壹、研究動機

生活中，常常不小心地把飲料，散成水珠落在桌上，一段時間後，水珠變成了汙漬，課本解釋說「這就是蒸發」，但蒸發後水珠中的溶質會以什麼樣的形式呈現出來?在顯微鏡下，我們看到了咖啡和鹽水蒸發後的結果，其中食鹽水水珠出現了方方正正的晶體(見圖１)。老師說：鹽類溶液在蒸發後應該都會產生屬於它特殊外形的晶體。在強烈的好奇心下，我們向實驗室借來了二十多種化學藥品，分類後，藉由溶液在顯微鏡下的蒸發，觀察這些鹽類的晶體成長，而有了這美麗又驚奇的發現。

圖1：咖啡與食鹽水水珠蒸發後的結果

貳、研究目的：

一. 配置不同種類的飽和鹽類水溶液，在載玻片上滴成水珠，進行固定溫度下的蒸發，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進行分析。

第一組：鹼金屬(鈉、鉀)鹵化物、硝酸鹽、碳酸鹽。

第二組：鹼土金屬（鎂、鈣、鍶、鋇）氯化物、硝酸鹽。

第三組：鈉、鎂、過渡金屬（鈷、鎳、銅、鋅）硫酸鹽類。

所進行的分析要項有：

（ㄧ）晶體外型與成長方向。

（二）蒸發開始與晶體出現時間差異。

（三）晶體(或非晶體)成長速度。

二、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時晶體出現的時間與大小差異。

三.查閱學長姐以前的獨立研究報告可獲知以下事項，與本次研究互相對照討論。

（ㄧ）各鹽類密度，晶型，熔、沸點。

（二）各種常見鹽類溶解於水中的溶解度。

（三）飽和鹽類水溶液，鹽類種類對蒸發速率的影響。

（四）飽和鹽類水溶液，蒸發裝置的開孔大小對蒸發速率的影響。

（五）在定溫下放置各鹽類的飽和水溶液（如圖2），使水自由蒸發，析出結晶，並拍攝每天晶體的成長情形。

四、應用以上發展出的方法，嘗試找出各鹽類能長出簡單幾何外型時的結晶條件，配合查閱所得的晶系資料，歸納出這些幾何外型與晶系之關係。

圖2：燒杯蒸發結晶裝置

参、研究設備、藥品、器材：

一.儀器設備：

電子天平、加熱攪拌器、水浴恆溫槽（三種）、顯微鏡、數位攝影機、顯微鏡頭相機。燒杯、量筒、玻璃棒、滴管、鑷子、培養皿、溫度計、膠帶，封口膜。

二、藥品： 氯化鈉、氯化鉀、氯化鎂、氯化鈣、氯化鍶、氯化鋇、溴化鈉、溴化鉀、碘化鈉、碘化鉀、硝酸鈉、硝酸鉀、硝酸鎂、硝酸鈣、硝酸鍶、硝酸鋇、碳酸鈉、碳酸鉀、硫酸鈉、硫酸鎂、過渡金屬（鐵、鈷、鎳、銅、鋅）硫酸鹽。

肆、研究過程與方法：

一.研究過程：

二.研究方法：

（一）蒸發：液態水不經沸騰過程，在未達沸點的狀態下，吸收熱能，變換為水蒸氣的現象。從微觀的角度來解釋：在液體內，粒子動能的分佈是隨機的，一些粒子的動能較高，一些較低。那些能量高的粒子有足夠能量克服粒子之間的吸引力而從液體表面離開。由於離開的粒子是高能量的，液體內粒子的平均能量便會下降，所以液體溫度會因為液體蒸發而下降，再與環境達成熱平衡。

（二）飽和鹽類溶液配置過程：

（三）水珠蒸發實驗流程：

圖4-1:蒸發示意圖

（四）燒杯蒸發裝置實驗流程：

圖4-2：蒸發結晶培養出的高透明度食鹽晶體與其表面構造

圖4-3:配置後的飽和溶液自然長出的晶體

（五）燒杯蒸發裝置實驗數據處理方法：EXCEL 作圖處理

（六）溶解度測法：

將1 克鹽類放入試管中，每次用注射筒將1ml.水加入試管，維持室溫溫度，直到完全溶解，以完全溶解時水體積為上限，前一次體積為下限。紀錄數據。

三、文獻查閱：

（ㄧ）有關於晶體析出的理論：

1.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。

2.以圖5-1 說明晶體析出的理論：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。

圖5-１：晶體析出的理論圖

3.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。

4.在結晶成長的階段，下列因素會影響結晶的成長：

（1）晶析溫度：高溫時，結晶成長速度受溶液中粒子擴散的快慢影響較大。低溫時，結晶成長速度受溶質粒子排列到晶體表面過程快慢的影響較大

（2）過飽和度：過飽和度愈大，晶體析出愈快。

（3）溶劑：隨溶劑性質不同，而有不同的晶型及成長速度。

圖5-2：本研究拍攝，食鹽晶體長出時，在邊緣出現多個晶種同時成長現象(每格0.1mm)

（二）在Bravais 晶格分類中，可分為七種晶系，列表如下 (如圖5-2)：

圖5-3：晶系分類與其基本向量關係

（四）在以顯微鏡觀察溶液的過程中，常會發現鹽類的析出（如圖5-4），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。

圖5-4：各種硫酸鹽類蒸發的最後結果圖 圖5-5：小試管中各種鹽類溶液蒸發

圖5-6：培養出的大型食鹽晶體

伍、研究結果：

（ㄧ）將飽和鹽類溶液，在載玻片上滴成水珠，進行固定溫度下的蒸發，並以顯微鏡觀察水珠內的變化

【研究一】純水水珠在顯微鏡下的蒸發(對照組)：（以下所有鹽類水珠蒸發條件均相同）

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）

3. 水珠的蒸發過程（正拍）

【研究二】鈉鹽飽和水溶液水珠在顯微鏡下的蒸發：

1.氯化鈉：

圖7-1：食鹽晶體成長變化

2.溴化鈉：

圖8-1：溴化鈉晶體成長變化(室溫：六角晶，高溫：無水正立方晶)

3.碘化鈉：

圖9-1：立體(上)與平面狀(下)的碘化鈉晶體

4.硝酸鈉：

圖10-1：無干擾成長的硝酸鈉晶體

5.碳酸鈉：

圖11-1：兩種外型的碳酸鈉晶體成長

【研究三】鉀鹽飽和水溶液水珠在顯微鏡下的蒸發：

1.氯化鉀：

圖12-1：氯化鉀正方晶體的成長

2.溴化鉀：

圖13-1：溴化鉀正方晶體的成長

3.碘化鉀：

圖14-3：室溫下拍攝完整水珠中的碘化鉀晶體成長

4.硝酸鉀

圖15-4：室溫下拍攝完整水珠中的硝酸鉀晶體成長

5.碳酸鉀：1小時的水珠蒸發，無晶體或非晶體沉澱產生

【研究四】鹼土金屬（鎂、鈣、鍶、鋇）氯化物、硝酸鹽飽和溶液水珠在顯微鏡下的蒸發：

1.氯化鎂、氯化鈣、硝酸鎂、硝酸鈣：經1 小時的水珠蒸發，均無晶體或非晶體沉澱產生

圖17：鎂、鈣氯化物、硝酸鹽溶液水珠

2.氯化鍶：由液滴邊緣開始出現板狀或針狀聚集晶體後，瞬間快速充滿針狀物質

圖18-2: 氯化鍶晶體成長一段時間後，瞬間快速充滿針狀物質

3.氯化鋇

圖19-4：氯化鋇長方晶體的成長

4.硝酸鍶

圖20-4：硝酸鍶三角與各類型晶體的成長

5.硝酸鋇

圖21-4：硝酸鋇四方晶體的成長

【研究五】鈉、鎂、鈷、鎳、銅、鋅的硫酸鹽飽和溶液水珠在顯微鏡下的蒸發：

圖22-1：硫酸鈉晶體的成長

圖22-5：硫酸銅晶體的成長

（二）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。

1.有過濾長晶統計結果：

2.無過濾長晶統計結果：

3.是否過濾對長晶集中或分散的影響

圖23-2:有無過濾對晶體出現時間的影響

結果分析:

1.我們發現：不管有無過濾，如果形成結晶所需的時間越長，則形成集中的結晶機率較高；換句話說，若所需的時間越短，則成分散的機率較高。

2.有過濾時，集中的與分散的比例約為5：4。無過濾時，集中的與分散的比例約為7：3。

陸、討論：

（ㄧ）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，得表五：

表五：以玻片上水珠培養各種鹽類結晶結果整理分析

（二）定溫下，鹽類飽和水溶液，使水蒸發，大部分鹽類會自然長出結晶，蒸發速率變化如何影響結晶速率？我們把學長姐測得的各鹽類溶解度（表六）與蒸發速率（表七）、與本實驗的結晶速率做比較，得圖26-1~26-3。結果顯示：

表六：鹼金屬、鹼土金屬鹽類水溶液溶解度

表七：燒杯蒸發裝置中，鹼金屬、鹼土金屬鹽類水溶液重量變化與蒸發速率

1.鹽類種類不同，但離子濃度（溶解度）愈大，蒸發速率愈慢，離子阻止水蒸發的能力就愈強，證明在水溶液中，各離子與水分子有吸引力的存在。

2.從相同陽離子(或陰離子)的角度來比較鹽類結晶速率與溶解度、鹽類結晶速率與蒸發速率的關係，其中的關連並不明顯。

3.但在另ㄧ位學長的實驗中：比較水的蒸發量與食鹽晶體成長重量的實驗中，兩者的確成正比，與以上結果有所矛盾。這顯示影響鹽類種類對結晶速率有極大的影響，在進行結晶實驗時，結晶鹽類的性質，有極大的差異性。

4.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。也會影響到鹽類結晶速率。要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）由文獻查出各離子的離子半徑，計算(陽離子半徑÷陰離子半徑)值：

1.和溶解度數據比較後發現：半徑比越接近1 的離子化合物，溶解度越小。也就是說，陽離子與陰離子是『小配小』或『大配大』較穩定，不容易溶解。

2.而在立方晶系的結晶速率上也發現：離子大小的差異越大，結晶越慢(同晶系內，硝酸鹽與碳酸鹽類的結晶速率較慢)。

圖24-5:離子半徑比與溶解度的關係

圖24：開孔大小對氯化鈉單溶劑蒸發裝置晶體生長的影響

3.離子半徑比與晶體外型有密切關係，整理如表八、表九

表八：高中課本提及離子晶體排列規則

表九：離子半徑與晶體外型的關係

4.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。

5.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型晶體。

6.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型晶體。

（四）比較燒杯蒸發與水珠蒸發所長出的鹽類晶體，將觀察到的結果整理如表六。

1.就以上13 種晶體的外型與資料查出的晶型資料的分析如下：

（1）外型成正立方體、長方柱、立體六角的晶體，屬於立方晶系。

（2）外型出現針狀或長出長方柱的晶體，屬於斜方晶系。

（3）外型出現六角片狀的晶體，屬於單斜晶系。

（4）外型成正平行四邊立方體的晶體，屬於三方晶系。

2.在硫酸鹽晶體的結構中，硫酸根離子SO42-呈四面體，離子半徑很大，若與大半徑的二價陽離子（如Ba2+）結合時，能形成穩定結構(硫酸鋇溶解度小)，反之，若與鈣、鐵等小離子半徑的陽離子結合，為求穩定，陽離子會接合水分子，而形成含水硫酸鹽，在溴化鈉與碘化鈉的晶體結構上，也有同樣情形。離子半徑差異大，導致含結晶水晶體生成，而改變了晶型結構（立方變成單斜）。

3.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。

4.部份鹽類在結晶過程中，有不同的晶體外型（氯化鋇由六角長成方形，硝酸鍶、硝酸鋇有六角與方形兩種）表現，可能是不同晶系(不同結晶水)的晶體混合生成。

5.過飽和度會會造成晶體延緩析出的現象。在比較蒸發、結晶速率與蒸發開始到結晶出現時間差的數據後發現，三者並無太大關聯。文獻中描述：溶解度隨溫度變化愈大的鹽類，過飽和的現象愈易發生。而過飽和現象小於1%的鹽類，表面會出現螺旋狀堆積（出現 × 字紋，如右圖），研究發現氯化鈉、溴化鉀、碘化鉀有此現象，其過飽和度較小。

6.硝酸鉀的長邊與短邊成長速率相差10 倍、同屬於斜方晶系的氯化鍶也有針狀晶體，不同方向的成長差異大，應是此類晶系的特色，值得深入研究。

7.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0.001 毫升液體水珠觀察，蒸發完成時間大量減少。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。

表十：水珠與燒杯培養鹽類結晶外型與晶系整理

表十一：水珠結晶法與燒杯蒸發鹽類外型的比較(左為水珠結晶；右為燒杯結晶)

(五)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，歸納理由如下（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，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。

2. 在結晶裝置實驗剛開始時，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。

3. 過濾的主要目的，是在去除原先殘留在溶液中的晶種，讓晶體的生長以晶核的生成為主。結果發現：

（1）分散顆粒多、小型晶體的出現，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），才會在蒸發最快的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）由實驗可知，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。

（4）由無過濾的實驗中發現：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。

4.顯微鏡下的食鹽水珠結晶，為我們小組的晶體研究創造了一條簡單而又快速的研究大道。許多的想法與假設紛紛出爐：

（1）高溫時，晶體外型與集中分散比例，又會如何？但要解決顯微鏡的控溫問題。

（2）飽和度與過飽和度曲線間隔大的鹽類（如硫酸銅），晶體集中分散比例？

（3）通電，晶體的外型與集中分散比例？在我們與四屆資優班學長姐的努力下，這個主題將被傳承下去，直到將晶體成長的秘密，完全揭曉為止。

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0.001 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）在測微尺的輔助下，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。

（三）離子濃度（溶解度）愈大，蒸發速率愈慢，離子阻止水蒸發的能力就愈強，特別是有鎂、鈣離子的硝酸鹽或氯化物溶液，不易蒸發，證明在水溶液中，這兩種離子與水分子有吸引力較強。但從相同陽離子(或陰離子)的角度來比較不同鹽類結晶速率與溶解度、蒸發速率的關係，其中的關連並不明顯，但在比較食鹽晶體成長重量與蒸發量的實驗中，兩者成正比，這顯示影響鹽類種類（是否有結晶水、溫度是否影響晶型）對結晶速率有極大的影響。

（四）比較燒杯蒸發與水珠蒸發所長出的晶體，分析其外型與晶型資料可知：

1.外型成正立方體、長方柱、立體六角的晶體，屬於立方晶系。

2.外型出現針狀或長出長方柱的晶體，屬於斜方晶系。

3.外型出現平面六角片狀的晶體，屬於單斜晶系。

4.外型成正平行四邊立方體的晶體，屬於三方晶系。

（五）過濾的主要目的，是在去除原先殘留在溶液中的晶種，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。

（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 × 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

(一)中華民國中小學科學展覽第21～30 屆優勝作品專輯國中組化學科合訂本，臺灣國立科學教育館

(二) 臺北市中小學科學展覽第27 屆優勝作品專輯，臺北市政府教育局

(三) 高雄市中小學科學展覽第40 屆優勝作品專輯，高雄市政府教育局

(四）中華民國中小學科學展覽第36 屆, 第38 屆優勝作品專輯國中組，臺灣國立科學教育館

(五)中本資原（著）張本義（譯），最新晶析理論操作，復漢出版社，1999

(六)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，1996

(七)楊寶旺、楊美惠等五人，化學大辭典，高立出版社，1993

(八)楊寶旺，有機化學（二），東華書局，1991

(九)陳睿哲，crystal，高雄市中小學科學展覽第40 屆作品說明書，2001

(十)施博仁等四人，evaporation，高雄市中小學科學展覽第44 屆作品說明書，2003

(十一）曾國輝，化學，藝軒出版社，1997

玖、未來展望

水珠結晶法是我們在進行以顯微鏡觀察沉澱時的偶然發現，利用9 個月的時間，一方面錄下顯微鏡下的世界，一方面在一個個的魚缸裡等待著燒杯結晶。感謝電腦老師教導影像的處理方法，實驗室小姐幫我們找那麼多藥品，我們看到了結晶的微米世界，看到了簡單幾何圖案的成長，我們還有很多問題要解決。結晶的世界無窮無盡，還在學習中的我們，在正常的上課時間會學到更多的背景知識，也希望未來能在親自操作的實驗中，學到更多課本沒有的知識。甚至有一天發明了新的材料，像矽晶片一樣，造福整個世界。