

- (1) 2.00 [mol/L] の Fe^{2+} 標準溶液を 2 班のグループが滴定したところ、A 班は 5 回の測定で(1.99, 1.97, 2.03, 1.95, 2.01 [mol/L])、B 班は 6 回の測定で(1.98, 1.94, 1.97, 2.03, 2.00, 1.96 [mol/L])の結果を得た。各々の平均値、標本標準偏差を計算し、A 班と B 班のどちらが真度、精度が高いか理由と共に指摘せよ。必要ならば以下の式を利用してよい (式の意味は考えること)。

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 / (N-1)}$$

A 班 :

平均値 : $(1.99 + 1.97 + 2.03 + 1.95 + 2.01) / 5 = 1.99$ [mol/L]

標本数(N) : 5

各値の平均との差、および差の二乗 : 右表

標本標準偏差 :

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{(0+4+16+16+4) \times 10^{-4}}{5-1}} = \sqrt{\frac{40}{4}} \times 10^{-2} \\ &= \sqrt{10} \times 10^{-2} = 3.16 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

B 班 :

平均値 : $(1.98 + 1.94 + 1.97 + 2.03 + 2.00 + 1.96) / 6 = 1.98$ [mol/L]

標本数(N) : 6

各値の平均との差、および差の二乗 : 右表

標本標準偏差 :

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{(0+16+1+25+4+4) \times 10^{-4}}{6-1}} = \sqrt{\frac{50}{5}} \times 10^{-4} \\ &= \sqrt{10} \times 10^{-2} = 3.16 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

A 班の方が 2.00 [mol/L] に近いので、真度が高い。

s は全く等しいので、精度は同程度。

A 班	平均との差	差の二乗
1.99	0.00	0
1.97	-0.02	4×10^{-4}
2.03	0.04	16×10^{-4}
1.95	-0.04	16×10^{-4}
2.01	0.02	4×10^{-4}
計		40×10^{-4}

B 班	平均との差	差の二乗
1.98	0.00	0
1.94	-0.04	16×10^{-4}
1.97	-0.01	1×10^{-4}
2.03	0.05	25×10^{-4}
2.00	0.02	4×10^{-4}
1.96	-0.02	4×10^{-4}
計		50×10^{-4}

- (2) ある県での乗用車乗車中の死亡事故死者数は、シートベルト着用の有無、座席別に以下の通りであった。このデータを基に、シートベルト着用の安全性を議論したい場合に補足すべきデータを具体的に例示して、どのような事例であれば安全と結論付けられ、どのような場合であれば安全ではないと結論付けられるか述べて。さらに実態としては安全であるか否かどちらと推測できるか説明せよ。

	運転席	助手席	後席
シートベルト着用	16	4	0
シートベルト非着用	15	3	6

補足すべきデータ：

- (1) 全車両中の各座席のシートベルト着用率。
- (2) シートベルト着用状況別の事故率（シートベルトを着用しない人は事故を起こしやすいといったことがあるかどうか）
- (3) 事故状況ごとに死亡率に影響を与えるかどうか（衝突自体では死亡しなかったが、その後引火したために、シートベルトが邪魔になり死亡したといったことなどがあるかどうか）

など

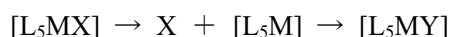
(1) は比較的統計を取りやすい。(2), (3)は統計を取るのがより困難であることと、事例が少ないために統計処理しにくいことが予想される。

例えば、運転席のシートベルト着用率が90%であり、(2), (3)は一定、ないしは影響を与えないとした場合、運転席の死亡者数が同程度であるためには、シートベルト着用の方が多数の「事故が起きたが死亡しなかった人」が存在するため、シートベルト着用の方が安全である（逆にシートベルト着用率が10%であるなら、逆の結論が導かれる）。

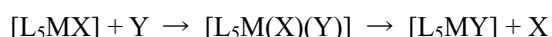
実態としては着用率は極めて高く、シートベルト着用は事故に対してより安全であることが推測される。

- (1) 配位化合物における置換反応、 $[L_5MX] + Y \rightarrow [L_5MY] + X$ が進行する時、主に解離機構と会合機構が考えられる。各反応ステップの律速について明示しつつ両機構の違いについて簡潔に述べよ。また会合機構が進行しやすい条件を理由と共に説明せよ。

解離機構は、まず反応系の配位子 X が遅い反応によって脱離し、その後新たな配位子 Y が速い反応によって付加することにより反応が進行する。



一方会合機構は、まず反応系に対して配位子 Y が遅い反応により配位し、その後速い反応により X の脱離が起こる。



会合機構が進行するためには、金属イオンの t_{2g} 軌道に電子が収容されておらず (ここは講義中できちんと説明していないので無くても可)、新たな配位子 Y が接近することができる配位不飽和な状態の場合に起こりやすい。(平面四配位の場合には、四角錐型より安定な三方両錐型の構造を中間体として取りつつ会合過程が起こる)

- (2) 単座配位子である Cl, Br, I, SCN (SCN は直線状の配位子であり、一つの金属イオンには S か N のどちらか一方でのみ配位することができる)、二座配位子のエチレンジアミン (en : 八面体型錯体において隣接する配座にのみ配位する)、三座配位子のターピリジン ($terpy$: 配位座が mer -配置になるように配位する (fac -配置にはならない)) がある。

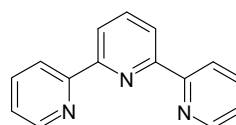


図 1 $terpy$ (図左) と en (図右) の構造

幾何異性体、光学異性体、結合異性体を考慮した時、これらの 6 つの配位子を組み合わせ、ちょうど 3 種類だけ異性体が現れる八面体型六配位の錯体を形成し、その場合の 3 つの異性体を全て描け。いずれの配位子も同じものを複数用いてもよく、また全て用いる必要はない。以上の条件を満たす錯体として考える正解は 1 通りではないが、解答上は 1 通りだけ書けばよい。また、 $en, terpy$ は各々「 $\overset{\frown}{N} \quad \overset{\frown}{N}$ 」「 $\overset{\frown}{N} \quad \overset{\frown}{N} \quad \overset{\frown}{N}$ 」のように略記してよい。

$terpy$ の配置は 1 種類。残り 3 つの配座は X, Y, Z , 3 箇所に Cl, Br, I のどれを入れるかの 6 パターンあるが、右図のように、 $terpy$ の中心の N と Y を結ぶ線で 180° ひっくり返すと同じ錯体になるので、実際には Y にどれを入れるかだけの話になり、幾何異性として以下の 3 通りとなる。各々、結合異性、光学異性は存在しない。 SCN を用いると、 S 側で配位する場合と N 側で配位する場合が生じるので、それだけで異性体の数が 2 倍になり、異性体が奇数個にはならない。

