化学実験法 II 試験　　　　　　学生番号 ＿＿＿＿＿＿

2014.7.31.　　　　　　　　　　　氏名 ＿＿＿＿＿＿＿

問題１．以下の文章を読み問いに答えよ。

N 君が「粉体工学痛論」という本を読んでいると、長さ L の粉体層に、粘度 η の流体を圧力差 ΔP をかけて流す時の流速 u から、粉体の単位体積あたりの表面積 S_v を求める公式として次の式が載っていた（ε は空隙率）：

$$S_v = 14\sqrt{\frac{\Delta P}{\eta u L}\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}}$$

これが Kozeny-Carman の式とされているのだが、コピペの教師 Y がプリントに書いていた式と係数が違っている。不審に思った N 君が大先輩の Q 先生に尋ねたところ、Q 先生は「Y 君は若いからね。ぼくらは記号の書体なんて気にしなかったし、CGS 単位系で圧力差だけは mmH_2O。それにどうせ有効数字 2 ケタ程度の話だから」と仰った。Q 先生の話を手掛かりに、N 君は次のように考えた：

　この公式中の S_v や L などは物理量ではなく数値なのだろう。もしすべてが CGS 単位系で統一されておれば、余分な係数は出てこないはずだ。Q 先生の話を信じれば圧力が mmH_2O とのことだが、これは高さ 1 mm の水柱のおよぼす圧力だから、CGS 単位系に直せば、重力加速度 9.8 m s^{-2} で水の密度を 1.00 g cm^{-3} として、

1 mmH_2O = $\boxed{\text{イ}}$ dyn/cm^2

だから CGS 単位で表した圧力差 ΔP_{CGS} dyn cm^{-2} を使うと *、上の公式中の ΔP を次のように置き換えればよい

ΔP = $\boxed{\text{ロ}}$ ΔP_{CGS}

しかしこれではコピペの Y の書いていた式と合わない。Q 先生は $\boxed{\text{ハ}}$ を mmH_2O と思い違いしておられたのだろう。そう考えればつじつまが合う。

(1) 文中の $\boxed{}$ イ～ハに当てはまる適切な数字・数式あるいは単位記号を記せ。

(2) 空隙率が 0.58 の炭酸カルシウムの粉末を断面積 0.80 cm^2 のガラス管に高さ 12 cm になるように詰め空気を流した。水を入れた U 字管で、粉末層にかかる気圧差を測定したところ 8.0 cmH_2O で、空気は毎分 24 cm^3 の速度で流れた。この炭酸カルシウムの粉末が直径 d の球形粒子からなるとすると d は何μm だろう？また単位質量あたりの表面積を評価せよ。この温度での空気の粘度を 0.019 mPa s、炭酸カルシウムの結晶の密度を 2.7 g cm^{-3} とする（1 P（ポアズ） = 0.1 Pa s、$d = 6/S_v$ で評価されることに注意せよ）。

* CGS 系の圧力の単位として barye(バリ)、単位記号 b（ba、Ba とも。1 b = 1 dyn cm^{-2}）があるが bar と紛らわしくあまり使用されない。

化学実験法 II 試験　　　　　　　学生番号 ______________

2014.7.31.　　　　　　　　　　　氏名 ________________

問題２．N 神社の御手洗の水の硬度（ここではカルシウムとマグネシウムの合量の濃度で表示）x μmol/L を、K 大学の優秀な３回生が毎年キレート滴定で測っている。2010 年度は 14 件が、2014 年度は 19 件の測定値が得られ（外れ値 outlier は省いてある）、2010 年の x の標本平均は 276 で標本標準偏差 18、2014 年の標本平均は 246 で標本標準偏差 23 であったという。このデータを解析した U 君の次の文章を読み、問いに答えよ。

まず 14 年度と 10 年度で測定値のばらつき、分散が同じと見なせるかどうかを検討しよう。14 年度と 10 年度の標本分散の比は$(23/18)^2 = 1.63$ である。一見 14 年度の学生の測定の精度が低そうに見える。しかし統計的な検定の立場に立つとそうでもない。もし分散が等しいとすれば、これは自由度$(\phi_1, \phi_2) = (\boxed{\text{イ}}, \boxed{\text{ロ}})$の F 分布に従うはずで、$F(\boxed{\text{イ}}, \boxed{\text{ロ}}; 0.025) = 3.0$ なので、有意水準 5%で両者の分散は同じと見なしていいだろう *。

以下では 10 年度と 14 年度の測定値の分散が等しくσ^2 であるとする。10 年度と 14 年度の標本分散を用いて、σ^2 は $s^2 = (13\times18^2 + 18\times23^2)/31$ で推定できる。10 年度の標本平均の分散は$\boxed{\text{ハ}}\sigma^2$、14 年度の標本平均の分散は$\boxed{\text{ニ}}\sigma^2$ である。さて 10 年度と 14 年度の測定値の平均が等しいものとすれば、10 年度と 14 年度の標本平均の差の２乗を$\boxed{\text{ホ}}\sigma^2$ で割ったものは、平均 0 分散 1 の標準正規分布に従う。一方$\boxed{\text{ヘ}}s^2/\sigma^2$ は自由度$\boxed{\text{ト}}$のχ^2 分布に従うと考えられる。つまり標本平均の差の２乗$(246 - 276)^2$ を$\boxed{\text{チ}}s^2$ で割ったものは、自由度が$(\phi_1, \phi_2) = (\boxed{\text{リ}}, \boxed{\text{ヌ}})$の F 分布に従う。$F(\boxed{\text{リ}}, \boxed{\text{ヌ}}; 0.05) = 4.2$ なので、有意水準 5%で標本平均が等しいと{A: 見なせない、見なせる}。つまり 10 年度と 14 年度で、採水した N 神社の水の硬度に変化があったと{B: 考えられない、考えられる}。

(1) 文中の $\boxed{}$ イ～ヌに当てはまる適切な数値・数式を記し、{A}、{B}については適切な語を選べ。

(2) U 君は F 分布を用いて 10 年度と 14 年度の測定値の平均値が同じかどうかを検定したが、t 分布を用いることもできる。測定値の平均が等しいとすれば、標本平均の差 246 – 276 を $\sqrt{\boxed{\text{ホ}}}\ s$ で割ったものは自由度 $\boxed{\text{ヌ}}$ の t 分布に従うことを説明せよ。

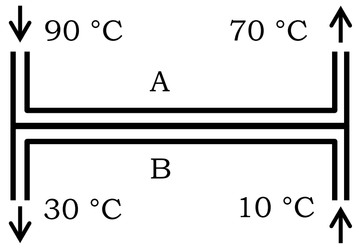
* $x = F(\phi_1, \phi_2; p)$ は F 分布に従うランダム変数が x 以上の値を取る確率が p であることを示す。ϕ_1 は分子のϕ_2 は分母の自由度に対応する。

化学実験法 II 試験　　　　　　　　　学生番号 ＿＿＿＿＿＿＿＿

2014.7.31.　　　　　　　　　　　　　氏名 ＿＿＿＿＿＿＿＿＿

問題３．U 君は試験に次の問題が出ると聞いて自宅で試しに解いてみた。U 君と妹の P ちゃんについての文章を読み、問いに答えよ。

図のように２本の薄い銅製のチューブ A と B を接触させて置き、それぞれに 90 °C と 10 °C の水を反対方向に同じ流量流し熱交換を行わせる。流量が 1 L/min の時、A の出口の水温は 70 °C に、B の水温は 30 °C になったとする。



① 流量を半分の 0.5 L/min にしたら、AとBの出口の水温はそれぞれ何°C になるだろうか？またさらに流量を減らし 0.2 L/min にしたらどうだろう？

② Bの流れの向きを逆転させ、Aと並行に水を流すようにしたとしよう。流量が 0.5 L/min の時、AとBの出口の水温はそれぞれ何°C になるだろうか？また流量を 0.2 L/min にしたらどうか？

U 君がこの問題を居間のテーブルにおいていたら、高校入試の補習から帰って来た妹の P ちゃんがやってきて解きはじめた。

P : 出口と入口で A が x °C 下がると、B も同じだけ上がるわよね。だから A と B が接触している間、A と B の間の温度差は一定で 90 – (10 + x) = 80 – x。A の温度が下がる度合い x は、A と B の接触時間と、A と B の温度差に比例するにちがいないわ。接触している長さを 1 として流れの速さを v とすれば、k を定数として

$$x = \frac{k}{v}(80 - x) \quad \text{つまり} \quad x = \frac{80\,k}{v + k}$$

になるわけよね、お兄ちゃん。v が 1 で x が 20 だから k は 1/3 かしら？

U:さすがはわが妹。ややこしい話を持ち出してきては、結局アンチョコを写すしかない能のない Y やどこぞの理学部の小賢しい学生とは大違いだ。A と B を並行に流す場合には、温度差は距離 y とともに変化する。この場合温度差は $\boxed{\text{イ}}$ で表され、微小な距離 dy を考えると接触時間は dy/v だから、dy 進んだ時の x の変化 dx については次式が成立する：

$$dx = \frac{k\,dy}{v}\boxed{\text{イ}} \quad \text{つまり} \quad \frac{dx}{dy} = \frac{k}{v}\boxed{\text{イ}}$$

だから出口における x の値は

$x = 40[1 - \exp(-2k/v)]$ ⋯ (a)

P : お兄ちゃん。分子分母は d で約分できるよ・・・・・・

(１) P ちゃんの答えも参考に、流量が 0.5 L/min、0.2 L/min の時のAとBの出口の水温を求めよ。

(２) $\boxed{\text{イ}}$ に当てはまる式を入れ、(a)式が得られることを示せ。また A と B に並行に水を流した時、流量が 0.5 L/min、0.2 L/min の時のAとBの出口の水温を求めよ。