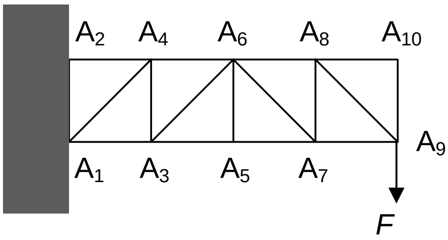
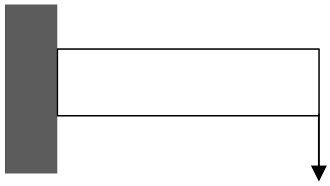
化学実験法講義 II 試験　　　　　　　　学生証番号 ＿＿＿＿＿＿＿

2011.1.27.　　　　　　　　　　氏名　　宇羽野　宗良

問題２． 以下の文章を読み、問に答えよ。



右図のように細い棒を使って骨組み構造（トラス構造）を組み立て、先端の A_9 点に F の荷重をかけた（各三角形は直角二等辺三角形）。実際の構造体では、A_1A_3 など下部の圧縮される部材には特に【 イ 】への対応が求められる。【 イ 】が起きる力の大きさは棒の長さの【 い 】乗に比例し、また棒の両端の支持の方法によっても大きく変化して、A_1、A_3 などの接合部を強固なものにするとおよそ【 ろ 】倍までの力に耐えるようになる。



これと同様に断面が一定形状の長さ L の均質な板の一端を壁にしっかり固定して、右図のように他端に力を加えた時、板は引っ張り・圧縮の力を受けて曲がる。板がたわむ角度、最大引っ張り応力は、それぞれ板の断面の形状で決まる【 ロ 】、【 ハ 】に反比例する。

問２-１．文中【イ】～【ハ】に適切な語句、【い】【ろ】に適切な数字を答えよ。

【イ】座屈、【ロ】断面(２次)モーメント、【ハ】断面係数

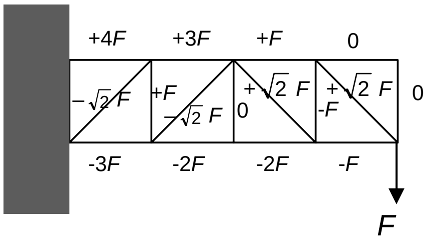
【い】–2、【ろ】4

【い】【ろ】は座屈に関するオイラーの式に取材しました。座屈の条件は境界条件により大きく変化します。トラスの場合両端は回転を許されているので $F_C = \pi^2EI/L^2$ となりますが、両端をしっかり固定して回転しないようにする（こうした構造体はトラスではなくラーメン Rahmen と呼ばれます）とおよそ４倍の荷重まで座屈に耐えるようになります。【い】で２と答えた人は減点。

問２-２．図のトラス構造で棒 A_4A_6、A_3A_5、A_1A_4、A_6A_7、に働く力はいくらか（圧縮はマイナス）。またトラスを安定に支える上ではずしても差し支えない棒をすべて挙げよ。

A_4A_6 : $+3F$、A_3A_5 : $-2F$、A_1A_4 : $-\sqrt{2}\,F$、A_6A_7 : $+\sqrt{2}\,F$

はずして差し支えないのは A_8A_{10}、A_9A_{10}



力の合成・分解あるいは力のモーメントの釣り合いに注目してそれぞれの棒に働く力を計算すると右の図のようになります。この構造で注目すべきは中央の縦の棒 A_5A_6 でこれには力が働いていません。ではこの棒を取り除いてもよいかというと、微小なひずみがかかった時 A_5A_6 がなければ、トラスは節点 A_6 周りに回転し節点 A_5 で折れ曲がるでしょう。したがって「安定に支える」上では、A_5A_6 を取り除いてはいけません。設定を変えて A_9 に上向きに力を加えるようにすると、図中の力は符号を変えるわけですが、この場合は A_5A_6 を取り除いてもトラスは安定です。安定性を議論するには２次の項まで考慮しないといけないことに注意。

問２-３．断面が直径 d の丸い材木から、幅 b 厚み h の長方形の柱を切りだして

化学実験法講義 II 試験　　　　　　　学生証番号 ______________

2011.1.27.　　　　　　　　　　氏名　　宇羽野　宗良

上下図のように使う時、(a)たわみがもっとも小さくなる、(b)もっとも荷重に耐えられるようにするには、h/b をいくらにすればよいか？

(a) $\sqrt{3}$、(b) $\sqrt{2}$

問２-１にあったように、たわみは断面２次モーメントに、最大引っ張り応力は断面係数に反比例します。丸い材木から長方形の柱を切りだすわけだから、これは $b^2 + h^2 = d^2$ の拘束条件の下、(a)では $I = (1/12)bh^3$ を、(b)では $Z = (1/6)bh^2$ を最大にする問題です。

高校時代やったであろうように $h^2 = d^2 - b^2$ として I、Z の最大最小を求めてもよいのですが、出題側としては、化学の授業ですからここは Lagrange の未定乗数法で解いて欲しいところでした。仮に $X = bh^3 - z(b^2 + h^2 - d^2)$ とすれば、$\partial X/\partial b = h^3 - 2zb = 0$、$\partial X/\partial h = 3bh^2 - 2zh = 0$ から $h^2/b^2 = 3$。同様に $X = bh^2 - z(b^2 + h^2 - d^2)$ とすれば $h^2/b^2 = 2$ を得ます。（この Lagrange の未定乗数法の「新たに次元を加えて解を得る」、新たにものを作り出して目標に達する感じが、いかにも化学の方法ですよね！）

問２-４．直径 d の針金を上下図のように壁に取り付けたら、自重に耐えられずに長さ L で折れ曲がってしまった。同じ材質で２倍の直径の針金だとどの程度の長さまで大丈夫か？

$\sqrt{2}\,L$

自重によって及ぼされる力のモーメント M は針金の重さ（$\propto d^2L$）と針金の長さの積に比例するので $M \propto d^2L^2$。一方丸棒の断面係数は $Z = (\pi/32)d^3$。針金の引っ張り強さを σ_B とすると自重に耐えられる限界は $\sigma_B = M_{lim}/Z \propto L^2/d$。同じ材質なら σ_B は変わらないから、自重に耐えられる長さは直径の平方根に比例することになります。（この問題、意外に出来が悪かったです。）

問題３．最小２乗法について次の文章を読み問に答えよ。

x を変化させて y を測定し N 個のデータの組$\{(x_i, y_i)\}$を得た（それぞれの測定値 y_i の分散σ_y^2は等しいとする）。このデータを $y = ax + b$ という線形の式に最小２乗法で当てはめた時、a, b の推定値 $a°$, $b°$は、$S_{xx} = \sum_i x_i^2$、$S_x = \sum_i x_i$、$S_{yy} = \sum_i y_i^2$、$S_y = \sum_i y_i$、$S_{xy} = \sum_i x_i y_i$ とすると、それぞれ $a° =$【 イ 】、$b° =$【 ロ 】で与えられる。また推定した $a°$、$b°$ の分散σ_a^2、σ_b^2はσ_y^2を用いて$\sigma_a^2 =$【 ハ 】、$\sigma_b^2 =$【 ニ 】、で与えられる。

問３-１．【イ】～【ニ】に当てはまる式を記せ。

【イ】$(NS_{xy} - S_xS_y)/(NS_{xx} - S_x^2)$、【ロ】$(S_{xx}S_y - S_{xy}S_x)/(NS_{xx} - S_x^2)$

【ハ】$N\sigma_y^2/(NS_{xx} - S_x^2)$、【ニ】$S_{xx}\sigma_y^2/(NS_{xx} - S_x^2)$

【ロ】は$(S_y - a°S_x)/N$でも可。配布プリントにあった式をそのまま写していただいて結構。導出しようと苦戦して玉砕した人がいるので、念のためパラメータの推定範囲の分散の導出を少

し丁寧に紹介しておきます：

$$a = \left(NS_{xy} - S_x S_y\right) / \left(NS_{xx} - S_x^2\right) = \sum \left(\frac{Nx_i - S_x}{NS_{xx} - S_x^2}\right) y_i$$

より、$r = p + q$（p、q は独立なランダム変数）であれば $\sigma_r^2 = \sigma_p^2 + \sigma_q^2$、$r = kp$（$k$ は定数あるいはただの変数）なら $\sigma_r^2 = k^2\sigma_p^2$ という関係式を思い出して、

$$\sigma_a^2 = \sum \left(\frac{Nx_i - S_x}{NS_{xx} - S_x^2}\right)^2 \sigma_y^2 = \frac{\sigma_y^2}{\left(NS_{xx} - S_x^2\right)^2} \sum (Nx_i - S_x)^2$$

ここで

$$\sum (Nx_i - S_x)^2 = N^2 \sum x_i^2 - 2N \sum x_i S_x + \sum S_x^2 = N^2 S_{xx} - 2NS_x^2 + NS_x^2 = N\left(NS_{xx} - S_x^2\right)$$

なので $\sigma_a^2 = \dfrac{N}{NS_{xx} - S_x^2} \sigma_y^2$

同様に $b = \left(S_{xx} S_y - S_{xy} S_x\right) / \left(NS_{xx} - S_x^2\right) = \sum \left(\dfrac{S_{xx} - S_x x_i}{NS_{xx} - S_x^2}\right) y_i$

より、$\sigma_b^2 = \sum \left(\dfrac{S_{xx} - S_x x_i}{NS_{xx} - S_x^2}\right)^2 \sigma_y^2 = \dfrac{\sigma_y^2}{\left(NS_{xx} - S_x^2\right)^2} \sum (S_{xx} - S_x x_i)^2$

$$\sum (S_{xx} - S_x x_i)^2 = \sum S_{xx}^2 - 2S_{xx} S_x \sum x_i + S_x^2 \sum x_i^2 = NS_{xx}^2 - 2S_{xx} S_x^2 + S_x^2 S_{xx} = S_{xx}\left(NS_{xx} - S_x^2\right)$$

なので $\sigma_b^2 = \dfrac{S_{xx}}{NS_{xx} - S_x^2} \sigma_y^2$

（この計算で巧妙に分母の $NS_{xx} - S_x^2$ の次数が分子と消しあうのは、そもそもの正規方程式の構造に由来しています。一般的に書いた時パラメータの共分散行列が $({}^tXX)^{-1}\sigma^2$ のように表現できるという、配布プリントの記述を参考にしてください。）

問３-２．反応速度定数の温度依存性が、アレニウスの式 $k = A\exp(-E_a/RT) = A\exp(-B/T)$ で精度よく表現できるものとする。ある１次反応について温度を変えて速度定数を測定し表のような結果を得た。速度定数の相対誤差は、標準偏差にして 5%とする。

T / K	$1000k$ / s^{-1}	ln (k/s^{-1})
300.0	2.54	-5.976
310.0	4.38	-5.431
320.0	7.52	-4.890
330.0	12.9	-4.351

(a)最小２乗法を用いてこの反応についてのアレニウスの式のパラメータ A、B と、それぞれのパラメータの推定範囲の標準偏差を求めよ。参考までに $x = 1000$ K/T、$y = \ln$ (k/s^{-1})とした時の S_x 等を左表に与えておく。

Sx	12.714	Sy	-20.648
Sxx	40.465	Sxy	-65.905
N	4	Syy	108.0516

$A = \exp(11.8 \pm 0.7)$ s^{-1} = $1.4\begin{pmatrix}+1.5\\-0.7\end{pmatrix} \times 10^5$ s^{-1}　　　$B = (5360 \pm 220)$ K

次の答えも可

化学実験法講義 II 試験　　　　　　学生証番号 ______________

2011.1.27.　　　　　　　　　氏名　　宇羽野　宗良

$$A = \exp(11.2 \pm 0.7)\ \mathrm{s^{-1}} = 0.7 \begin{pmatrix} +0.7 \\ -0.4 \end{pmatrix} \times 10^5\ \mathrm{s^{-1}} \qquad B = (5140 \pm 220)\ \mathrm{K}$$

この問題のポイントは一定の相対誤差を含むデータに最小２乗法を適用するというところです。相対誤差が一定と考えられる場合、残差２乗和 S は $\Sigma(y_i - f(x_i))^2/\sigma_i^2 = \Sigma(y_i/f(x_i) - 1)^2/\sigma^2$ とおけます（ここでの設定では $\sigma = 0.05$）。$\Sigma(y_i/f(x_i) - 1)^2$ は $y_i/f(x_i) - 1$ が十分小さければ $\Sigma(\ln(y_i/f(x_i)))^2 = \Sigma(\ln y_i - \ln f(x_i))^2$ で近似できます。今回の場合 $\ln k$ を $\ln(A \exp(-B/T)) = \ln A - B/T$ という関数に、個々の $\ln k$ のデータの分散を等しく 0.05^2 で取り扱って最小２乗法にかければよいわけです。後は問題文にあるように $x = 1000\ \mathrm{K}/T$、$y = \ln(k/\mathrm{s^{-1}})$ とおけば、通常よく出会う、等分散のデータ点を $y = ax + b$ に当てはめる問題ということになります。（この点を指摘してほしかったのですが、余りに自明と思われたのか、誰も言及していなかったのはちょっと残念）

Sx	12.7144	Sy	-20.648
Sxx	40.4653	Sxy	-65.905
N	4	Syy	108.0516

表に与えられた S_x、S_y 等を問３-１の【イ】～【ニ】式に代入して計算してもらうと、上記下段の数値が得られます。実はここに罠が仕掛けてあるのです！もう１ケタだけ S_x と S_{xx} の数値を増やして右の表を使って計算します。すると B については 5330 K、$\ln A/\mathrm{s^{-1}}$ として 11.8 という値が得られます。上記上段の数値は、表計算ソフトでもっと有効数字を多く取って計算した結果になっています。まず実際にやることはないでしょうが、最小２乗法の計算を手計算で行う時、中間結果の有効ケタを十分取らないと、結果に大きな影響が出る場合があるので注意が必要です。（これは正規方程式がいわゆる悪条件の ill-conditioned 方程式であることを反映しています。数値解析に興味のある人は調べてみるといいでしょう。）なお今回この罠にかかる以前に討ち死にする人が多く、参考の数値をそのまま使った答えでも可にしています。

なお単位の扱いがなおざりな人が目立ちました（というか全員そうだった）。A も B もそれぞれ $\mathrm{s^{-1}}$、K という単位を持つ物理量です。少なくとも最終結果を示す時は単位を忘れないようにしましょう。

(b)(a)で得たアレニウスの式を用いて、315 K と 350 K の速度定数を求めた時、推定誤差の標準偏差はそれぞれどれぐらいになるだろうか？

315 K では 2.5%、$(5.84 \pm 0.15) \times 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$

350 K では 7.5%、$(32.1 \pm 2.5) \times 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$

求める標準偏差は、$x = 1/T - 1/T_0$、$y = \ln k/\mathrm{s^{-1}}$ として、$T_0 = 315\mathrm{K}$ と 350 K、それぞれの場合について $y = y_0 - Bx$ という式にデータを最小２乗法で当てはめた時の y_0 の標準偏差に相当します。

$T_0 = 315$ K の場合は測定温度範囲の中央付近で $x = 1/T - 1/T_0$ の和 S_x はほぼゼロ。問３-１の【ニ】を参照すると（B の分散 $\sigma_B{}^2$ は T_0 によらないことに注意）、y_0 の分散は $\sigma^2/N = 0.05^2/4$、k の相対誤差は標準偏差にして 2.5%ということになります。個々のデータの相対誤差の標準偏差 5%より小さくなるわけですが、これは「100 回測ると精度が 10 倍」ということに他なりません。また $S_x = 0$ であれば配布プリントにあったように B と y_0 の共分散がゼロになり、統計的に独立な量と扱えます。$r = pt + q$（t は変数。p、q は独立なランダム変数）であれば $\sigma_r{}^2 = t^2\sigma_p{}^2 + \sigma_q{}^2$ となることに注意すると、350 K における y_0 の分散は $\sigma_B{}^2\,(1/350 - 1/315)^2 + \sigma_y{}^2(315\ \mathrm{K})$ で与えられます。これは $x = 1/T - 1/(350\ \mathrm{K})$ とおいて最小２乗法で評価した y_0 の分散と一致します。

化学実験法講義 II 試験　　　　　　学生証番号 ______________

2011.1.27.　　　　　　　氏名　　宇羽野　宗良

問４．用意されているスパゲッティ１本の重さを３０回測る実験を学生グループが行った。実験に用いたスパゲッティには、製造日の違うものが２種類あり、それぞれの学生グループはそのどちらかを選んで実験した。

学生グループが測った結果を表計算ソフト EXCEL 付属の分析ツール「分散分析：一元配置」を用いて行った分散分析が下表である。

分散分析: 一元配置

概要

グループ	標本数	合計	平均	分散
18&20	30	22.81	0.760	0.000286
22&24	30	22.74	0.758	0.000196
29&31	30	22.84	0.761	0.000164
39&41	30	22.75	0.758	0.000166
42&44	30	22.67	0.756	0.000246
45&47	30	22.49	0.750	0.000390
46&48	30	22.56	0.752	0.000175
53&56	30	22.61	0.754	0.000224

分散分析表

変動要因	変動	自由度	分散	観測された分散比	P-値	F 境界値
グループ間	0.003546	7	0.000507	2.194825	0.035548	2.049195
グループ内	0.05355	232	0.000231			
合計	0.057096	239				

問４-１.「概要」にはそれぞれのグループの標本平均・分散が与えられている。この標本分散の値は互いに等しいものと考えてよい（＝製造日が違っても分散は等しい）。分散分析表の「分散」の項の「グループ内」は、各グループの分散の平均を与えており、これを母集団の分散であると近似したとしよう。大まかに言って、グループ間でスパゲッティの重さの平均に差異があると考えられるかどうか（有意水準 5%）？

個々のグループの出した平均値の標準偏差は 0.0028 程度（分散は 0.000231/30）と見なせる。軽めの値をだしている３グループと高めの３グループの間には 0.008 程度と、標準偏差の２倍以上の差があり、精密な結果を出すには明確なモデルに基づいた解析が必要だが、何らかの差異がある可能性が高い。

ここではざっくりした観察を述べてほしかったのです。分散分析表の中の分散比や P-値などは置いておいて、出ている各グループの平均・分散の値から、どんなことが言えそうかを述べてくれればそれでＯＫです。ここに挙げた観察はその一例で、何らかの明白な根拠があれば、例えば「全体の平均 0.756 からみて、グループ平均のすべてのデータが±2σの範囲に入っているから差がないんじゃないか」「グループ平均の最大と最小の差は 0.011 と 3σ以上もあるので何らかの差がある」といったものでもいいことにしています。

なおここでは「グループ間で標本分散の値は等しい」ということを天下り式に仮定していますが、これも検討の余地があります。今回の場合 $F(29, 29; 0.025)$は 2.10 なので、有意水準 5%で 2 倍ぐらいまでのちがいは差があるとは見なせません。数値を眺めてみるとおおむねこの条件は満たされていますが、45&47 のグループの分散には他のグループの 2 倍以上になっているケースがあります。これをどう見るかですが、45&47 のグループの分散と最小の分散を出している

化学実験法講義 II 試験　　　　　　　学生証番号 ＿＿＿＿＿＿

2011.1.27.　　　　　　　　　氏名　　宇羽野　宗良

29&31 の分散の比は 2.38 で、分散の比が 2.38 以上になる確率は F 分布から 0.0114 と出てきます。ところで比較対象が 7 グループあるわけですから、このようなまれな事象が 1 回でも起きる確率は $1 - (1 - 0.0114)^7 = 0.077$、8%近くあります。5%の有意水準なら「等分散であるという仮説は棄却されない」ことになります。今回の場合は比較的簡単に「等分散である」ということが妥当である（不当ではない）ことが分かりますが、現実には厄介なケースがあり、しばしばエイヤッとやってしまうことも多いようです・・・

問４-２．全残差２乗和 S_T が

$S_T = \sum\sum(x_{ij} - \overline{x_{\bullet\bullet}})^2 = N\sum(\overline{x_{i\bullet}} - \overline{x_{\bullet\bullet}})^2 + \sum\sum(x_{ij} - \overline{x_{i\bullet}})^2 = S_A + S_e$ のように分解できることを示せ（N = 30。表の「変動」の項にこの S_A、S_e が与えられている）。

$$\sum\sum(x_{ij} - \overline{x_{\bullet\bullet}})^2 = \sum_i\sum_j(x_{ij} - \overline{x_{i\bullet}} + \overline{x_{i\bullet}} - \overline{x_{\bullet\bullet}})^2$$

$$= \sum_i\sum_j(\overline{x_{i\bullet}} - \overline{x_{\bullet\bullet}})^2 + 2\sum_i\sum_j(x_{ij} - \overline{x_{i\bullet}})(\overline{x_{i\bullet}} - \overline{x_{\bullet\bullet}}) + \sum\sum(x_{ij} - \overline{x_{i\bullet}})^2$$

ここで $\sum_j(x_{ij} - \overline{x_{i\bullet}})(\overline{x_{i\bullet}} - \overline{x_{\bullet\bullet}}) = N(\overline{x_{i\bullet}} - \overline{x_{i\bullet}})(\overline{x_{i\bullet}} - \overline{x_{\bullet\bullet}}) = 0$ より第 2 項はゼロなので

$$\sum\sum(x_{ij} - \overline{x_{\bullet\bullet}})^2 = N\sum_i(\overline{x_{i\bullet}} - \overline{x_{\bullet\bullet}})^2 + \sum\sum(x_{ij} - \overline{x_{i\bullet}})^2 = S_A + S_e$$

下付きの i、j の意味するところをよく納得してもらえればよいのです。問題はむしろこの期待値を計算するところにあって、配布プリントにもあったように $x_{ij} = (\mu + \alpha_i) + e_{ij}$ とすると（e_{ij} は平均 0 標準偏差 σ のランダム変数。$\Sigma\alpha_i = 0$）、$\langle S_A\rangle = (a-1)(\sigma^2 + N\sigma_A^2)$、$\langle S_e\rangle = a(N-1)\sigma^2$ となります（ここでは $a = 8$、$N = 30$。$\langle\Sigma\alpha_i^2\rangle = (a-1)\,\sigma_A^2$）。ですから「グループ間分散」$S_A/(a-1)$ は、一般に（＝グループごとの平均値の期待値が違っておれば）「グループ内分散」$S_e/(a(N-1))$ より大きくなることが期待されます。

問４-３．学生グループの測定技量に差がないものとすると、この分散分析の結果から、どのようなことが言えるか。

P-値が 0.0355 と 5%以下なので、有意水準 5%でグループ間の差異がないとは言えない。

観測された分散比 2.1948 は F 境界値 2.049195 を上回っており、有意水準 5%でグループ間の差異がないとは言えない。

ここでは見出された分散比 2.1948 が、「もしグループ間で平均値に差異がないとしたら」（帰無仮説 H_0）どの程度の確率で起きるのかを F 分布で評価し、H_0 が有意水準 5%で主張できない場合はそれを棄却するという判断を行うことになります。ここで注意しておきたいのは、ここでは分散比 V_A/V_e（$= a(N-1)S_A/(a-1)S_e$）が、境界値より大きいかどうかだけで判断する（片側検定）のが妥当だということです。これは問４-２で注意したように「もしグループ間で平均値に差異があるとしたら」（対立仮説 H_1）V_A/V_e が 1 より大きいはずであることによっています。

あらかじめその性質がわかっていない２つの一連のデータの分散を比較する時の F 検定では 5%の棄却粋を分散比が 1 より大きい場合と小さい場合２つに振り分け、おのおの 2.5%の棄却粋を設定します（両側検定）。この点、誤解がないように願います。ただし講義では変に焦って触れずに済ましてしまったので、両側検定の立場で回答していただいた方も減点していません。