

以下の問題に解答しなさい (必要に応じて解答用紙裏面も用いてよい)。

$\log 2 = 0.301$, $\log 3 = 0.477$, $\log 5 = 0.699$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$ を利用してよい。

(1) 土壌分析のために標準試料を購入し、研究室の装置で分析することにした。標準試料中の Cd の保証値は 10.0 ppm である。この標準試料を用いて測定したところ、(10.2, 10.3, 9.6, 10.0, 10.1, 10.4 ppm) の値が得られた。

(a) 分析値の平均値、標本標準偏差を求めよ。

(b) (a) の結果から考えて、分析値は保証値と一致しているとしてよいか、 t 検定により判定せよ。ただし、95% 有意水準における自由度 5 の $t_0 = 2.571$ とする。

必要があれば以下の式を利用してよい (式の意味は考えること)。

$$\sigma' = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 / (N-1)} \quad t = |\bar{x} - X| \frac{\sqrt{N}}{\sigma'}$$

(a) 平均値 : 10.1 ppm,

$$\begin{aligned} \text{標本標準偏差} : \sqrt{0.4 / 5} &= 2\sqrt{2} \times 10^{-1} \\ &\sim 0.2828... \sim \underline{0.3 \text{ ppm}} \end{aligned}$$

(b) $t = (|10.1 - 10.0| \times \sqrt{6}) / 0.282 \sim 0.9$

よって、 $t < t_0$ なので、95% 有意水準で一致しているとしてよい。

10.2	0.1	0.01
10.3	0.2	0.04
9.6	-0.5	0.25
10.0	-0.1	0.01
10.1	0	0
10.4	0.3	0.09
Avg.		差の二乗和
10.1		0.40

(2) デジタルカメラの写真撮影では、暗いところではノイズ信号による画質の劣化が起きることがある。その対策法を2種類以上挙げ、各々統計的観点からなぜノイズの低下に役立つか説明せよ。

2種類書いてあればそれで結構です。

- ・光をよく通すレンズを使用：測定器（CCD や CMOS 等）に届くシグナル（光量）の量を増やす
- ・撮像素子の感度を上げる：シグナル量が小さくても、ノイズと分離ができる（ここでは、光検出素子の感度性能を上げる意味で紹介したのですが、カメラに詳しい人の中に、「感度を下げる」という解答が多々あり、確かに ISO 感度を下げるとノイズをシグナルとしてカウントしにくくなりますので、理由が合っていれば正解としています。どちらかというと、その方がこの問題の解答としてはふさわしいかと思います。誤解を招いてすいません）
- ・連射してデジタル合成：測定回数を増やし時間的に積分することで、各点の標準偏差を小さくしてノイズを減らす
- ・周辺の情報でデジタル的に補完：移動平均と同様に、ある点の隣の点は、いきなり大きく色（シグナルの値）が変わらないという推定の元、空間的に平均操作をする

色々な解答

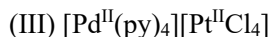
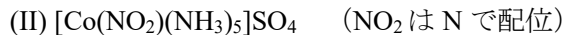
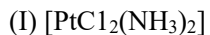
- ・カメラのフラッシュをたく：シグナル量が向上するので OK
- ・シャッタースピードを遅くする：手ぶれの問題は生じるが、シグナル量が向上するので OK
- ・モード設定を夜モードにする：「夜モード」がどのような処理をしているか書いてあれば OK
- ・カメラの精度を上げる：「カメラの精度」が何か分からないので NG
- ・カメラの画素数を上げる：撮像素子の大きさを変えずに画素数だけを上げるとシグナル量が減るので NG
- ・レンズの感度を上げる：「レンズの感度」が何か分からないので NG
- ・レンズの分解能を上げる：「レンズの分解能」の定義から、明るいレンズを使うのと同義なので OK

面白かった解答

- ・たくさん撮ってうまくいった1枚を取り出す：たくさん撮ればうまくいくのも中にはあるでしょうけれど、積算の概念が欲しいです
- ・プロに任せる：確かに統計的に考えて素人より画質の劣化が抑えられそうですが……
- ・撮影後、画像修正する：統計上画像加工しようとする人の加工技術は平均より高いかもしれませんが、ノイズをきれいに見えるように除去できるでしょうが……

以下の問題に解答しなさい (必要に応じて解答用紙裏面も用いてよい)。

(3) 以下の化合物の日本語名称を書け。



ただし、 $[\text{M}^{\text{X}}\text{A}_n\text{N}_m]^{\text{q}+}$ (or 0 or q^-) について、(a) q^+ の場合: $n \text{ A m B M(X)}$ イオン、(b) 中性の場合: $n \text{ A m B M(X)}$ 、(c) q^- の場合: $n \text{ A m B M(X)}$ 酸イオンのように、配位子はアルファベット順に並べて名称を付け、日本語では対イオンがある場合は陰イオンを先に読む (例えば " CH_3COONa " は「酢酸ナトリウム」と呼ぶことに留意)。

日本語名称についてきちんと説明していなかったため、混乱を招き申し訳ありません。日本語名称では「配位子は、化学式で金属に近い順に並べる」というルールがあるので、日本語名の正解は以下の通りになりますが、講義ではそこまで踏み込んでいなかったため (また、問題文中でも英語表記のルールのままだったため)、英語表記をそのまま日本語に直した解答も加点します。

使用している教科書が古く、その当時は配位子は陰イオン性の配位子を並べてから中性配位子を並べるルールでした。教科書を復習した人は却って順番を間違えることもあり、そちらについても加点いたします。

(II) の化学式は、教科書の章末問題から取ってきたものですが、こちらも本来は「 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{SO}_4$ 」と書くべきもので、それに従うと正式な日本語名は以下の通りですが、補足の名称も加点します。

(I) ジクロロジアンミン白金(II)

「ジアンミンジクロロ白金(II)」も加点する

(II) 硫酸ペンタアンミンニトリト- κN -コバルト(III)

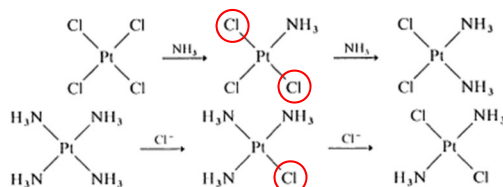
「硫酸ニトリト- κN -ペンタアンミンコバルト(III)」

「ニトリト- κN -ペンタアンミンコバルト(III)硫酸塩」も加点する。

(III) テトラクロロ白金(II)酸テトラピリジンパラジウム(II)

- (4) トランス効果の系列は、 $\text{NH}_3 < \text{Cl}^-$ である。トランス効果を利用して、 $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ および $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 錯体を作り分ける方法について、化学構造式を描きながら説明せよ。

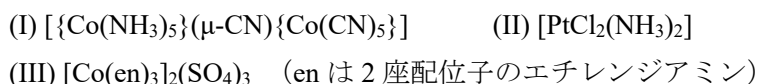
主に平面四配位錯体で、トランス位を置換活性化させる配位子の寄与を系列として表すことができる。より上位の配位子のトランス位の配位子が抜けやすいことを利用して、以下のように錯体を作り分けることができる。



Cl^- の trans 位にある配位子が抜けやすくなるので、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ から始めた場合（赤丸を付けていない Cl の向かいの NH_3 が抜けても入ってくるのは NH_3 で実質的な変化が無いので）、赤丸を付けた Cl の向かいの Cl が抜けた結果、cis 位に NH_3 が入ることになる。

一方で $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ から始めた場合、赤丸を付けた Cl の向かいの NH_3 が抜けた結果、cis 位に Cl が入ることになる。

- (5) 以下の化合物について、(a) 幾何異性、(b) 結合異性、(c) 光学異性 を生じうるか考えよ。もしも(I)の錯体が幾何異性だけを生じうる場合は「(I)-(a)」、幾何異性と結合異性を生じうるが光学異性は無い場合は「(I)-(a), (b)」などのように解答せよ。いずれにも該当しない場合は「(I)-該当無し」と書け。



解答としては

- (I)-(b) (2つの Co (図では M) は末端配位子の区別がつくので、間をつなぐ CN は C をどちらの Co 金属中心に向けているのか区別がつく。よって結合異性体が生じる)
 (II)-(a) (今回の問 2 の最終生成物のような平面四配位の幾何異性体を得られる)
 (III)-(c) (2 座配位子が 3 分子配位した錯体は、 Δ/Λ 型の光学異性体を与える典型的な例)

