

1994年第26屆國際化學奧林匹亞競賽 試題評析(一)

陸天堯

國立臺灣大學化學系

邱紀良

國立清華大學化學系

翁春和 蕭次融

國立臺灣師範大學化學系

本屆國際化學奧林匹亞競賽如同往年先考實驗，隔一天考理論筆試，前者占分40%，後者60%，時間各5小時。茲將實驗競試與理論競試的實況與試題評析分述如后：

壹、實驗競試

今年的實驗競試有兩大題（試題見附錄一），因此學生分成兩大組，在兩個大實驗室同時舉行。兩個半小時後，兩大組學生帶開午餐（互不碰面），餐後換組續做實驗。實驗兩題都是「定量分析」，只給一支滴定管與數支定量移液管和定量燒瓶，學生不需天平。與去年在義大利的實驗題一樣，操作要求「準確」，誤差大於±0.3%就開始扣分，要求如此高水準的實驗技巧，我國學生不很習慣。今年的實驗題得分仍然不很高，或許與平常的訓練未做嚴格的要求有關。在全體的表現上，今年的實驗得分率不如去年的高。茲分題說明如下：

一、實驗第一題：酸鹼定量分析

本實驗配分很高（23/100），大會給標準溶液KOH/EtOH（0.500M，約80mL）， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ （0.2000M，約250mL）與指示劑酚酞和澱粉，另外有 CH_2Cl_2 （100mL）， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ （1:1，約80mL），HCl（0.1000M，200mL），KOH（0.1000M，200mL），用以分析有機酸與有機酯的混合物的(1)酸值（acid number）、(2)皂化值（saponification number）、(3)碘值（iodine number）。在我國高職化工科的「工業分析」有此類分析的題目。高中生對酸值等名詞雖然陌生，但在題目上對其定義有所說明，且附有分析試樣的步驟。基本上可說是酸鹼滴定與碘滴定，適合於一般高中生的題目，但是在兩個半小時內要做好三種滴定，操作必須要快（儀器有限，滴定管只有一支，還要洗杯子），學生們都說時間不夠用，而大會所要求的「準確度」非常高，因此能得高分的學生不多。我們的學生四位最高只得23分中的16分，最低只得8分，

平均 11.25 分，得分率只有 48.9 %（詳見表 1），是三年來得分率最低的一題，可說是導致今年與金牌無緣的主因，而失去分數的主要原因是誤差都大於 0.3 %，我們要檢討我們平常對學生實驗的要求，因為實驗誤差過大，很可能誤導實驗的結論。

〔表 1〕第 26 屆國際化學奧林匹亞競賽我國四位學生的總成績細目表

題 號	配 分		1		2		3		4		平 均	
	題內	百分	題內	百分	題內	百分	題內	百分	題內	百分	得 分	百分率(%)
理 論	1	9 8	9 8		6.5	5.778	7	6.222	8	7.111	6.777	84.7
	2	7 6	7 6		6	5.143	4.5	3.857	6.5	5.571	5.357	89.2
	3	26.5 9	24.5 8.321		15.5	5.264	23	7.811	19.5	6.623	7.004	77.8
	4	21 8	10.5 4		14	5.333	17.5	6.667	17.5	6.667	5.667	70.8
	5	10 8	7 5.6		6	4.8	6	4.8	7	5.6	5.200	65.0
	6	18 9	18 9		14	7	14	7	18	9	8.000	88.9
	7	5 5	4 4		5	5	5	5	4.5	4.5	4.625	92.5
	8	9 7	7 5.444		8.5	6.611	6.5	5.055	8.5	6.611	5.930	84.7
小計		60	50.365		44.929		46.412		51.683		48.560	80.93
實 驗	1	23	9		16		8		12		11.25	48.91
	2	17	14		15		16		9		13.50	79.41
	小計	40	23		31		24		21		24.75	61.87
總分		100	73.365		75.929		70.413		72.683		73.310	73.31

二、實驗第二題：溴化物的定量

本實驗配分為總成績的 17/100，但與實際的實驗操作有關的成績只占其中的 12 分，另外 5 分為附帶的習題（exercise）計算題。大會給每一學生的標準溶液為 0.1000M 的 AgNO_3 ，試劑有約 0.08M 的 KSCN 溶液約 300mL，指示劑（ Fe^{3+} solution，10mL）與 6M 的 HNO_3 。本實驗要利用反滴定法（back-titration），先以過量的銀離子將溴離子沉澱後再以 SCN^- 測定過量的銀離子（用 Fe^{3+} 為指示劑），如此可求得溶液中溴離子的含量。題目的序論說明了本實驗的定量原理，實驗步驟也很詳細，因此本題不難，學生的反映也認為容易，而且時間充足。我們的四位學生得分平均為 17 分中的 13.50，得分率 79.4%，還算可以，但其中有一位只得 9 分，是因為那附帶的習題答錯，損失了 5 分。

三、實驗題評論

實驗題的命題，常是大會最傷腦筋的一件大事。前年的 24th IChO 美國主辦單位籌備了兩年，試題定了後，在不同的實驗室試做了一年。全新的玻璃儀器，學生每人一台 pH 計，號稱將近 140 套的儀器與試劑完全相同。這樣大手筆，恐怕只有像美國那樣

能夠得到企業界的支持才能辦得到。之外因評分，如何量化，也限制了命題的範圍與方式。本屆的實驗，分成兩大組，先後對調做的主因，據說也是受限於儀器設備，其數量與品質的一致，均相當難於克服。

歷年的實驗題，大致可分為合成（得了產物後測其物理性質與計算產率）與分析（定性與定量）。今年的實驗題雖有兩大題，但都屬於分析化學，因此在裁判會議時，有數位裁判提議一種實驗不可占分太多，亦即應避免只考一種實驗技能。定量分析中的容量分析，一般分為酸鹼滴定、氧化還原滴定、與沉澱滴定，而前兩者在我國的高中化學實驗教材均有所介紹，至於沉澱滴定，通常在輔導課時都會讓學生實作。因此今年的實驗題內容包括了容量分析的主要部分，若單就容量分析而言，試題是恰當的，而為了避免天平的數量與其一致性（為了公平），大會先將某定量的未知試樣置於定量瓶內，與去年義大利的作法一樣，是解決「天平」問題的一個方法。國內 IChO 選拔賽或是實驗競賽都可採用，只是無法評量「稱重」的技能是其美中不足者。

附錄一 第26屆國際化學奧林匹亞競賽 實作試題

在開始動手做實驗之前，務必仔細閱讀全部實驗步驟。

嚴重警告：在實驗室內的任何時間，你必須戴安全護目鏡（除非你已戴有你自己的眼鏡），移液時必須使用移液管專用的安全吸球。不得以任何理由取下護目鏡或以嘴吸移液管。違者初犯警告，二犯遭扣五分，三犯逐出實驗室。

遭逐出實驗室者，其實作成績全部零分。

考生需注意有效數字，以得到合理的結果。

實作 I

脂肪酸的測定

注意：澱粉指示劑以及酚酞指示劑是學生三人共用的，使用後應立即歸還原位。倘若發現有所污染，應立即交給監考老師替換。

混合物中含一種單質子不飽和脂肪酸與一種單質子飽和脂肪酸的乙基酯，將其溶於乙醇（這個乙醇溶液，每 2.00mL 含有總共 1.00 克的酸與酯的混合物）。經由滴定，可測得此混合溶液的酸值（Acid number）[註 1]、皂化值（Saponification

number) [註2]、以及碘值 (Iodine number) [註3]。酸值及皂化值可分別用來計算，每1.00克樣品中所含有的游離的脂肪酸 (free fatty acid) 與飽和脂肪酸的乙基酯 (ester) 的莫耳數。

考生須知：本實作測試只准許用所發給的未知樣品 (12mL) 來完成所有的實驗項目 (參閱答案紙)。樣品不夠不能補發。

[註1] 酸 值：中和1克的樣品 (酸與酯的混合物) 所需 KOH 的質量 (以 mg 為單位)。

[註2] 皂化值：皂化1克的樣品 (酸與酯的混合物) 所需之 KOH 的質量 (以 mg 為單位)。

[註3] 碘 值：100克的樣品 (酸與酯的混合物) 所需的碘的質量 (以 g 為單位，所表示的數值)。

原子量

I = 126.90 O = 16.00

K = 39.10 H = 1.01

(1) 測定酸值：

試劑與儀器：

未知樣品、0.1000M KOH、指示劑 (酚酞)、乙醇/乙醚 (1:1)、滴定管 (50mL)、錐形瓶 (3×250mL)、量筒 (100mL)、有刻度的移液管 (2mL)、漏斗。

步驟：

以移液管取 2.00mL 的樣品置於 250mL 的錐形瓶中。先加入約 100mL 的乙醇/乙醚 (1:1) 後，在再加入 5 滴指示劑，將此溶液以 0.1000M KOH 溶液滴定之。計算酸值。

(2) 測定皂化值：

試劑及器材：

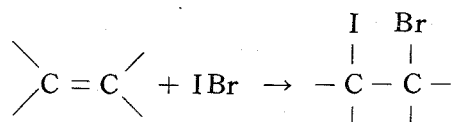
待測樣品、0.5000M KOH 的乙醇溶液、0.1000M HCl、指示劑 (酚酞)、定量瓶 (50mL)、圓底燒瓶 (250mL)、李必氏冷凝管、滴定管 (50mL)、平底燒瓶 (3×250mL)、定容移液管 (25mL)、定容移液管 (10mL)、定量移液管 (2mL)、漏斗、玻棒。圓底燒瓶及李必氏冷凝管都放在通風櫥中。

步驟：

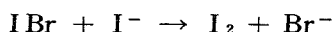
以定量移液管吸取待測樣品 2.00 mL，將其置於 250 mL 的圓底燒瓶之內，再加入 25.0 mL 0.5000 M KOH 乙醇溶液，用加熱包將此混合物在通風櫥內迴流加熱 30 分鐘（開始時加熱包的電力調在 10，七分鐘後調降至 5），將此反應後的燒瓶取下拿回到實驗桌，並以自來水將此燒瓶冷卻後，將樣品完全移至一個 50 mL 的定量瓶內，以 1:1 的乙醇 / 水混合液稀釋至刻度後，用定容移液管吸取約 10 mL 此溶液，以 0.1000 M 的 HCl 滴定之，以酚酞 5 滴為指示劑。試計算其皂化值。

(3) 測定碘值：

溴化碘在此實驗對雙鍵做加成反應。



加入過量的漢納（Hanus）溶液（IBr 的醋酸溶液）。在反應完全之後，多餘的溴化碘可與碘化物反應生成碘：



所析出的碘可用硫代硫酸鈉的標準溶液滴定之。

注意：處理溴化碘溶液時必須小心。任何傾灑出來的溴化碘溶液必須立即用硫代硫酸鈉處理之。

試劑及器材：

待測樣品溶液、0.2000 M 漢納溶液、二氯甲烷（dichloromethane）、15 % KI 水溶液、蒸餾水、0.2000 M 硫代硫酸鈉溶液、澱粉指示劑、錐形瓶（3 × 500 mL）、滴定管（50 mL）、定量移液管（2 mL）、量筒（10 及 100 mL）、定容移液管（25 mL）、鋁箔。

步驟：

以移液管吸取待測樣品 1.00 mL，置入 500 mL 角錐瓶內，並加入 10 mL 二氯甲烷。以另一吸管加入 25.00 mL 的漢納溶液，瓶口用鋁箔包好。在此燒瓶上貼自己姓名標籤，並置於通風櫥下面的黑暗櫃中 30 分鐘，其間偶而需要搖動它一下。過後，加入 10 mL 的 15 % KI 溶液，充分搖盪之。加入 100 mL 蒸餾水。以 0.2000 M 硫代硫酸鈉溶液滴定之，直到溶液變成淺黃色。加入澱粉指示劑 3 mL，繼續滴定，直到藍色完全消失為止。試計算其碘值。

- (4) 利用(1)、(2)及(3)的結果來

求出 1 g 的樣品（含有脂肪酸及酯的混合物）中所含酯的莫耳數。

第 26 屆國際化學奧林匹亞競賽（答案紙）

學生的國籍 _____

學生的號碼 _____

實作 I 的答案

- (1) 滴定：

平均：_____

(mL)

酸值：_____

- (2) 滴定：

平均：_____

(mL)

皂化值：_____

- (3) 滴定：

平均：_____

(mL)

碘值：_____

- (4)

實作 II

加入過量的銀離子沉澱溴離子後

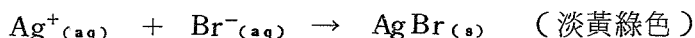
以硫氰酸根離子 (thiocyanate) 來反滴定溴離子的定量分析

注意事項：

- 考生需注意有效數字，以得到合理的結果。
- 考生必須以大會所提供的硝酸銀和硫氰酸鉀溶液來進行所有的分析，大會不再提供這兩種溶液。
- 大會僅提供一支 25 mL 的移液管給考生。

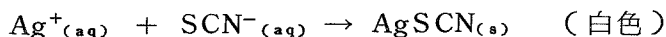
原理：

當加入已知量的過量的銀離子後，溴離子會被沉澱為溴化銀，方程式為：

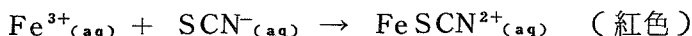


過量的銀離子以已知濃度的硫氰酸根離子來滴定，此硫氰酸根離子必須事先標定過。

滴定時，發生下列反應，產生硫氰酸銀沉澱，其方程式為：



加入Fe(III)離子當指示劑，到達當量點時產生紅色的離子，其反應方程式為：



(a)

步驟：

每位考生分配一個0.5升的有蓋棕色瓶子，內含大約0.08M的硫氰酸鉀溶液及另一個0.25升的有蓋棕色瓶子，內含硝酸銀溶液。硝酸銀溶液的濃度為0.1000M，而KSCN的濃度則尚待考生測定。

(i) 測定未知樣品溶液中溴離子的濃度

在含有溴離子樣品溶液的250毫升量瓶，加水稀釋，使液面至刻度處。並搖動使其均勻。以25毫升的移液管取上述樣品溶液三次，各25.00mL，分別移至三個錐形瓶後，再各加約5mL的6M硝酸（以量筒量取）。

以移液管將25.00mL已準確知道濃度的硝酸銀溶液並以量筒將約1mL的鐵(III)指示劑加入至每一個溶液中。

以硫氰酸鉀溶液分別滴定此三溶液，當溶液（包括沉澱）變為淡棕色而不再變時，即為到達滴定終點。接近滴定終點時，劇烈搖動溶液並以少量的水清洗錐形瓶的內壁是很重要的。淡棕色至少保持一分鐘不變。

(ii) 標定硫氰酸鉀溶液的濃度

以移液管將25.00mL的硝酸銀溶液置於一個錐形瓶中，並以量筒取5mL的6M硝酸和約1mL鐵(III)指示劑及25mL的水至同一錐形瓶中。

以硫氰酸鉀溶液滴定之，並根據上述“測定溴離子”的步驟判定其滴定終點。計算硫氰酸鉀的濃度，以mol/dm³表示之。

計算溴離子的濃度，以g/dm³表示之。

原子量：Br = 79.90

(b)

習題：

到達當量點時，溶液中 AgBr 和 AgSCN 均為飽和。求此溶液中未沉澱的 Br^- 莫耳體積濃度：

$$K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.00 \times 10^{-13}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) = 1.00 \times 10^{-12}$$

pH 及 Fe(III) 所可能產生的效應可以忽略。

注意：在答案紙上不但需要最後的結果，而且需詳列計算之過程。

第 26 屆國際化學奧林匹亞競賽（答案紙）

學生的國籍 _____

學生的號碼 _____

實作 II 的答案

(a)

(i) 溴離子的滴定：

平均值：_____

(mL)

(ii) 硫氰酸根離子的滴定：

平均值：_____

(mL)

KSCN 溶液的濃度 = _____

(b) 溴離子的濃度 (g/dm^3) = _____

附錄二 實驗實作給分標準

第一題

(1) 測定酸值 (Acid number)

- 5 分 平均值 $\pm 1.0\%$
4 分 平均值 $\pm 1.0\% - 1.5\%$
3 分 平均值 $\pm 1.5\% - 2.0\%$
2 分 平均值 $\pm 2.0\% - 2.5\%$
1 分 平均值 $\pm 2.5\% - 3.0\%$
0 分 平均值 $> 3.0\%$

計算正確：1 分

酸值：_____

(2) 測定皂化值 (Saponification number)

- 7 分 平均值 $\pm 1.0\%$
6 分 平均值 $\pm 1.0\% - 1.5\%$
5 分 平均值 $\pm 1.5\% - 2.0\%$
4 分 平均值 $\pm 2.0\% - 2.5\%$
3 分 平均值 $\pm 2.5\% - 3.0\%$
2 分 平均值 $\pm 3.0\% - 3.5\%$
1 分 平均值 $\pm 3.5\% - 4.0\%$
0 分 平均值 $> 4.0\%$

計算正確：1 分

皂化值：_____

(3) 測定碘值 (Iodine number)

學生的平均值：

- 6 分 平均值 $\pm 2.0\%$
5 分 平均值 $\pm 2.0\% - 3.0\%$
4 分 平均值 $\pm 3.0\% - 4.0\%$
3 分 平均值 $\pm 4.0\% - 5.0\%$
2 分 平均值 $\pm 5.0\% - 6.0\%$
1 分 平均值 $\pm 6.0\% - 7.0\%$
0 分 平均值 $> 7.0\%$

計算正確：1 分

碘值：_____

- (4) 利用由(1)與(2)所得結果，

計算 1 克的酸與酯的混合物樣品中所含酯的莫耳數。

倘若用到正確的式子：2 分

計算錯誤：- 1 分

有效數的位數 錯誤：- 1 分

第 26 屆 IChO

實驗實作 1

混合物試樣 1

(1) 滴定	<u>20.4 mL</u>
酸值 (Acid number)	<u> </u>
(2) 滴定	<u>17.3 mL</u>
皂化值 (Saponification number)	<u> </u>
(3) 滴定	<u>33.1 mL</u>
碘值 (Iodine number)	<u> </u>

分到混合物試樣 1 的學生

TAI 1

TAI 4

混合物試樣 2

(1) 滴定	<u>20.7 mL</u>
酸值 (Acid number)	<u> </u>
(2) 滴定	<u>18.4 mL</u>
皂化值 (Saponification number)	<u> </u>
(3) 滴定	<u>33.3 mL</u>
碘值 (Iodine number)	<u> </u>

分到混合物試樣 2 的學生

TAI 2

TAI 3

實驗實作給分標準

第二題

溶液KSCN的真實濃度：0.08068 M

(a) 溴化物濃度

有兩次以上的滴定數據時，給分標準如下：

10分	平均值 $\pm 0.30\%$
9分	平均值 $\pm 0.30\% - 0.45\%$
8分	平均值 $\pm 0.45\% - 0.60\%$
7分	平均值 $\pm 0.60\% - 0.75\%$
6分	平均值 $\pm 0.75\% - 0.90\%$
5分	平均值 $\pm 0.90\% - 1.05\%$
4分	平均值 $\pm 1.05\% - 1.20\%$
3分	平均值 $\pm 1.20\% - 1.35\%$
2分	平均值 $\pm 1.35\% - 1.50\%$
1分	平均值 $\pm 1.50\% - 1.65\%$
0分	平均值 $> 1.65\%$

只有一次滴定數據時，給分標準如下：

4分	平均值 $\pm 0.5\%$
3分	平均值 $\pm 0.5\% - 1.0\%$
2分	平均值 $\pm 1.0\% - 1.5\%$
1分	平均值 $\pm 1.5\% - 2.0\%$
0分	平均值 $> 2.0\%$

計算正確：2分

(b)

正確答數，與正確的有效數位數	5分
正確答數，但有效數的位數不正確	4分
答數錯誤，但計算過程正確，亦即計算錯誤	3分
解題方式正確，亦即列出應使用的式子，但無計算	1分

三個未知數， Ag^+ 、 SCN^- 、 Br^- ，有三個方程式。其中的兩個係溶度積，第三者係質量平衡式：

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-]$$

或電荷平衡式：

$$[\text{H}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-]$$

在 $\text{pH} = 7$ 時，三者相同，亦即成立下列數式關係：

1. $[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1.00 \cdot 10^{-12}$
2. $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5.00 \cdot 10^{-13}$
3. $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-]$

解答：

$$1. \quad [\text{Ag}^+] = \frac{1.00 \cdot 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} \quad \text{代入 2 或 3}$$

$$2. \quad \frac{1.00 \cdot 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} \cdot [\text{Br}^-] = 5.00 \cdot 10^{-13}$$

$$3. \quad \frac{1.00 \cdot 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-]$$

$$2. \quad [\text{Br}^-] = \frac{5.00 \cdot 10^{-13}}{1.00 \cdot 10^{-12}} \cdot [\text{SCN}^-] \quad \text{代入 3}$$

$$3. \quad \frac{1.00 \cdot 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + \frac{5.00 \cdot 10^{-13}}{1.00 \cdot 10^{-12}} \cdot [\text{SCN}^-]$$

$$\frac{1.00 \cdot 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 0.5 [\text{SCN}^-]$$

$$1.00 \cdot 10^{-12} = 1.5 [\text{SCN}^-]^2$$

$$[\text{SCN}^-] = \sqrt{\frac{1.00 \cdot 10^{-12}}{1.5}} = 8.16 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

代入 1

$$1. \quad [\text{Ag}^+] \cdot 8.16 \cdot 10^{-7} = 1.00 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.23 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

代入 3 或 2

$$3. \quad 1.23 \cdot 10^{-6} = 8.16 \cdot 10^{-7} + [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Br}^-] = 4.14 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{或}$$

$$2. \quad 1.23 \cdot 10^{-6} [\text{Br}^-] = 5.00 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{Br}^-] = 4.07 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$