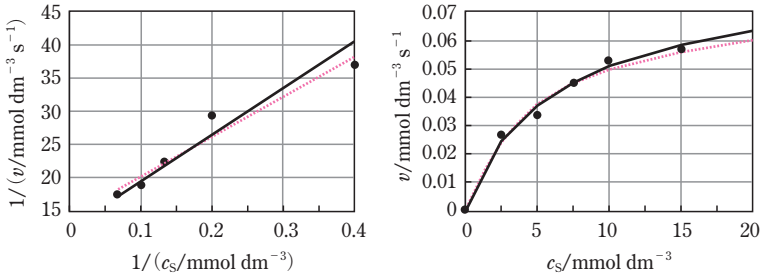
式(13.7)にしたがって，v を c に対してプロットし，重みをつけずに非線形回帰すると

$v/\mathrm{mmol\ dm^{-3}\ s^{-1}} = C \times (c/\mathrm{mmol\ dm^{-3}})/[D + (c/\mathrm{mmol\ dm^{-3}})]$

で，$C/\mathrm{s^{-1}} = (8.2 \pm 0.5) \times 10^{-2}$，$D/\mathrm{mmol\ dm^{-3}} = 6 \pm 1$ と得られる．これより，$V_{\max} = C = (8.2 \pm 0.5) \times 10^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$，$K_M = D = (6 \pm 1)\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}}$ となる．

右図で，線形解析したものは赤の破線で，非線形解析したものは黒の実線で示している．逆数プロットでは，c_S が小さい領域での誤差が，重みなしの線形解析に大きく影響する．また，結果の解釈に関しても，解析誤差の観点から，非線形解析の方が優れている．

※ちなみに，$1/v$ に対して，$\delta(1/v) = \sqrt{\left(\dfrac{\mathrm{d}(1/v)}{\mathrm{d}v}\right)^2 \delta v^2} = \delta v / v^2$ の誤差があるとし，重み付き線形解析をすると，例えば，$\delta v/\mathrm{mmol\ dm^{-3}\ s^{-1}} = 0.004$ とした場合，$A/\mathrm{s} = 70 \pm 8$，$B/\mathrm{dm^3\ mmol^{-1}\ s} = 12.4 \pm 0.7$ となり，$V_{\max} = (8.1 \pm 0.5) \times 10^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$，$K_M = (5.6 \pm 0.9)\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}}$ となる．この結果は非線形回帰結果とほぼ一致する．このように，逆数の線形回帰をする場合には，必ず重み付きで解析しなければならない．



第14章

14.9 式(14.13)と式(14.14)より $\xi = \dfrac{k_B T}{D} = \dfrac{(1.38065 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}) \times (293.15\ \mathrm{K})}{1.31 \times 10^{-10}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}} = 3.09 \times 10^{-11}\ \mathrm{kg\ s^{-1}}$

また，式(14.13)より，$r = \dfrac{\xi}{6\pi\eta} = \dfrac{3.09 \times 10^{-11}\ \mathrm{kg\ s^{-1}}}{6 \times 3.142 \times (1.002 \times 10^{-3}\ \mathrm{Pa\ s})} = 1.64 \times 10^{-9}\ \mathrm{m} = 1.64\ \mathrm{nm}$

※これは水和したタンパク質の r である．式(14.13)は長い棒状分子には適用できない．

14.10 式(14.47)に代入して，$D = \dfrac{RTu}{|z|F} = \dfrac{\left(8.31\ \dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}}\right) \times (298.15\ \mathrm{K}) \times \left(8.29 \times 10^{-8}\ \dfrac{\mathrm{m^2}}{\mathrm{V\ s}}\right)}{2 \times 96485\ \dfrac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}} = 1.06 \times 10^{-9}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}$

式(14.46)に代入して，

$$\lambda = |z|Fu = 2 \times \left(96485\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}\right) \times \left(8.29 \times 10^{-8}\ \frac{\mathrm{m^2}}{\mathrm{s\ V}}\right) = 0.01599\ \frac{\mathrm{C\ m^2}}{\mathrm{s\ V\ mol}} = 0.01599\ \frac{\mathrm{A\ m^2}}{\mathrm{V\ mol}} = 1.60 \times 10^{-2}\ \mathrm{m^2\ S\ mol^{-1}}$$

式(14.14)に式(14.47)を代入し，$\mathrm{J} = \mathrm{kg\ m^2\ s^{-2}} = \mathrm{C\ V}$ であることに留意すると，

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} = \frac{|z|F}{6\pi\eta u N_A} = \frac{2 \times 96485\ \dfrac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}}{6 \times 3.14 \times \left(1.002 \times 10^{-3}\ \dfrac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m\ s}}\right) \times \left(8.29 \times 10^{-8}\ \dfrac{\mathrm{m^2}}{\mathrm{s\ V}}\right) \times \left(6.23 \times 10^{23}\ \dfrac{1}{\mathrm{mol}}\right)}$$

$$= 2.0 \times 10^{-10}\ \mathrm{m} = 2.0\ \text{Å}$$

14.11 希薄溶液であることを考慮し，式(14.62)と式(14.63)に基づき，

$$c=\frac{\kappa}{\Lambda}\simeq\frac{\kappa}{\Lambda^{\infty}}=\frac{\kappa}{\lambda^{\infty}_{Ag^+}+\lambda^{\infty}_{Cl^-}}=\frac{1.26\times10^{-4}\ \mathrm{S\,m^{-1}}}{(6.192+7.634)\times10^{-3}\ \mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}}\times\left(10^{-3}\ \mathrm{m^3\,dm^{-3}}\right)=9.113\times10^{-6}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

14.12 式(14.62)と式(14.60)を用いて式変形し，対応する値を代入すると

$$\Lambda_{Ac}=\frac{\kappa_{Ac}}{c_{Ac}}=\frac{K_{cell}}{c_{Ac}R_{Ac}}=\frac{\kappa_{KCl}R_{KCl}}{c_{Ac}R_{Ac}}=\frac{\left(1.1639\ \mathrm{s\,m^{-1}}\right)\times(24.36\ \Omega)\times\left(10^{-2}\ \mathrm{m\,cm^{-1}}\right)}{\left(0.01\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}\right)\left(10^{-3}\ \mathrm{dm^3\,cm^{-3}}\right)\times(1982\ \Omega)}=14.30\ \mathrm{S\,cm^{-2}\,mol^{-1}}$$

また，式(14.69)に代入して

$$K_a=\frac{\Lambda_{Ac}{}^2\left(c/c^{\ominus}\right)}{\Lambda_{0,Ac}\left(\Lambda_{0,Ac}-\Lambda_{Ac}\right)}=\frac{\left(14.30\ \mathrm{S\,cm^{-2}\,mol^{-1}}\right)^2\times0.010}{\left(390.7\ \mathrm{S\,cm^{-2}\,mol^{-1}}\right)\times\left[(390.7-14.30)\ \mathrm{S\,cm^{-2}\,mol^{-1}}\right]}=1.39\times10^{-5}$$

14.13 ヘンリーの法則より $c_{CO_2}=kP_{CO_2}$．弱酸性であるから $c_{H^+}\simeq c_{HCO_3^-}$ と近似できる．また水溶液は十分希薄と考えられるので，その比伝導率は $\kappa=c_{H^+}\lambda^{\infty}_{H^+}+c_{HCO_3^-}\lambda^{\infty}_{HCO_3^-}$．これより $\kappa=c_{H^+}(\lambda^{\infty}_{H^+}+\lambda^{\infty}_{HCO_3^-})$ となる．これを K の定義に代入して，

$$K=\frac{c_{H^+}c_{HCO_3^-}/c^{\ominus}}{c_{CO_2}}=\frac{\left(c_{H^+}\right)^2/c^{\ominus}}{c_{CO_2}}=\frac{\left[\kappa/\left(\lambda^{\infty}_{H^+}+\lambda^{\infty}_{HCO_3^-}\right)\right]^2}{K_HP_{CO_2}c^{\ominus}}$$

$$=\frac{\left[\left(7.09\times10^{-4}\ \mathrm{S\,m^{-1}}\right)/\left[(349.82+44.5)\times10^{-4}\ \mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}\right]^2\times\left(10^{-6}\ \mathrm{m^6\,dm^{-6}}\right)\right.}{\left(0.029\ \mathrm{mol\,dm^{-3}\,atm^{-1}}\right)\times\left(20\ \mathrm{Torr/760\ Torr\ atm^{-1}}\right)\times\left(1\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}\right)}=4.2\times10^{-7}$$

14.14 式(14.47)より，

$$D_{K^+}=\frac{RT\lambda_{K^+}}{z^2F^2}=\frac{\left(8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\right)\times(298.15\ \mathrm{K})\times\left(73.52\times10^{-4}\ \mathrm{S^{-1}\,m^2\,mol^{-1}}\right)}{\left(96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}\right)^2}$$

$$=1.958\times10^{-9}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}=1.958\times10^{-5}\ \mathrm{cm^2\,s^{-1}}$$

$$D_{Cl^-}=\frac{RT\lambda_{Cl^-}}{z^2F^2}=\frac{\left(8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\right)\times(298.15\ \mathrm{K})\times\left(76.34\times10^{-4}\ \mathrm{S^{-1}\,m^2\,mol^{-1}}\right)}{\left(96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}\right)^2}$$

$$=2.033\times10^{-9}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}=2.033\times10^{-5}\ \mathrm{cm^2\,s^{-1}}$$

と得られる．これを題意の式に代入して

$$D_{KCl}=\frac{2D_{K^+}D_{Cl^-}}{D_{K^+}+D_{Cl^-}}=\frac{2\times1.958\times2.033}{1.958+2.033}\times10^{-5}\ \mathrm{cm^2\,s^{-1}}=1.995\times10^{-5}\ \mathrm{cm^2\,s^{-1}}$$

となり．実測値と一致する．

14.15 $a=\omega^2x=(2\pi\nu)^2x=\times4\pi^2\times[(60000\ \mathrm{min^{-1}})/(60\ \mathrm{s\,min^{-1}})]^2\times(0.065\ \mathrm{m})=2.56\times10^6\ \mathrm{m\,s^{-2}}$

$(2.56\times10^6\ \mathrm{m\,s^{-2}})\times(g/(9.81\ \mathrm{m\,s^{-2}}))=2.61\times10^5\ g$

14.16 式(14.79)に代入して

$$M=\frac{RTs}{D\phi}=\frac{RTs}{D(1-v\rho_s)}=\frac{\left(8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\right)\times(293.15\ \mathrm{K})\times\left(82.6\times10^{-13}\ \mathrm{s}\right)}{\left(1.52\times10^{-11}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}\right)\left[1-\left(0.61\ \mathrm{cm^3\,g^{-1}}\right)\times\left(1.00\ \mathrm{g\,cm^{-3}}\right)\right]}$$

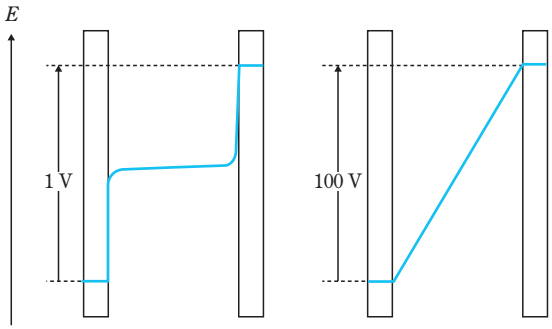
$$=3.40\times10^3\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}=3.40\times10^6\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$$

14.17 式(14.79)より，

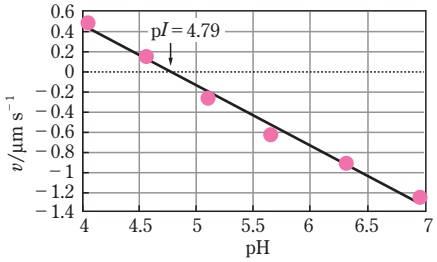
$$M_{DNA}=rM_{T1}=r\frac{RTs}{D\phi}=\frac{RTs}{D(1-v\rho_s)}=0.512\times\frac{\left(8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\right)\times(293.15\ \mathrm{K})\times\left(453\times10^{-13}\ \mathrm{s}\right)}{\left(6.03\times10^{-12}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}\right)\left[1-\left(0.639\ \mathrm{cm^3\,g^{-1}}\right)\times\left(1.00\ \mathrm{g\,cm^{-3}}\right)\right]}$$

$$=2.60\times10^4\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}$$

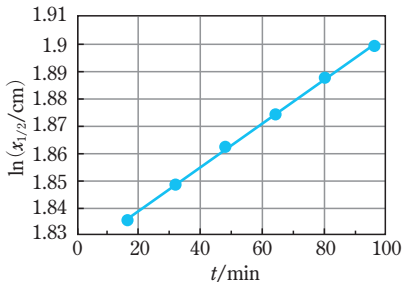
14.18 界面には必ず電気二重層ができる．電極 | 電解質界面には，1 nm 程度(電解質とその濃度に依存する)の厚さの電気二重層が形成され，①両端の電位差が 1 V 程度であれば，その電位差のほとんどはその電気二重層の形成に使われる(ただし，電流を流した場合には，溶液中にも多少電位勾配が生じる)．一方，②両端の電位差が 100 V 程度であれば，電気二重層が形成に使われる電位差は無視できるほど小さくなり，ほとんどが溶液内の電位勾配形成に使われる．



14.19 式(14.43)より，$q=0$ のとき $v=0$ となる．したがって，v を pH に対してプロットするとき，pH 軸切片より $\mathrm{p}I=4.8$ と求められる．



14.20 **問 1** $\ln(x_{1/2})$ を t に対してプロットすると，右のように直線になり，その傾き $\left(\dfrac{\mathrm{d}(\ln x_{1/2})}{\mathrm{d}t}\right)$ は $8.01\times10^{-4}\ \mathrm{min}^{-1}$ である．これより



$$s=\frac{\mathrm{d}(\ln x_{1/2})}{(2\pi v)^2\,\mathrm{d}t}=\frac{\left(8.01\times10^{-4}\ \mathrm{min}^{-1}\right)\times\left(60\ \mathrm{s\ min}^{-1}\right)}{\left(2\times3.14\times25000\ \mathrm{min}^{-1}\right)^2}$$

$$=1.95\times10^{-12}\ \mathrm{s}=19.5\ \mathrm{S}$$

問 2 式(14.13)と 14.7 節の注の式より $s\equiv\dfrac{m\phi}{\xi}=\dfrac{m(1-v\rho_{\mathrm{W}})}{6\pi\eta_{\mathrm{W}}r}$ と与えられる．また，$s_{20,\mathrm{W}}=\dfrac{m(1-v\rho_{20,\mathrm{W}})}{6\pi\eta_{20,\mathrm{W}}r}$ となる．したがって，

$$s_{20,\mathrm{W}}=s\frac{\eta_{\mathrm{W}}}{\eta_{20,\mathrm{W}}}\frac{(1-v\rho_{20,\mathrm{W}})}{(1-v\rho_{\mathrm{W}})}$$

問 3 $$s_{20,\mathrm{W}}=(19.5\ \mathrm{S})\times\frac{1.040\ \mathrm{mPa\ s}}{1.002\ \mathrm{mPa\ s}}\times\frac{\left[1-\left(0.556\ \mathrm{cm^3\ g^{-1}}\right)\times\left(0.9982\ \mathrm{g\ cm^{-3}}\right)\right]}{\left[1-\left(0.556\ \mathrm{cm^3\ g^{-1}}\right)\times\left(1.040\ \mathrm{g\ cm^{-3}}\right)\right]}=21.4\ \mathrm{S}$$

14.21 DEAE セファロースカラムは陰イオン交換体であるのでタンパク質の等電点より高い pH で利用する．つまり，酸性～中性のタンパク質の分離に適する．一方，CM セファロースカラムは陽イオン交換体であるので，タンパク質の等電点より低い pH で利用する．つまり，塩基性～中性のタンパク質の分離に適する．ま

た，静電相互作用は電解質濃度が低いほど強い．したがって，低濃度の電解質の溶離液でタンパク質を固定相に結合させ，溶離液の pH は一定として，電解質濃度を上昇させると静電相互作用が弱まり溶離する．この性質を用いてタンパク質を分離する．

なお，タンパク質でなく低分子イオンを分離する場合，pH を変化させる場合がある．たとえば，陰イオンクロマトグラフィー(アンモニウムイオンなどの陰イオン交換基を有する固定相を用いた分離法)では，高い pH で目的イオンを結合させた後，溶離液の pH を徐々に下げ溶出させる．このとき，塩基性物質から先に溶出され，後に酸性物質が溶出される．陽イオンクロマトグラフィー(スルホン酸，カルボン酸，リン酸などの陽イオン交換基を有する固定相を用いた分離法)では，低い pH でイオンを結合させた後，緩衝液の pH を徐々に上げて溶出させる．このとき，酸性物質から先に溶出される．