

- 米沢 博：土木学会誌 V.37N.5 (昭27)
 成岡 昌夫：土木学会誌 V.38N.7 (昭28)
 (3) Kurata, M.: Proc. of the First Japan
 National Congress for Appl.
 Mech. (1951)

- (4) (3)を参照
 (5) 妹沢 克惟：振動学上巻 P.138

ガラス生成反應に於ける数理統計的 考察 (第2報)

矢 田 部 俊 一

1. 粒子の度数分布

第1報に説明した実験に依り得られた粒子の
 度数分布を示す (窯業協会誌1950年6月)

a : 粒子の直径×50cm

f : aなる直径を有する粒子の数

SiO₂-Na₂O

(1) 400° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	6	23	51	157	170	163	142	88	66	12	878

(2) 400° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	4	22	82	212	188	180	122	80	54	11	7	967

(3) 400° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	8	30	106	201	188	162	118	65	50	11	7	946

(4) 600° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	7	20	62	166	169	160	137	101	55	13	6	896

(5) 600° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	12	16	47	174	198	168	152	84	63	13	7	934

(6) 600° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	8	40	84	180	178	170	120	68	36	5	6	965

(7) 800° C 6 hr

a	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	計
f	9	34	67	91	132	88	47	38	16	7	529

(8) 800° C 6 hr

a	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	計
f	9	34	67	91	132	88	47	38	16	7	529

(9) 400° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	8	19	53	143	162	172	138	89	58	16	13	875

(10) 400° C 6 hr, SiO-Na₂O

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	7	30	102	165	172	147	121	74	48	8	3	877

(11) 400° C 6 hr

a	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	16	48	125	127	171	138	99	75	21	9	829

(12) 600° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	3	24	66	147	164	166	121	71	37	20	5	824

(13) 600° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	11	31	95	118	132	135	97	56	26	14	3	718

(14) 600° C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	9	22	95	143	166	175	103	80	45	9	6	853

(15) 800°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	12	31	126	209	232	168	106	44	21	6	955

(16) 800°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	13	39	132	177	191	167	110	62	39	6	936

(17) 800°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	10	44	116	208	203	137	84	61	26	4	893

4 SiO₂ - Na₂O

(18) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	3	17	97	203	233	176	143	98	46	15	5	1036

(19) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	4	25	106	173	211	185	142	79	55	14	994

(20) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	8	23	102	186	194	214	157	96	60	15	5	1060

(21) 600°C 6 h

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	11	46	174	210	250	163	102	56	23	3	1038

(22) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	4	39	155	250	231	162	112	58	43	8	1062

(23) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	計
f	8	47	154	199	244	191	107	68	45	18	5	1086

(24) 800°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	19	43	169	229	261	178	102	61	41	8	1109

(25) 800°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	22	33	154	282	232	163	101	48	33	15	1083

SiO₂-Na₂O-CaO

(26) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	9	41	99	148	173	149	82	35	27	10	673

(27) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	12	40	90	143	128	80	48	21	13	2	577

(28) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	14	41	99	170	177	134	85	58	30	12	820

(29) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	計
f	26	55	164	203	183	93	41	22	5	792

(30) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	12	75	144	192	152	91	51	23	8	4	754

2 SiO₂-Na₂O-CaO

(31) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	5	22	89	179	205	175	76	54	28	7	840

(32) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	10	42	62	141	171	180	106	77	30	20	839

(33) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	6	27	98	200	217	159	94	38	11	6	856

(34) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	計
f	8	58	115	210	180	119	70	33	12	806

(35) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	3	39	127	218	187	97	53	20	10	3	757

(36) 800°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	計
f	12	60	216	350	217	125	54	21	1055

4 SiO₂-Na₂O-CaO

(37) 400°C 6 hr

a	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	33	99	179	203	130	89	36	11	4	784

(38) 400°C 6 hr

a	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	計
f	34	116	240	204	163	93	43	18	911

(39) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	計
f	4	30	104	249	226	170	106	51	27	3	970

(40) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	計
f	9	49	134	263	254	159	84	47	10	1009

(41) 800°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	計
f	27	123	241	317	240	98	34	1090

SiO₂-PbO

(42) 400°C 6 hr

a	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	計
f	40	103	191	185	134	62	30	9	754

(43) 400°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	計
f	8	39	114	213	143	82	50	12	661

(44) 600°C 6 hr

a	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	計
f	10	65	113	230	165	91	39	15	4	732

2. 粒子の直径の平均値、標準偏差、

Student t, $\frac{\Delta V}{V}$

〔但し第1報に既報の分は除く〕

実験番号	温度	ξ	σ	t	$\frac{\Delta V}{V}$
SiO ₂ -Na ₂ O					
(1)	400°C	1.170	0.189	0.386	0.170
(3)	"	1.138	0.192	0.503	0.287
(4)	600°C	1.175	0.190	0.630	0.148
(6)	"	1.141	0.189	0.540	0.215
(7)	800°C	1.015	0.188	1.210	0.442
2 SiO ₂ -Na ₂ O					
(9)	400°C	1.183	0.197	0.304	0.136
(14)	600°C	1.150	0.192	0.484	0.190
(15)	800°C	1.103	0.167	0.840	0.423
(16)	"	1.156	0.186	0.683	0.198
4 SiO ₂ -Na ₂ O					
(20)	400°C	1.164	0.171	0.462	0.210
(22)	600°C	1.108	0.175	0.772	0.307
(23)	"	1.121	0.190	0.640	0.250
(24)	800°C	1.101	0.181	0.786	0.289
SiO ₂ -Na ₂ O -CaO					
(27)	400°C	1.068	0.176	0.995	0.353
(29)	600°C	1.032	0.158	1.340	0.486
2 SiO ₂ - Na ₂ O-CaO					
(32)	400°C	1.148	0.162	0.513	0.283
(34)	600°C	1.068	0.167	1.040	0.393
(35)	"	1.062	0.151	1.160	0.411
(36)	800°C	1.033	0.139	1.510	0.488
4 SiO ₂ - Na ₂ O-CaO					
(37)	400°C	1.104	0.156	0.900	0.380
(38)	"	1.098	0.157	0.925	0.348
(40)	600°C	1.079	0.156	1.040	0.380
(41)	800°C	0.998	0.131	1.860	0.522
SiO ₂ -PbO					
(42)	400°C	1.082	0.152	1.050	0.366
(43)	"	1.044	0.142	1.400	0.438
(44)	600°C	1.038	0.149	1.300	0.455

以上示した Student t の値及び第1報に示した Student t の値より温度上昇と共に反応の進んでいる事が知れる。又温度上昇と共に体積の減少が明かに示される併し標準偏差は余り変化しない。

以上得た Student t の値を更に数理統計的に評価する為に Student 分布を吟味する。

3. Student 分布の評価

$$P(t) = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\sqrt{(n-1)\pi}\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}}$$

$$= C \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}}$$

$$\xi = \int_{-\infty}^{\infty} tP(t)dt = C \int_{-\infty}^{\infty} t \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}} dt$$

$$= C \left[\int_0^{\infty} + \int_{-\infty}^0 \right]$$

$$\int_{-\infty}^0 t \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}} dt = \int_8^0 (-t) \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}} (-dt)$$

$$= \int_0^8 t \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}} dt = - \int_0^{\infty} t \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}} dt$$

$$\therefore \int_{-\infty}^{\infty} tP(t) dt = 0$$

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} t^2 P(t) dt = 2 \int_0^{\infty} t^2 P(t) dt$$

$$= 2C \int_0^{\infty} t^2 \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}} dt$$

$$t = \sqrt{n-1} \tan\theta \text{ とおく}$$

$$= 2C \int_0^{\frac{\pi}{2}} (n-1) \tan^2\theta (\sec^2\theta)^{\frac{-2}{n}} \sqrt{n-1} \sec^2\theta d\theta$$

$$= 2C \int_0^{\frac{\pi}{2}} (n-1)^{\frac{3}{2}} \tan^2\theta \cos^n\theta \cos^{-2}\theta d\theta$$

$$= 2C(n-1)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2\theta \cos^{n-4}\theta d\theta$$

$$= 2C(n-1)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{2+1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n-4+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-2+2}{2}\right)}$$

$$= \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)(n-1)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{(n-1)\pi}\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \times \frac{\left(\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n-3}{2}\right)\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$$

$$= \frac{(n-1)\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}(n-3)} = \frac{n-1}{n-3}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{n-1}{n-3}} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \sigma = 1$$

故に $P(t)$ は $n \rightarrow \infty$ の時平均値 0, 標準偏差 1 なる正規分布に成る

$$P(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2}}$$

故に n が大きい時

$$P(|t| > \lambda) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

$$= 2 \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{t^2}{2}} dt - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\lambda} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \right]$$

$$= 2 \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\lambda} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \right]$$

$$P(|t| > \lambda) = \alpha$$

とし $\alpha = 0.05$ の時

$$0.05 = 2 \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\lambda} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \right]$$

$$\therefore \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\lambda} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = 0.475$$

Tableより $\lambda = 1.960$ を得る。

全様にして次の様な値を得る。

α	0.8	0.7	0.5	0.2	0.1	0.05
λ	0.253	0.385	0.675	1.281	1.645	1.960

故に上に得た α, λ の値より実験結果をより精しく吟味出来る。

800°C, 6 hr の反応に於ては α が 0.2 より小に成り平均値が未反応の値よりかなり偏っている事が知れる、即ち反応がかなり進んでいる事がわかる。400°C, 600°C の場合は反応が温度上昇と共に進んでいる事がわかるが 400°C の時は α が 0.7 と 0.5 の間、600°C の時は α が 0.5 程度の値と成り平均値が未反応の SiO_2 より顕著に偏っていると断言出来ない。

4. 結 言

第1報第2報に於て44の実験データを得粒子の直径の平均値標準偏差体積減少、Student t の値を求め化学反応に数理統計を応用する事の可能なる事を知る事が出来た。