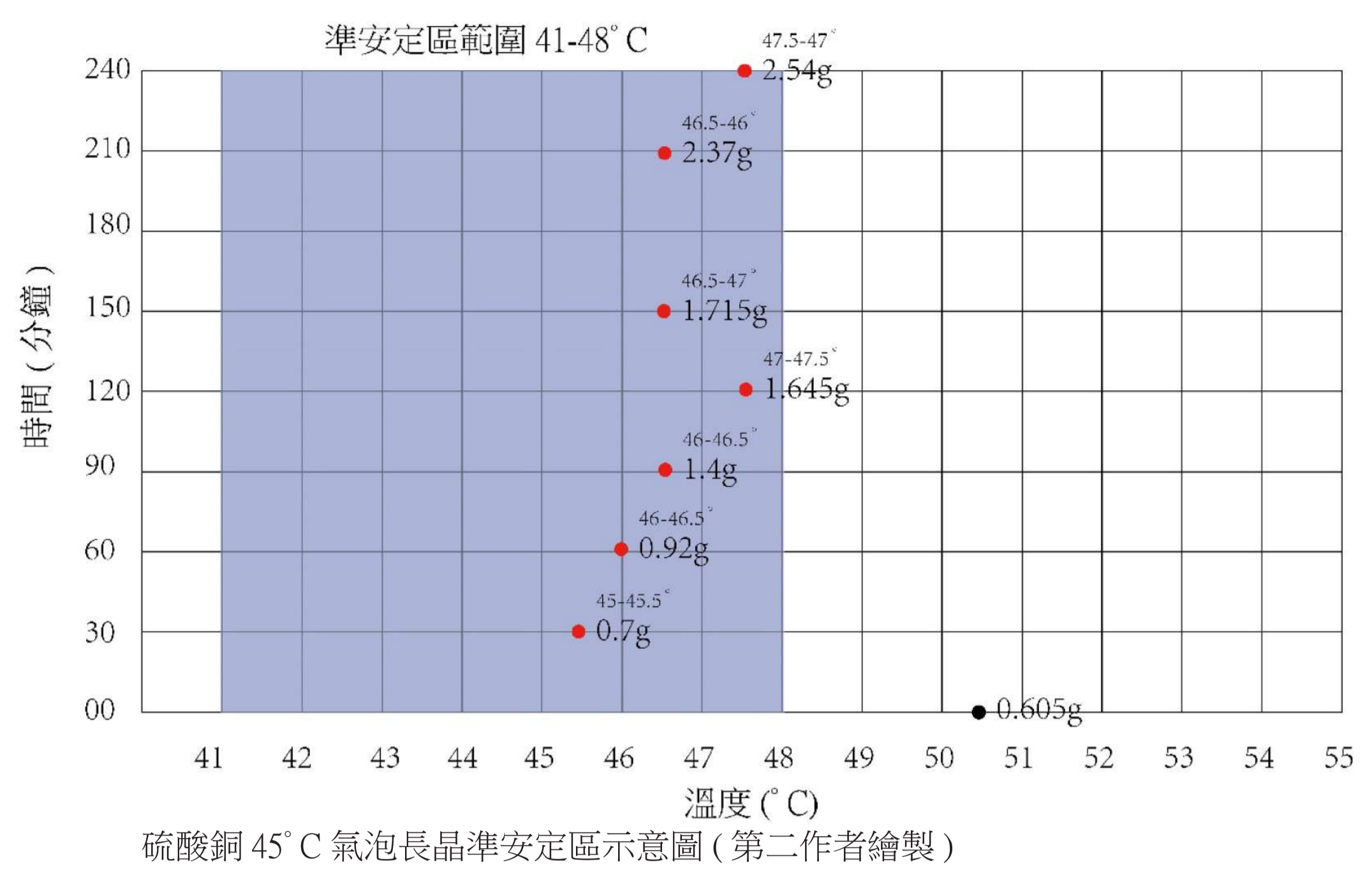
實驗分析與討論：

a. 安定區的邊界是由滿佈小結晶升溫到沒有小結晶的溫度，而不安定區的邊界則比較不易決定。我們以晶砂的平均沉積量達到約 0.6ml 為依據，測得的安定區邊界到不安定區的邊界由高溫到低溫呈逐漸放大的趨勢 ($3.5^{\circ}\text{C} \rightarrow 4.5^{\circ}\text{C} \rightarrow 5^{\circ}\text{C}$)。

即 58°C 的飽和溶液降溫到 54.5°C ； 45°C 的飽和溶液降溫到 40.5°C ； 38°C 的飽和溶液降溫到 33°C ，均會觸碰到不安定區邊界，析出大量微小結晶。



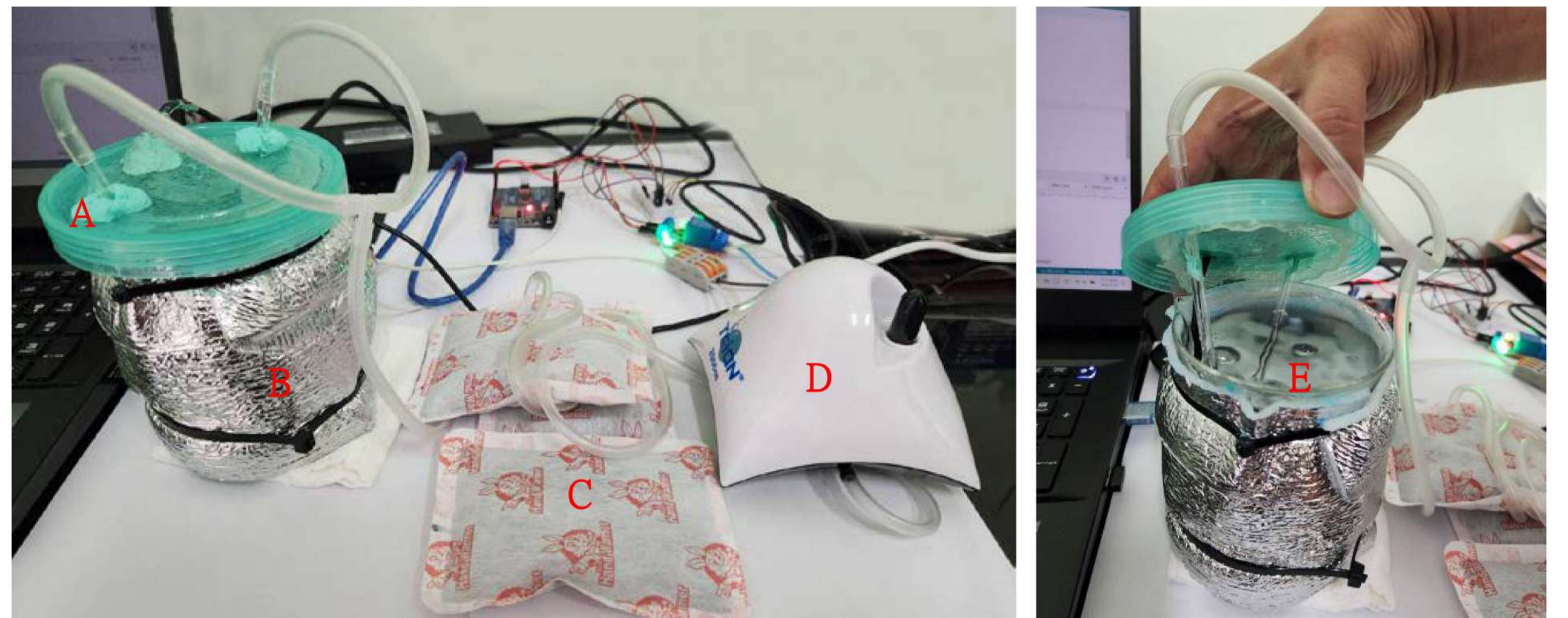
3. 氣泡對垂直及水平濃度均能混合均勻



研究過程

(五) 探討控制長晶濃度有哪些變因

1. 水平攪拌功能不佳，使溶液的濃度不均勻。
2. 加熱帶纏繞不均勻，使局部溫度不同，因此飽和濃度也不同。
3. 溫度探針擺設不當，造成控溫不準，因此飽和濃度也不同。
4. 上部冷空氣導致產生小晶砂。
5. 燒杯中晶種懸吊的高度。
6. 水蒸氣凝結。



全自動氣泡長晶設備圖 (第二作者拍攝)
A 打氣孔 B 加熱帶 C 暖暖包 D 打氣馬達

氣泡長晶儀器圖 (第二作者拍攝)
E 氣泡

實驗分析與討論：

實驗4小時後，晶種重量成長約4倍，最高長晶效率可達0.5小時內約長0.5克。少量的小晶砂在攪拌和氣泡的作用下可以快速溶解。

研究過程

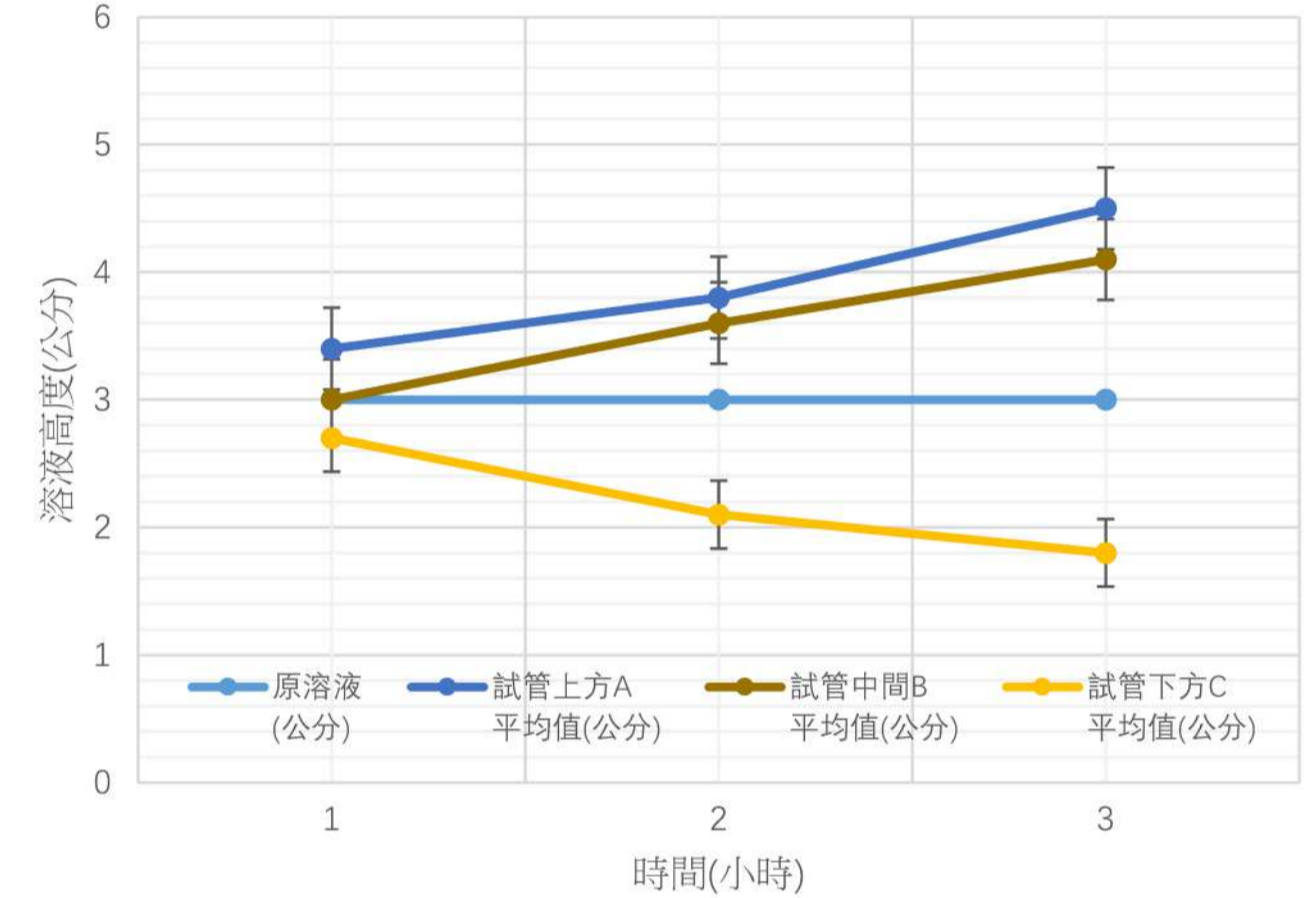
(六) 探討如何在定溫下使長晶濃度更均勻

1. 濃度的垂直沉降與擴散

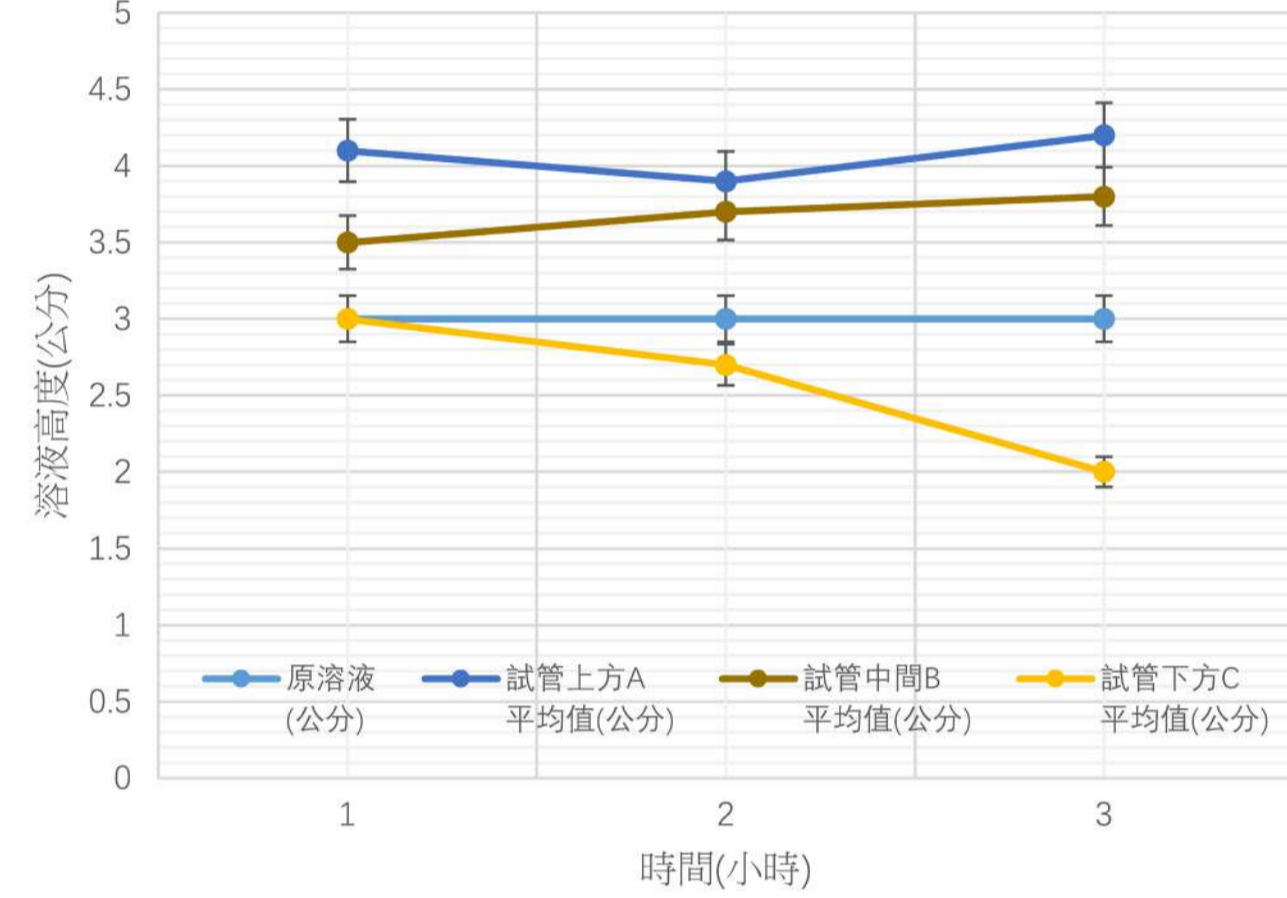
飽和溶液在靜置時，垂直方向濃度的沉降是長晶的失敗主因。為了使半自動長晶儀裡的溶液能更均勻地運作，我們進行目視比色法的實驗確認濃度的垂直沉降速率；並且在實驗中加入研發的磁鐵攪拌器，讓硫酸銅溶液的底部水平方向濃度更均勻。

分析圖說明：分析圖中的數值小，表示濃度越高。

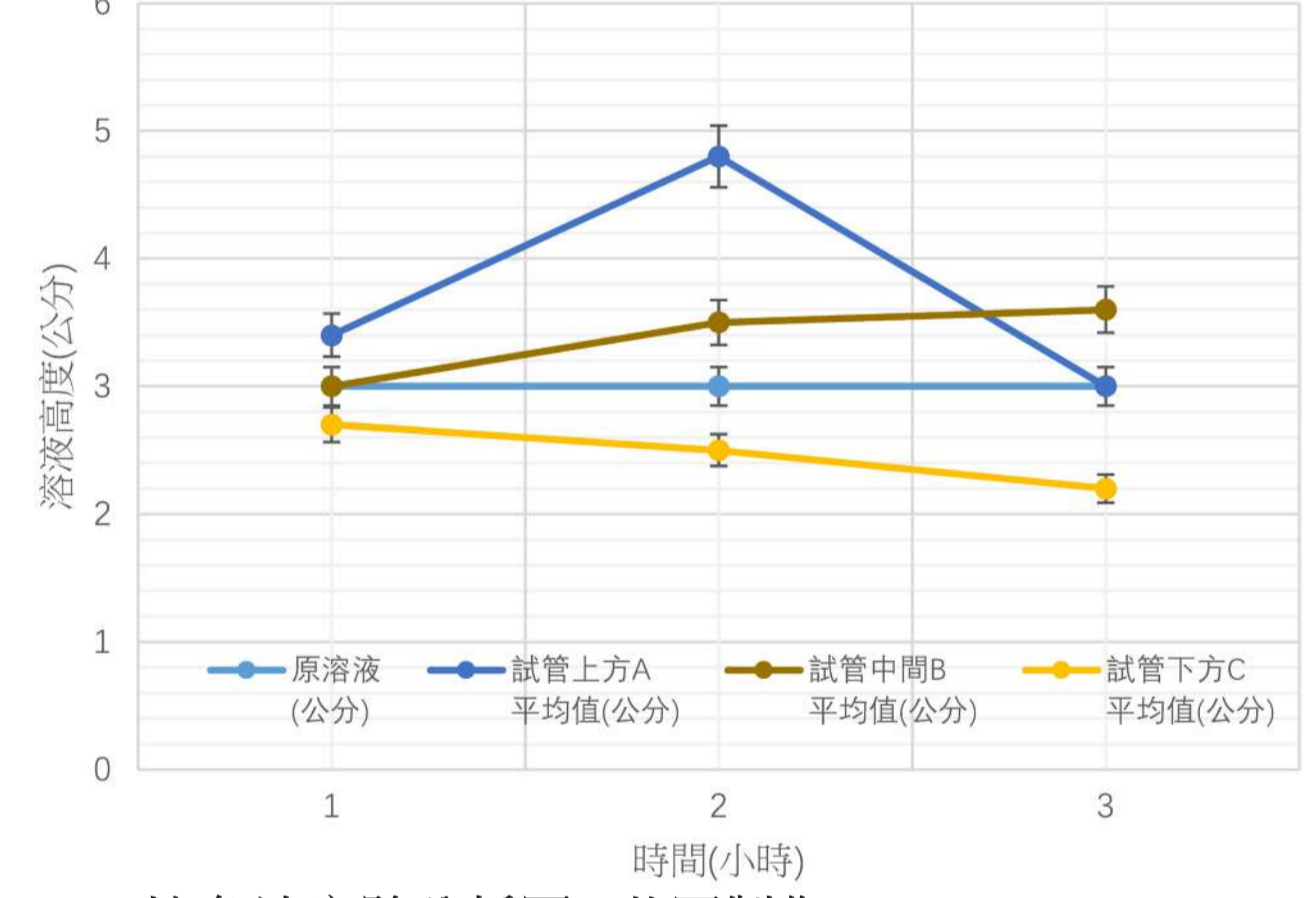
a. 比色法實驗－室溫



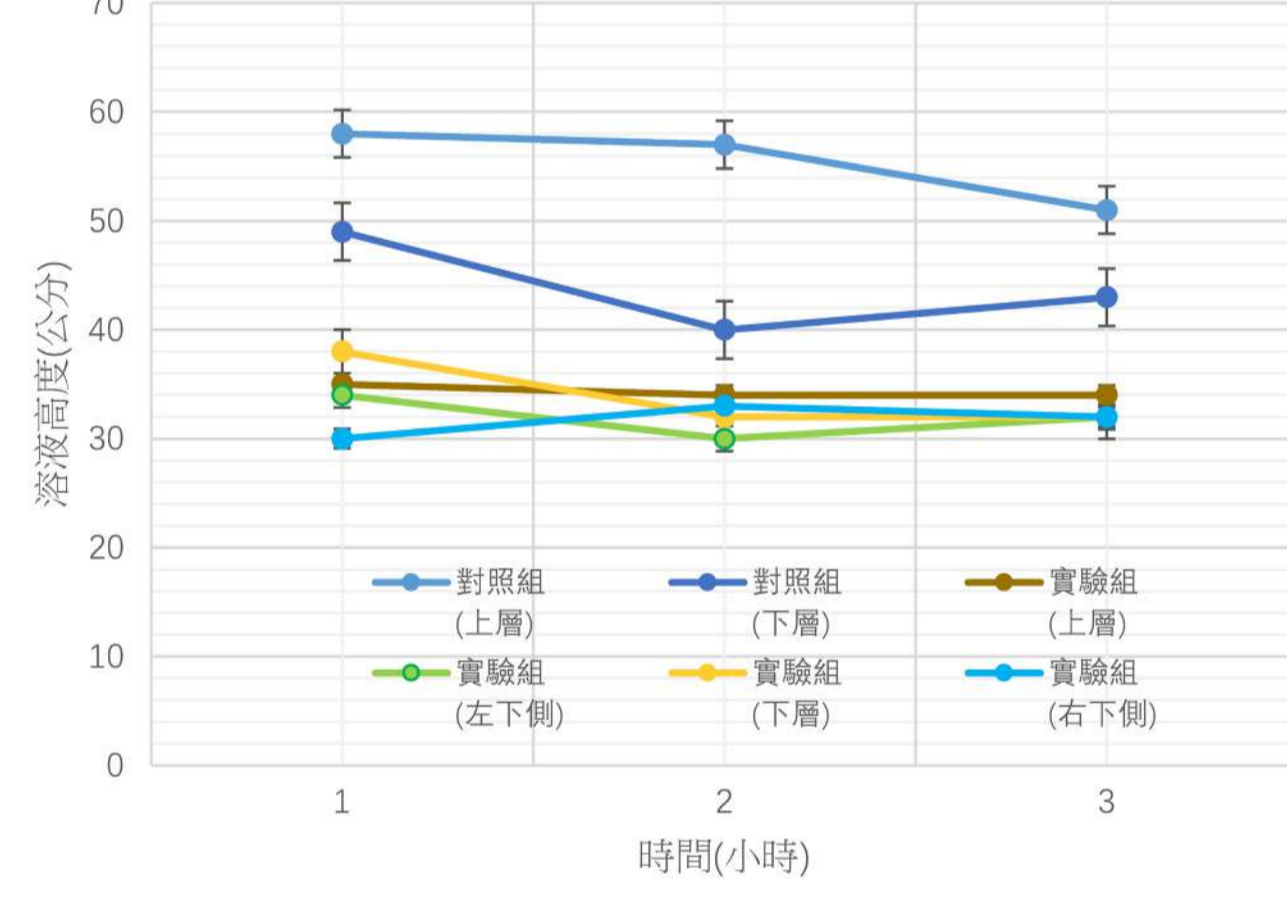
b. 比色法實驗－高溫 55°C



c. 比色法實驗－水平攪拌



d. 比色法實驗－氣泡垂直攪拌



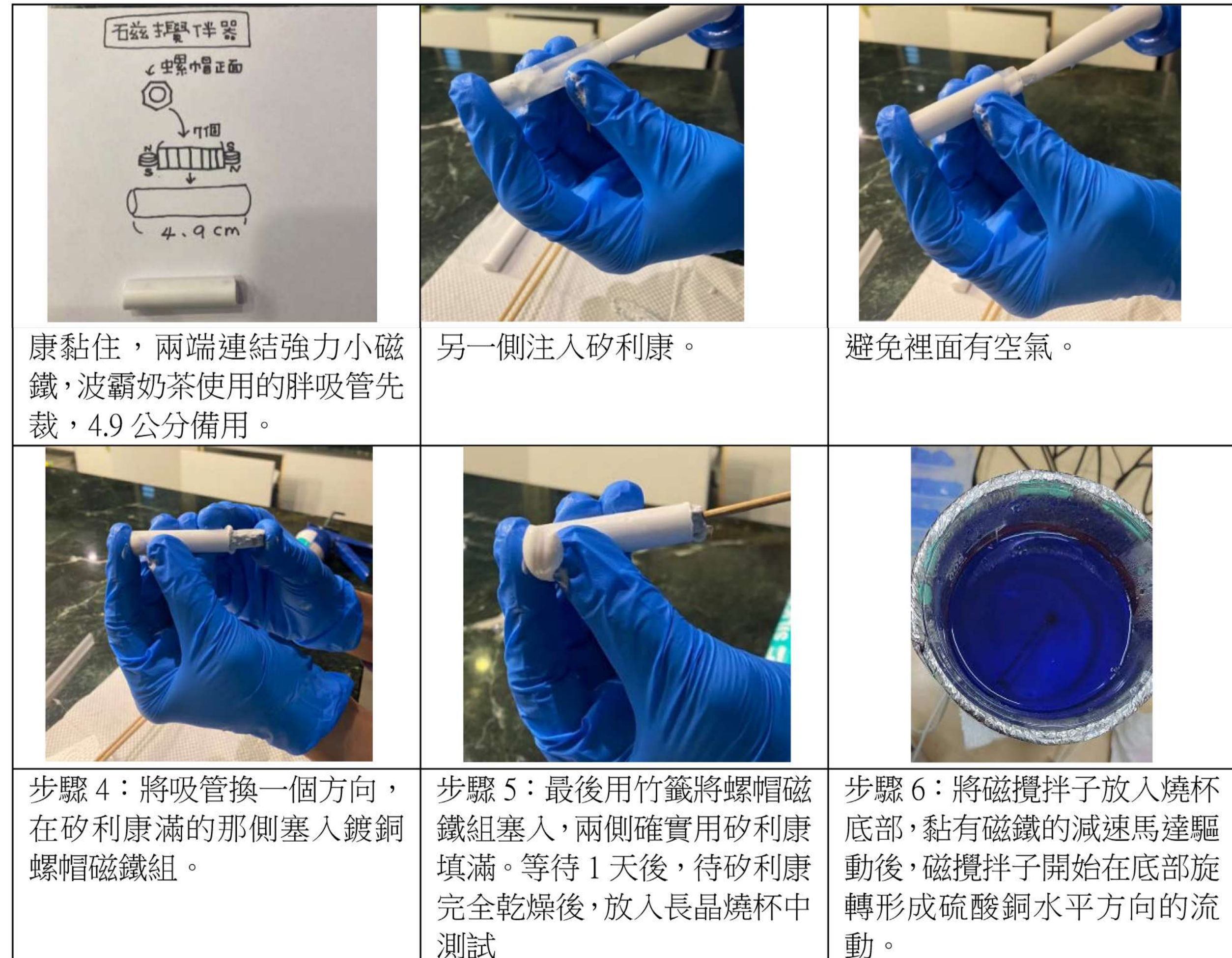
比色法實驗分析圖 (共同製作)

實驗分析與討論：

根據實驗 a、b、c 比色法實驗至 2 小時，已發現溶液垂直濃度產生明顯的沉降作用，水平磁攪拌器無法有效改善沉降作用，仍須人工進行垂直攪拌。根據實驗 d 比色法實驗，實驗結果顯示利用氣泡進行攪拌，不僅幫助溶液濃度垂直均勻化，也有助於水平方向的濃度均勻化。

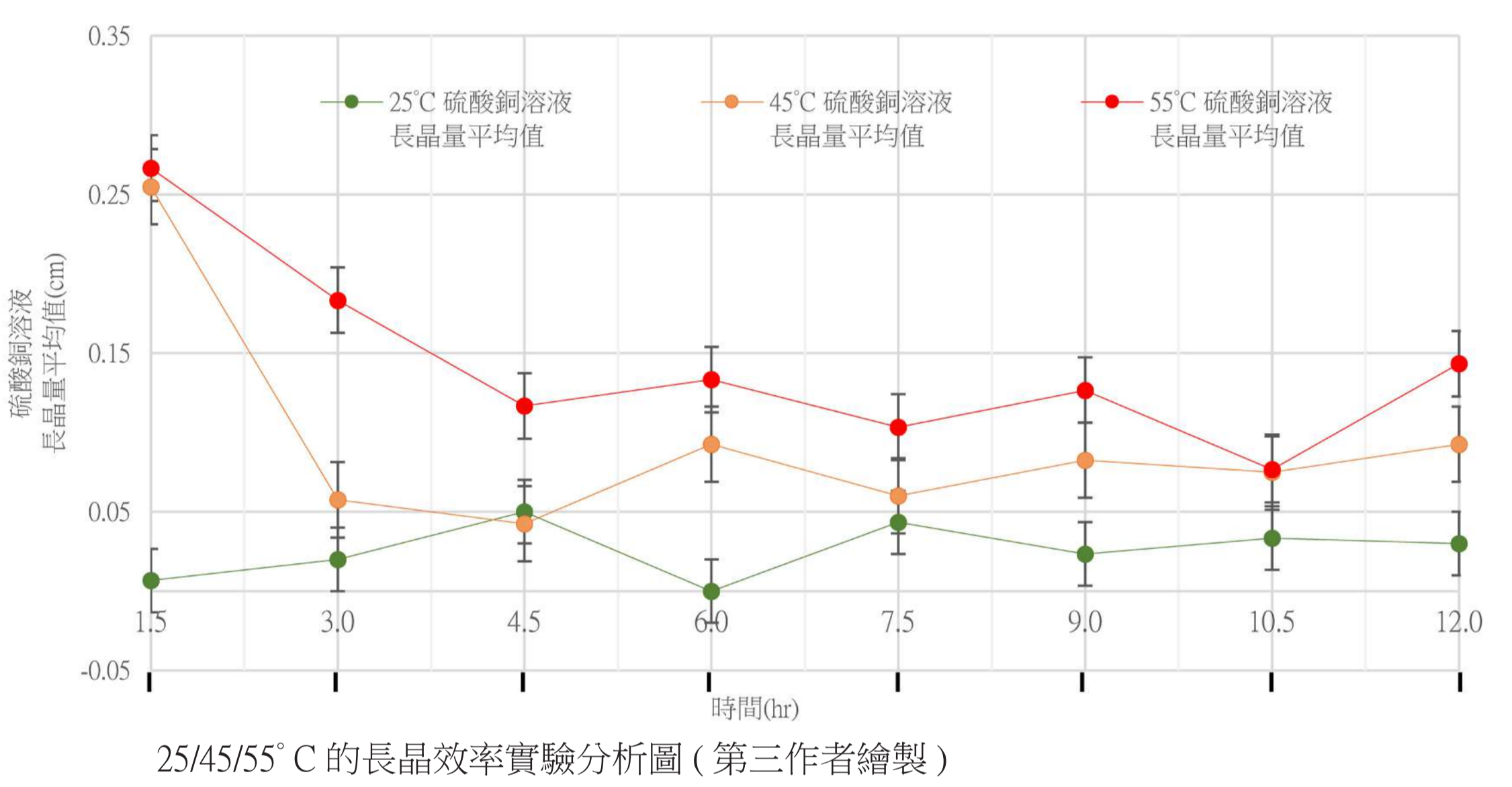
2. 攪拌的效應：水平攪拌使水平濃度均勻，不影響垂直濃度。

磁鐵攪拌子製作過程 (第三作者拍攝)

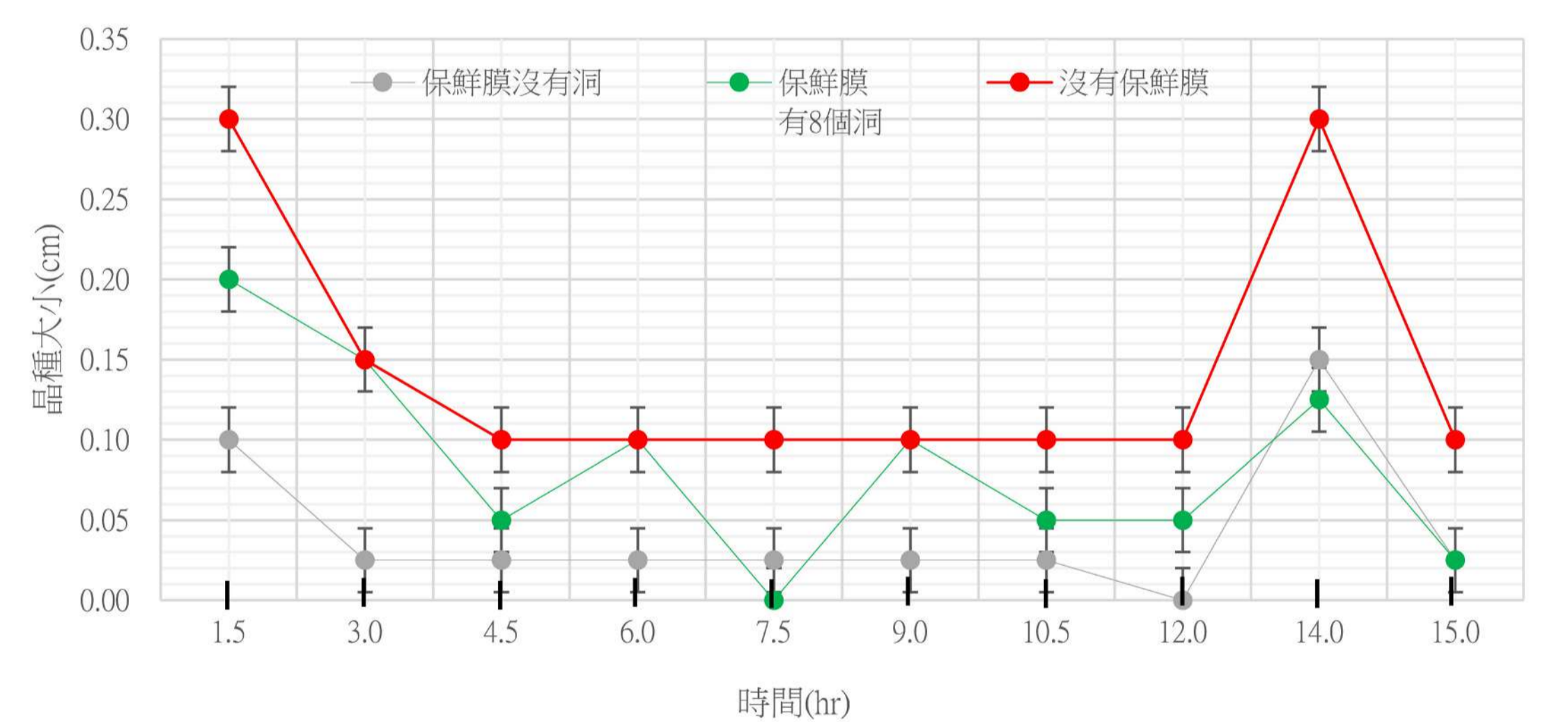


研究過程

(七) 探討高溫或低溫的長晶效率哪一個較高



25/45/55°C 的長晶效率實驗分析圖 (第三作者繪製)



溶液蒸發對長晶的影響實驗紀錄分析圖 (第三作者繪製)

實驗分析與討論：

實驗結果為高溫長晶效率比低溫好，且硫酸銅溶液蒸發效率愈高，濃度增加，長晶效率也會增加。

研究過程

(八) 探討結晶的最佳策略

1. 長晶的最佳策略

-- 半自動長晶儀

- a. 把晶種最大面朝下，懸吊在58°C飽和溶液中，
- b. 晶種懸吊高度是距離底部達溶液高度的1/4，
- c. 攪拌速度調低到每分鐘60圈，
- d. 溫度控制從安定區的邊界58°C低0.5°C往下，
- e. 每2到3小時以0.5°C階梯式降溫，
- f. 每1.5小時，上下攪拌溶液，
- g. 若有小結晶，要加溫1°C，並且快速攪拌再降回原來的長晶溫度內。經過6小時，晶種重量成長一倍，尤其是後3小時量是前三小時的三倍，因此長晶的最後階段每次降溫0.5°C是很關鍵的。

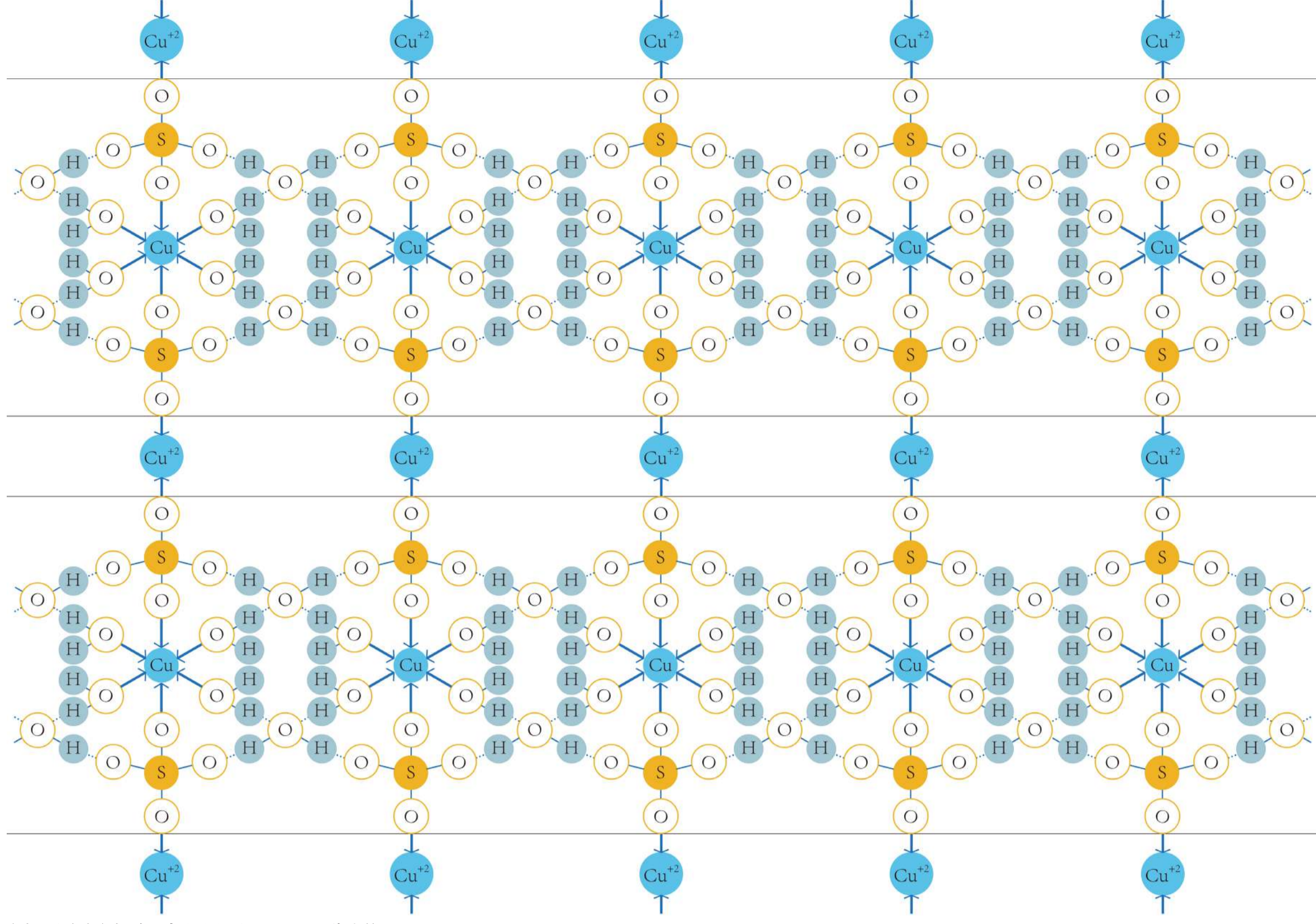
-- 氣泡式全自動長晶儀

當發現燒杯底部有1/3平匙的小晶砂時，調高溫度1°C並不斷地攪拌，使小晶砂完全溶解，創造最高的過飽和濃度後，再將晶種放入。

2. 結晶機制的探索應用

a. 結晶鏈結合機制：

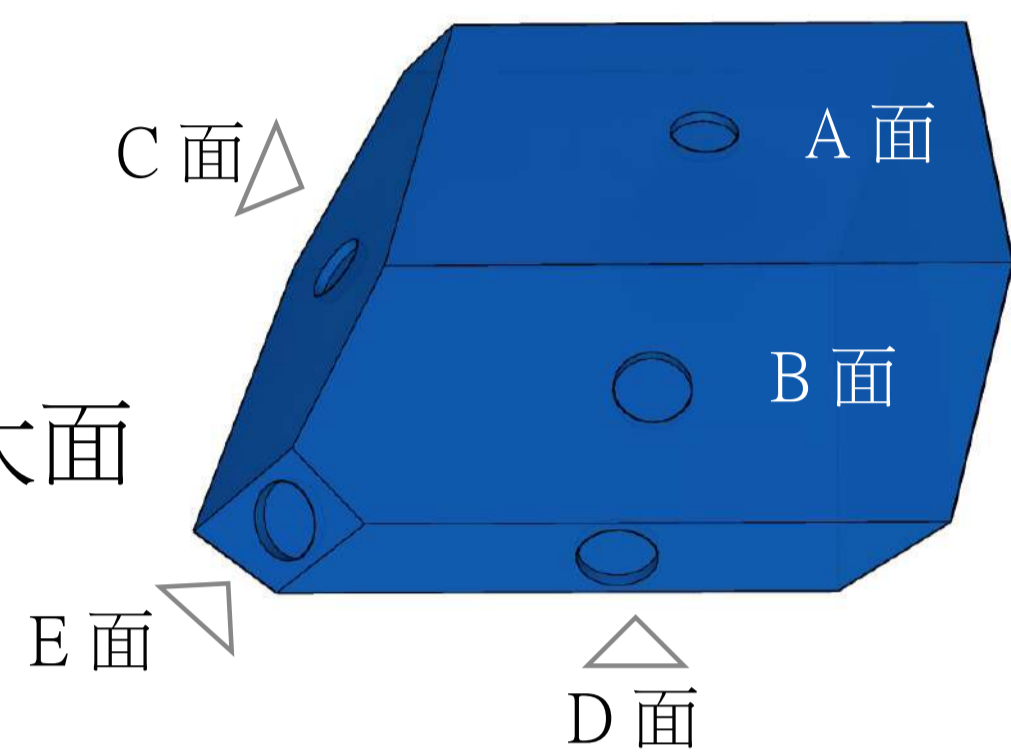
- (1) 形成單一結晶鏈（長短不一）。
- (2) Cu^{+2} 離子接上結晶鏈邊緣的 O 原子。
- (3) Cu^{+2} 離子接上另一結晶鏈。



結晶鏈結合步驟圖（共同製作）

b. 各結晶面的定義：

- (1) A 面：最大面
- (2) B 面：第二大面
- (3) C 面：緊鄰最大面及第二大面
- (4) D 面：緊鄰第二大面
- (5) E 面：接觸 B、C 及 D 面



結晶面定義圖（共同製作）

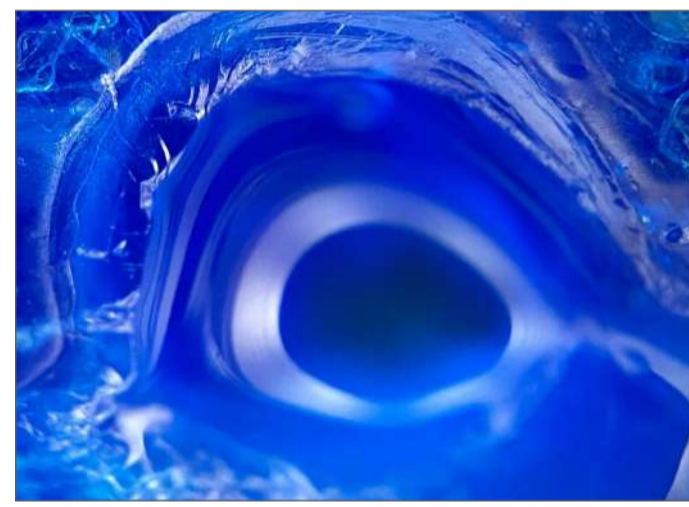
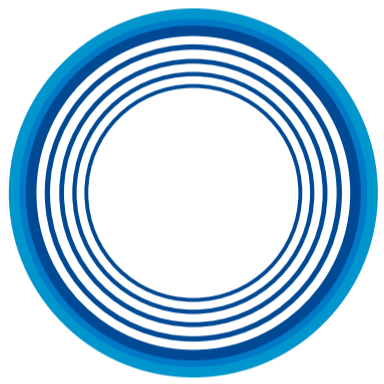
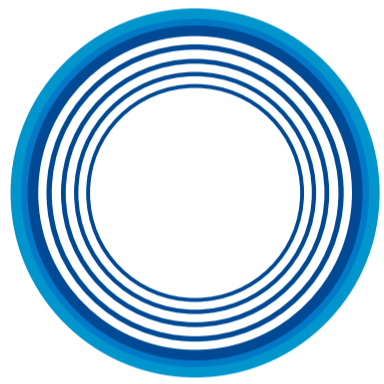
c. 各結晶面的修復機制：

(1) A 面：

表面：片狀

柱面：環狀

底面：環狀

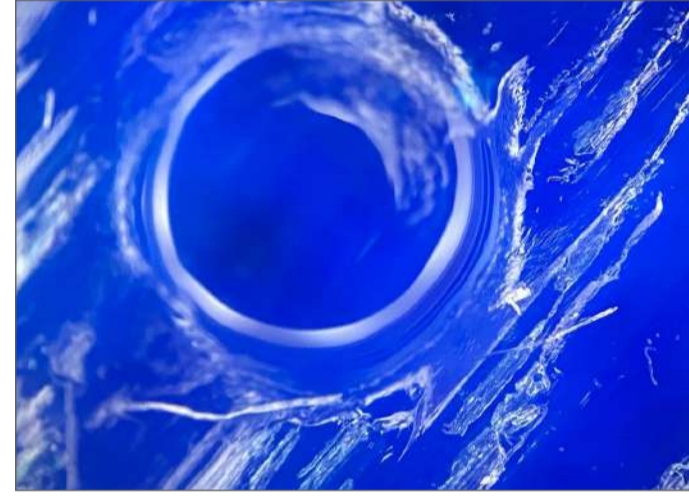
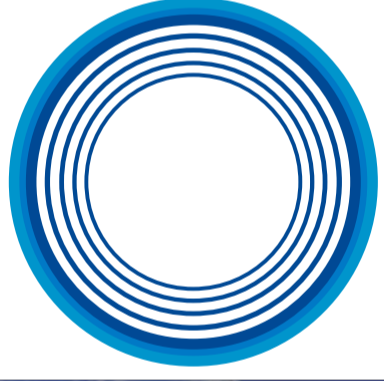
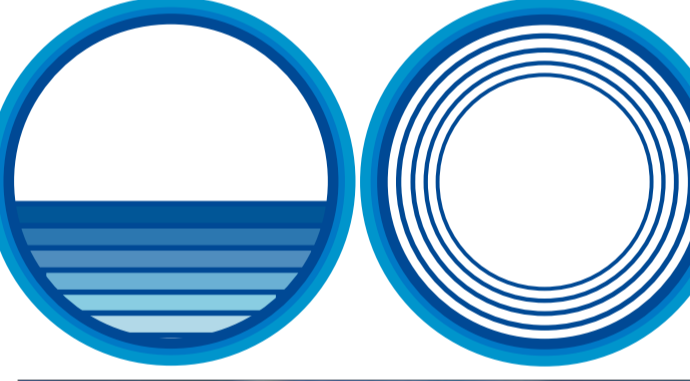


(2) B 面：

表面：片狀

柱面：環或梯田狀

底面：環狀

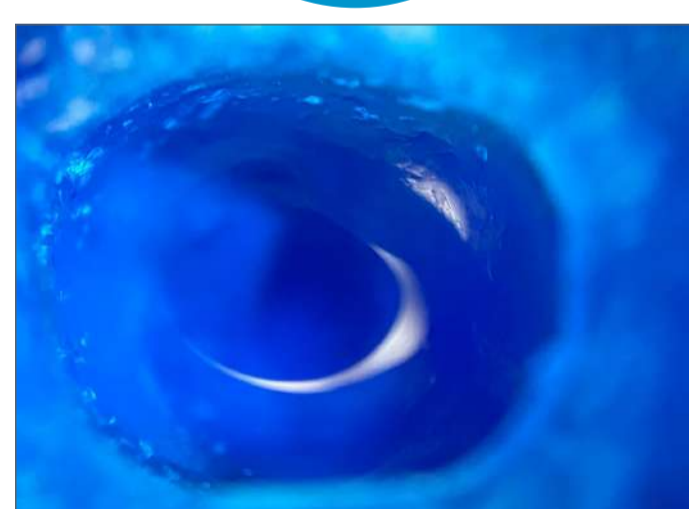
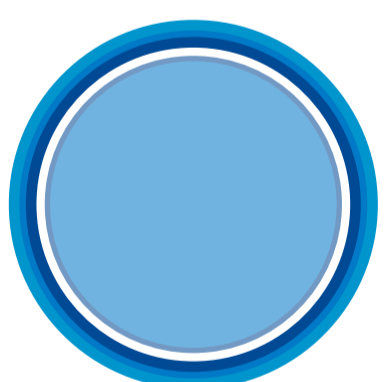
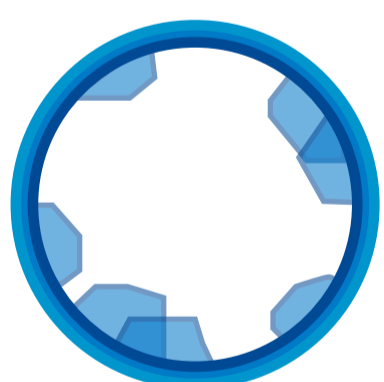


(3) C 面：

表面：片狀及環狀

柱面：交錯小結晶

底面：大晶面

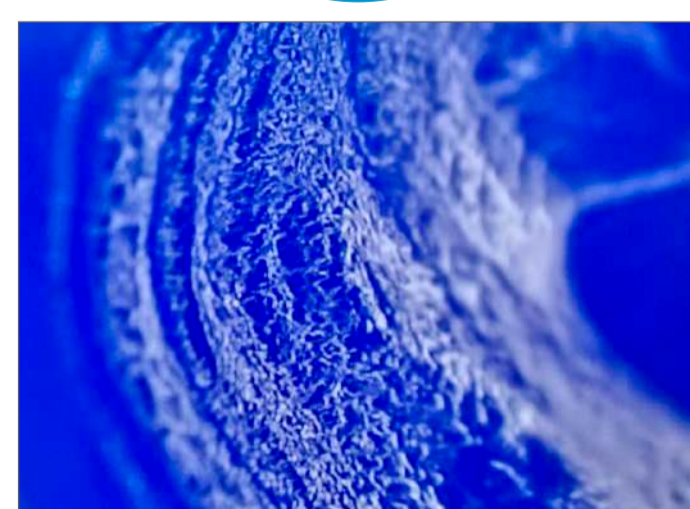
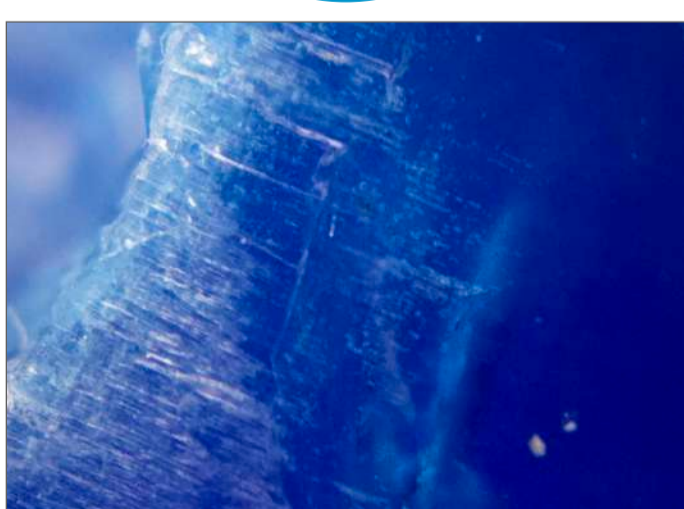
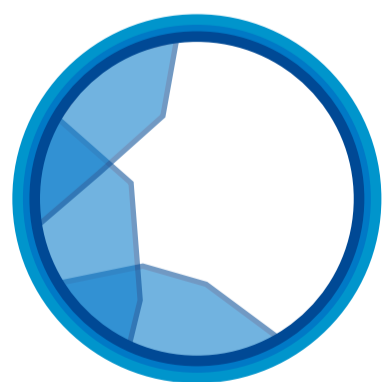


(4) D 面：

表面：片狀

柱面：梯田狀

底面：線形片狀

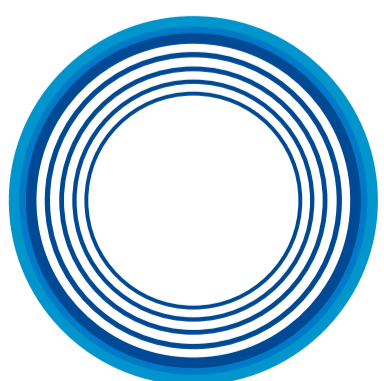
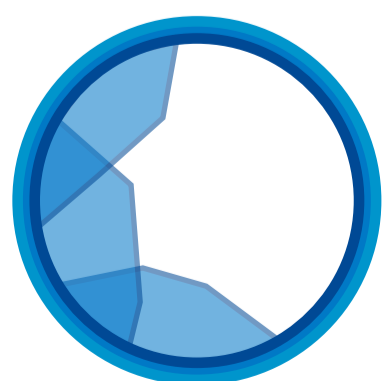


(5) E 面：

表面：片狀

柱面：交錯小結晶

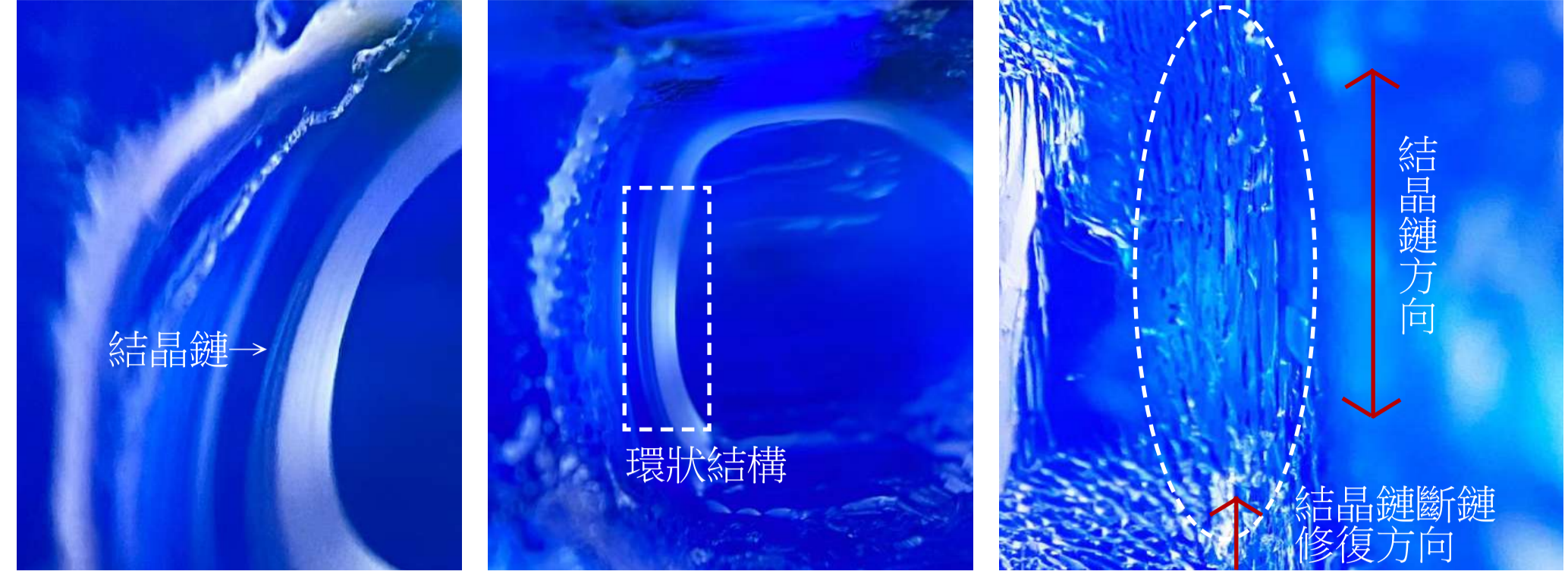
底面：環狀



結晶面修復圖（共同製作）

實驗分析與討論：

1. 各個晶面可能呈現不同構造修復單元，**最大的結晶面：A 面**的構造基本單元是一條一條的**線性結晶鏈**，經由平面排列構成這個最大的平面。
2. A B C D E 面的鑽孔，**平面上修復結構都是片狀的**，這是由結晶鏈斷鏈的尖端延伸出去，線性的鏈再連結成為一片。



3. 經由**A 面鑽孔後**的長晶修復實驗，我們發現**A 面下**有很多跟 A 面平行的同型態結晶平面，而這些平面的邊界則共同**構築成第二大的結晶面 B 面**。
4. 與 A 面垂直且相鄰的**C 面**，經由長晶修復實驗，發現新長出的**小晶體**會以**某個斜度**長在垂直柱面上去逐漸修復，**E 面的柱面**也展現**C 面柱面上相同的特徵**，**A B 面的柱面**則呈現**圓環狀結構**，這些圓環狀結構是由**線性結晶鏈**排列而成。
5. 而**所有 ABCDE 結晶面鑽孔的底部**，都發現**圓環狀結構**。透過手機顯微鏡放大，觀察到這種圓環狀結構也是**線性結晶鏈**平行排列而成。

根據以上發現：在硫酸銅的結晶中，**線性結晶鏈是最普遍的結晶構成單元**。這種線性結晶鏈可能是因為**硫酸銅較強的鍵結**所形成的**線性長鏈結構**造成。

6. 各面的長晶效果，A 面最佳，其次依序為 C → B → D。

肆

研究結果

一、我們用 **Arduino 電路板**來控制**溫度探針、風扇及加熱帶**、減速馬達帶動的強力磁鐵作成的**磁攪拌器**，並用程式控溫使長晶能達到半自動化（**每 1.5 小時要人力上下攪拌溶液**，使燒杯內的溶液濃度上下均勻，以免在底部產生結晶）。

二、**適合長晶的環境是均勻且達到稍微過飽和的濃度**，**但不能高達不安定區**（底部平均有 1/2 勺試藥勺或 0.6ml 晶砂沉澱）。有幾個因素使濃度無法均勻：攪拌系統效果不佳、濃度沉降、探溫失真、溫度不均勻，局部結晶。

三、由比色法來測試得知垂直方向在 25°C 1 小時後；58°C 2 小時內，就有明顯的濃度沉降，在 58°C 高溫的動態攪拌下 2 小時內也有明顯的濃度沉降。所以**每 1.5 小時要人工上下攪拌，使濃度上下均勻**。

四、**氣泡式長晶是一個較好操作且長晶量大的儀器**。氣泡式長晶儀的一大特色是濃度沉降較慢，所以比半自動長晶儀**有更長的時間可以維持在最佳的長晶狀態**。即使系統中有少量的小晶砂在攪拌和氣泡的作用下可以快速溶解。但是氣泡爆裂所釋放的能量會破壞晶種的晶面，易造成二次結晶。

五、在**高溫長晶時（約 58°C）**，半自動長晶儀如採用階段式的降溫、每小時長晶量會越來越多，**最後階段的降溫 0.5°C 增加最快**。

六、**應用氣泡式長晶儀**、探索結晶面的修復，可以有更高的效率，也可以更快的**揭露各種晶體成長的機制**。初步發現在硫酸銅及鉀明礬的結晶中，都可以觀察到長條狀的結晶鏈，它可能是一個最普遍的結晶構成基本單元。

陸

結論與未來展望

將研發的氣泡式全自動長晶儀的快速長晶能力，運用在硫酸銅及鉀明礬結晶面的修復實驗中，藉由測試不同溫度和不同濃度時，在不同晶面鑽洞或溶解的修復過程，我們觀察到長條狀的結晶鏈可能是這兩種晶體最普遍的結晶構成基本單元。

由建構出硫酸銅及鉀明礬結晶機制所學得的各種技巧，可以應用在其他晶體，更快的驗證及揭露這些晶體的成長機制！