

第6問：ペルオキシ二硫酸イオンの化学反応速度論

ペルオキシ二硫酸イオンはもっとも強力な酸化剤として知られているが、これによる酸化反応は比較的ゆっくりと進行する。

ペルオキシ二硫酸イオンは、フッ化物イオンを除くすべてのハロゲン化物イオンをハロゲンへと酸化することができる。

反応式 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ に従うヨウ素の生成の反応初期速度 r_0 が、25 °C における反応試薬の初濃度 C_0 の関数として求められた。

| $c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ | $c_0(\text{I}^-) [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ | $r_0 [10^{-8} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ |
|---|--|--|
| 0.0001 | 0.010 | 1.1 |
| 0.0002 | 0.010 | 2.2 |
| 0.0002 | 0.005 | 1.1 |

6.1 ペルオキシ二硫酸イオンの構造（化学結合を線で書き表す）を書き、すべての原子の酸化数を決定せよ（各原子の上に記せ）。

6.2 上に示した反応の反応速度式を記せ。

6.3 上に示した反応の反応次数及び各成分についての次数を記せ。

6.4 この反応の反応速度定数が $0.011 [\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ であることを証明せよ。

上に示した反応の活性化エネルギーは $42 [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ である。

6.5 反応速度を 10 倍にするためには、反応温度を何度（°C）にすればよいか。

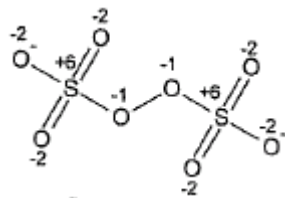
ヨウ素はチオ硫酸イオン（ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ）と反応して速やかにヨウ化物イオンへと変化する。

6.6 この反応の化学反応式を記せ。

6.7 溶液中にペルオキシ二硫酸イオンやヨウ化物イオンに対して過剰量のチオ硫酸イオンが存在すると仮定して、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ の反応速度式を記せ。

解答

6.1 解答は下図の通り



6.2 $r = k \cdot c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c(\text{I}^-)$

6.3 反応次数：2次

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ についての反応次数：1次

I^- についての反応次数：1次

6.4 解答は下式の通り。

$$k = \frac{r}{c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c(\text{I}^-)} = \frac{1.1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0.1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0.011 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

6.5 ある温度 T_1 , T_2 における速度定数をそれぞれ k_1 , k_2 としたとき、アレニウス式を使って速度定数と温度の関係は次のように書き表せる。

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT_1}, k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2}$$

ここで A は頻度因子と呼ばれる反応に固有の定数、 E_a は活性化エネルギーである（この反応においては $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることが示されている）。

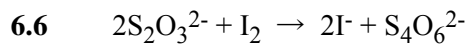
上の2つの式から k_1/k_2 は以下のように書き表すことができる。

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

ここで $k_1/k_2 = 1/10$ (k_2 は k_1 の10倍) であるとする、上の式の両辺の対数は

$$\ln \frac{1}{10} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{R}{E_a} \cdot \ln \frac{1}{10} + \frac{1}{T_1}$$

従って $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ であるから、 $T_2 = 345 \text{ K} = 72 \text{ }^\circ\text{C}$



6.7 ヨウ化物イオン (=I⁻) は反応式 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ に従って $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ により酸化されて消費される (減少していく) が、この反応により生成したヨウ素 (=I₂) は瞬時に (前提条件によれば過剰に存在している) チオ硫酸イオンと反応して再びヨウ化物イオンへと変化することから (問題 6.6 の解答参照)、結局全体としてヨウ化物イオンの濃度は反応中にほとんど変化しない。

従ってペルオキシ二硫酸イオンとヨウ化物イオン 2 分子との反応は擬一次反応として取り扱うことができ、その速度式は

$$r = k' \cdot c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$$

となる。

(ここで注意すべきことは、この問題の解答中の速度定数 k' は問題 6.2~6.5 の k とは異なる値であることである。なぜなら、 k' には見かけ上一定となっているヨウ化物イオンの濃度 (つまり定数と見なすことが出来る) が含まれているからである。)

問題 7 : エチレンの触媒による水素化

前世紀初頭、無色透明の気体であるエチレンは、全く実用性のない、物珍しいだけの化学物質と受け止められていた。

しかし今日、大量のエチレンが合成されている。2001 年、ドイツにおいては国民一人あたり 60 kg も生産されている。

エチレンは様々な触媒によってエタンへと変換される。酸化亜鉛を触媒として用いた場合、この反応（エチレンからエタンへの変換）はゆっくりと進行するため、反応機構の解析が可能である。

以下の図はエチレンの水素化反応の各段階を示したものである（この設問の全ての小問では電荷と反応係数は無視する）。

7.1 実際の反応は段階的に進むが、以下の 7 つの状態はそれぞれ何番目のものであるかを、空欄に書き入れよ。

| No. | | No. | |
|-----|---|-----|--|
| | $\text{H} \text{---} \text{H}$ ---O---Zn---O--- | | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---O---Zn---O---} \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---O---Zn---O---} \end{array}$ | | $\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH}_3$ ---O---Zn---O--- |
| | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---O---Zn---O---} \end{array}$ | | $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{---O---Zn---O---} \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{---O---Zn---O---} \end{array}$ | | |

$\theta(\text{H})$ は触媒表面上の水素原子が結合している部分の（全体に対する）割合、 $\theta(\text{C}_2\text{H}_4)$ はエチレン分子が結合している部分の割合、 $\theta(\text{C}_2\text{H}_5)$ は反応中間体が吸着している部分の割合を表す。

7.2 もしも吸着している中間体の水素化反応が各段階の中でもっとも遅い（反応全体

の律速段階である) としたら、以下に示す反応速度式のうちで正しいものはどれか?

(1) $r = k \cdot \theta(\text{H})$

(2) $r = k \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_4)$

(3) $r = k \cdot \theta(\text{H}) \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_4)$

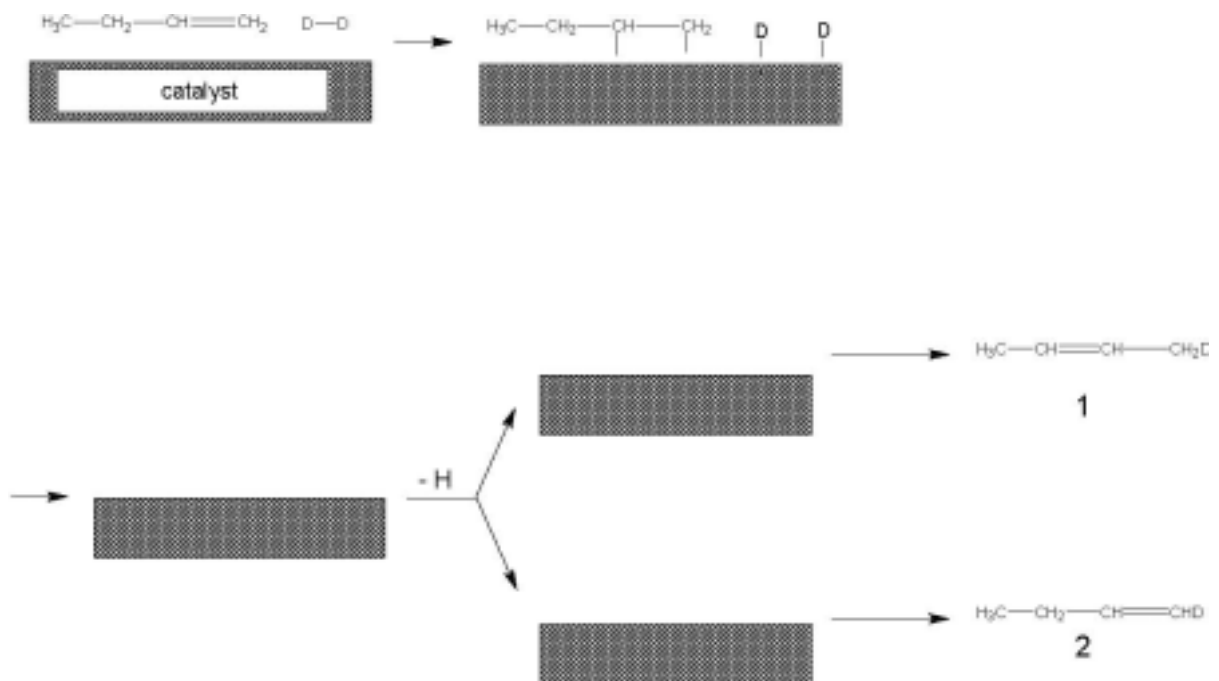
(4) $r = k \cdot \theta(\text{H}) \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_5)$

酸化亜鉛を触媒として用いたとき、エチレンの水素化反応は水によって阻害される。

7.3 設問 7.1 の図にならって、水と触媒の相互作用の様子を描くことでこの反応阻害現象を説明せよ。

金属がアルケンの水素化反応を触媒する場合、副反応によってアルケンの異性体が生成する。D₂ (D は重水素 ²H を表す) が 1-ブテンと反応したとき、副生成物 **1** と **2** が生成する。

7.4 以下の反応機構を表す図 (スキーム) を完成させ、中間体の構造を描け。



吸着した気体分子によりおおわれる固体表面の割合 (θ) はラングミュア吸着等温式に

よって単純化して表すことが出来る。

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

p: 気体圧力、K: 吸着-解離平衡定数

7.5 2種類もしくはそれ以上の気体が触媒表面に吸着されたとき、そのうちの気体 i を吸着した表面の割合 (i)を表す式を示せ。

解答

7.1 解答は下図の通り

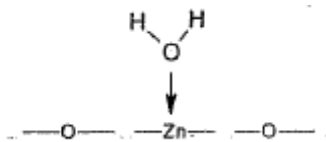
| No. | | No. | |
|-----|--|-----|--|
| 1 | | 5 | |
| 3 | | 7 | |
| 4 | | 2 | |
| 8 | | | |

7.2 正解は(4)である。

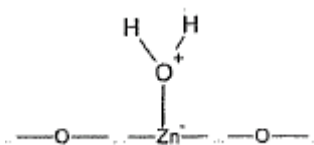
吸着した中間体の水素化反応 ($\text{Zn-CH}_2\text{CH}_3$ 中間体と解離吸着している H との反応) が律速段階である。従って触媒表面における $\text{Zn-CH}_2\text{CH}_3$ 中間体と H の濃度に相当する $\theta(\text{C}_2\text{H}_5)$ 及び $\theta(\text{H})$ の項が速度式に含まれていなければならない。

7.3 四通りの解答が可能である。

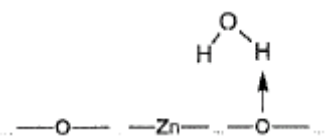
- ・水の酸素原子上の非共有電子対が亜鉛に供与された配位結合



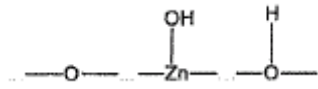
- ・亜鉛と水の酸素原子との間の共有結合



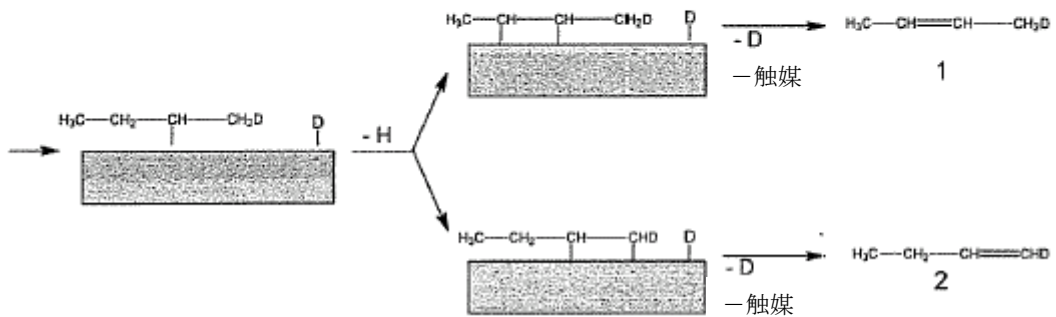
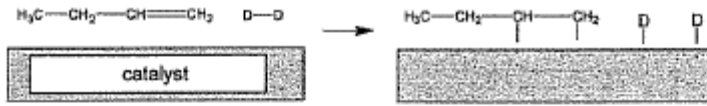
- ・触媒表面の酸素原子と水の水素との間の水素結合。



- ・水が OH^- と H^+ に解離してそれぞれが触媒表面の亜鉛及び酸素に結合して Zn-OH と O-H が生成。



7.4 解答は下図の通り

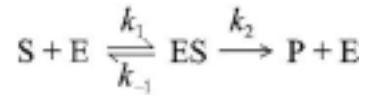


7.5 質量作用の法則から以下のように誘導される。

$$\theta(i) = \frac{K_i \cdot P_i}{1 + \sum_j K_j \cdot P_j}$$

問題 8 : 酵素反応の速度論

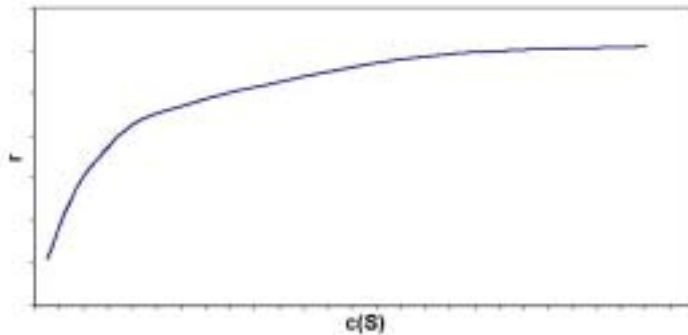
酵素反応の機構は以下のように書き表すことができる。



S は基質、E は酵素、ES は基質と酵素の複合体、そして P は生成物である。

k_1, k_{-1}, k_2 は各素反応の反応速度定数である。

酵素反応の速度 r は、基質の濃度 $c(S)$ の関数として表すことができる：



$$r = \frac{dc(P)}{dt} = k_2 c_T(E) \frac{c(S)}{K_M + c(S)}$$

t は時間、

$c(P)$ は生成物の濃度、

$c_T(E)$ は酵素の総濃度、

そして $K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1$ である。

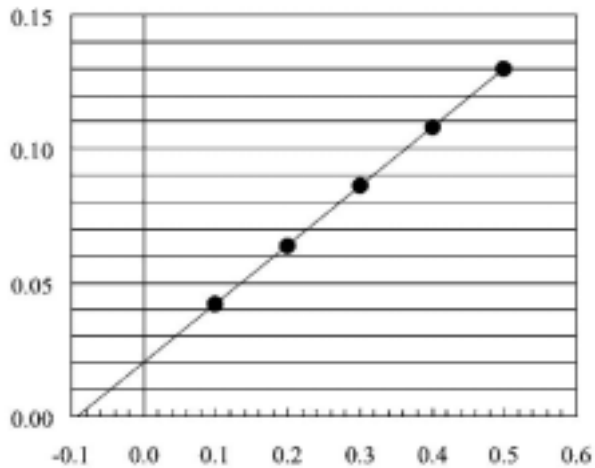
8.1 以下に示した反応速度式において、 $x, y,$ 及び z に当てはまる数字を答えよ。

$$\frac{dc(S)}{dt} = -k_x c(S)c(E) + k_y c(ES) \qquad \frac{dc(ES)}{dt} = +k_x c(S)c(E) - (k_{-1} + k_2)c^z(ES)$$

8.2 以下の反応速度式を完成させよ。

$$\frac{dc(E)}{dt} =$$

ペニシリン（基質）はβ-ラクタマーゼ（酵素）により加水分解される。以下のデータは酵素の総濃度が $10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ であった時に得られた。



x 軸 : $c^{-1}(S)$ (基質濃度の逆数) / (単位は $10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$)

y 軸 : r^{-1} (反応速度の逆数) / (単位は $10^6 \text{ L}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$)

8.3 定数 k_2 及び K_M を求めよ。

$c(S) = 0.01 \cdot K_M$ であるとき、複合体 ES の濃度はいくらか。

競争的阻害剤 I は基質と競合して酵素の活性点をブロックしてしまう：



8.4 酵素-阻害剤複合体 EI からの解離定数が $9.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酵素の総濃度が $8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ であるとする、基質が存在しないときに全酵素分子のうちの 50% をブロックするような阻害剤の総濃度はいくらか？

8.5 以下の各記述の正誤を判定せよ。

- ・ 酵素反応の速度 r は競争的阻害剤によって低下する。
- ・ 速度 r の最大値は競争的阻害剤によって減少する。
- ・ 基質 S の濃度は競争的阻害剤によって影響を受けない。
- ・ 酵素反応の活性化エネルギーは阻害剤によって増大する。

酵素反応についてのより詳しい説明には、生成物が基質に変化する逆反応も含まれている。酵素反応の終点では基質と生成物は化学平衡に到達している。

8.6 以下の記述の正誤を判定せよ。

- ・ 基質の濃度が増加するにつれて、平衡時の生成物の濃度も増加する。
- ・ 酵素の濃度が増加するにつれて、平衡時の生成物の濃度も増加する。
- ・ 反応速度定数 k_2 がより大きいとき、平衡時の生成物の濃度も高くなる。

解答

8.1 $x = 1, y = -1, z = 1$

8.2 $dc(E)/dt = -k_1c(S)c(E) + k_{-1}c(ES) + k_2c(ES)$

8.3 速度定数の逆数を基質濃度の逆数に対してプロットしたものが問題文中のグラフであり、またこの直線は以下の式で表される：

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{k_2c_T(E)} \cdot \frac{1}{c(S)} + \frac{1}{k_2c_T(E)}$$

与えられたグラフより、 $1/c(S) = 0$ のとき、 $1/r = 1/k_2c_T(E) = 0.02 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$

ここで $c_T(E) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ であるから $k_2 = 50000 \text{ min}^{-1}$ である。

また与えられたグラフより、 $1/r = 0$ のとき、 $1/c(S) = -1/K_M = -0.09 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

よって $K_M = 1/(0.09 \times 10^6) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(別解) $K_M/k_2c_T(E)$ に相当するグラフの直線の傾きは 0.22 であることより、 $K_M = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

酵素反応の速度式は以下のように与えられる：

$$\frac{dc(P)}{dt} = k_2c(ES) = k_2c_T(E) \frac{c(S)}{K_M + c(S)}$$

従って

$$\begin{aligned} c(ES) &= c_T(E) \frac{c(S)}{K_M + c(S)} & c(ES) &= c_T(E) \frac{0.01K_M}{K_M + 0.01K_M} \\ c(ES) &= 9.9 \cdot 10^{-3} c_T(E) & c(ES) &= 9.9 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

8.4 EI の解離平衡定数を K とする。ここで問題より $c(E) = c(EI) = 0.5c_T(E)$ であるので、

$$K = \frac{c(I)c(E)}{c(EI)} = \frac{c(I) \cdot 0.5c_T(E)}{0.5c_T(E)} = c(I) = 9.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

阻害剤の総濃度 $c_T(I)$ とは遊離の阻害剤濃度 $c(I)$ と酵素-阻害剤複合体の濃度 $c(EI)$ の和であるから、

$$c_T(I) = c(I) + c(EI) = K + 0.5c_T(E) = 9.5 \cdot 10^{-4} + 0.5 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

8.5 正 (阻害剤によって遊離の酵素濃度は減少し、その結果酵素-基質複合体(ES)の生成速度は低下する。ES の濃度低下は酵素反応速度 r の低下につながる。)

誤 (基質濃度 $c(S)$ が無限大のときに反応速度 r は最大となる。基質濃度が無限大であれば阻害剤の濃度は無視できる。)

誤 (阻害剤によって遊離の酵素濃度は減少し、その結果平衡がずれて酵素-基質複合体(ES)の酵素と基質への解離が促進される (ルシャトリエの法則)。)

誤 (活性化エネルギーは反応速度定数には依存するが、速度定数は酵素や基質などの濃度には依存しない (従って阻害剤により反応系中の物質濃度が増加して速度が増加しても速度定数自体が変わるわけではないので影響はない。))

8.6 酵素は単なる触媒である。従って実質的な反応としては $S \rightleftharpoons P$ である。以下この可逆反応の平衡定数を K として考える。

正 ($K = c^{eq}(P)/c^{eq}(S)$ なので。ただし $c^{eq}(P)$ 及び $c^{eq}(S)$ とは平衡時の生成物及び基質濃度を表す。)

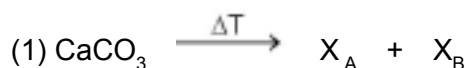
誤 (K は酵素濃度に依存しないので。)

正 (K は正反応 ($S \rightarrow P$) の速度定数と逆反応 ($P \rightarrow S$) の速度定数の比なので。)

問題 9 : カルシウムシアナミド-古典的ながら今なお重要な肥料

カルシウムシアナミド(CaCN_2)は、非常に有用かつ強力な肥料である。この物質は例えば CaCO_3 のような安価でありふれた化学物質より容易に製造することが出来る。 CaCO_3 の熱分解により、白色固体 X_A と燃焼しない(酸化されない)無色気体 X_B が生成する。炭素による X_A の還元により、灰色固体 X_C と気体 X_D が生成する。 X_C と X_D はさらに酸化され得る物質である。 X_C と窒素との反応により最終的に CaCN_2 が生成する。

9.1 どの様にしてカルシウムシアナミドは合成されるか? 合成経路を示す以下の化学反応式を完成させよ。

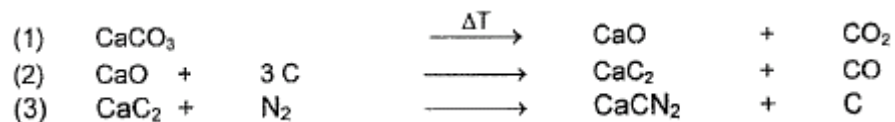


9.2 CaCN_2 の加水分解によりどんな気体が発生するか? CaCN_2 と水との化学反応式を記せ。

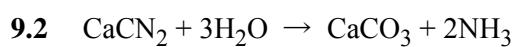
9.3 固体状態において、 CN_2^{2-} イオンは構造異性化現象を示す。双方の陰イオンに対応する酸が(少なくとも気相中において)知られている。双方の酸の構造式を記せ。さらに平衡がいずれの状態に片寄っているかを示せ。

解答

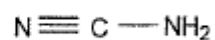
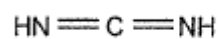
9.1 以下の式(1)~(3)の通り。



これはフランク-カロ プロセスと呼ばれる工業的に重要な化学反応プロセスである。



9.3 2通りの構造は下の図の通り。左の化合物はカルボジイミドイオンに対応する酸、右の化合物がシアナミドに対応する酸。両者の平衡は、より対称性が高い構造の化合物側にある(アメリカ化学会発行 *Inorganic Chemistry*, 2002年41巻4259-4265頁)。



問題 10 : 最密充填構造

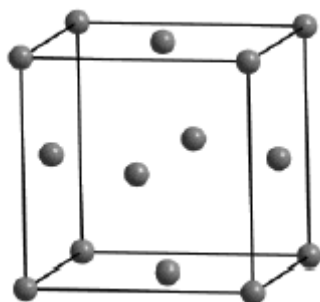
約 3 分の 2 の金属元素は最密充填構造をとっている。それぞれの原子は可能な限り多くの隣接する原子によって取り囲まれている。全ての原子は構造上等価である。

10.1 球体が最密充填構造をとっている様子の 2 次元モデル (平面構造についての模式図) を描け。

10.2 この (2 次元) モデルを 3 次元 (立体構造) に拡張せよ。またこの 2 次元の層が a) 3 層、あるいは b) 無限に連続して積み重なった場合に出来上がる立体構造には、いくつかの異なる可能性が存在するか? またそれぞれの原子の配位数はいくつか?

多数の原子が占める空間体積が最小であるとき、最密充填となる (圧縮出来ない状況にあると仮定して)。充填率とは、原子の体積とそれらが占める空間の体積の比で定義される。

以下の原子配置は “面心立方構造” と呼ばれる。



10.3 この図中に最密充填層を書き入れよ。

10.4 充填率を求め、単純立方構造の場合と比較せよ。

10.5 立方最密充填中に (存在する原子により構成される) 四面体及び八面体型の空洞 (空間) を書き入れよ。

結晶格子中のイオンの配列は、以下の表に示すようなイオンの相対的大きさに依存する。

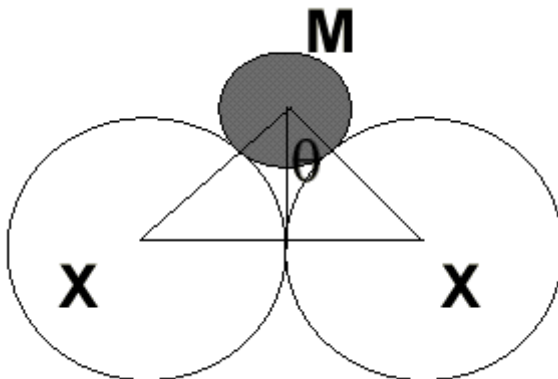
(集合することで) 空洞を形成している粒子 X の半径は r 。

空洞を歪ませることなくぴったりとはまりこむ、最大の粒子 M の半径は、四面体型空洞の場合には $0.225 \cdot r$ 、八面体型空洞の場合には $0.414 \cdot r$ である。

表：原子を剛体球とした場合の半径比

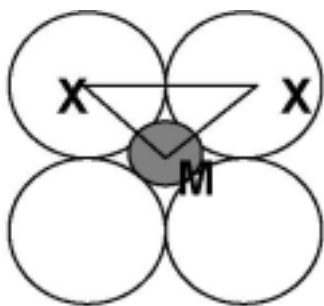
| M の配位数 | X の配置 | 半 径 比 $r(M^{m+})/r(X^{X-})$ | 配位数に対応する結晶構造 |
|--------|-----------------|--------------------------------|--------------|
| 2 | 直線 | < 0.150 | |
| 3 | 三角形 | $0.150 - 0.225$ | |
| 4 | 四面体 | $0.225 - 0.414$ | ZnS |
| 6 | 八面体 | $0.414 - 0.732$ | NaCl |
| 8 | 立方体 | $0.732 - 1.00$ | CsCl |
| 12 | 立方八面体 (十四面体) | 1.0 | 最密充填 |

10.6 陽イオンの周囲を四面体型の配置となるように陰イオンが取り囲み、陽イオンと陰イオン、及び陰イオン同士が接している構造に対し、理想的な r_M/r_X の値が 0.225 であることを示せ。[訳者註：この問題を解くには関数電卓が必要]



接している 2 つの陰イオンが正四面体の一边をなし、四面体の中心に陽イオンが存在している。 $2 \times \theta = 109.5^\circ$

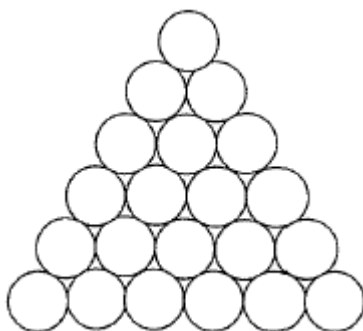
10.7 ある 1 つの平面において下図のようなイオン配置がとられている。陽イオンの周囲を正八面体型の配置となるように陰イオンが取り囲み、陽イオンと陰イオン、及び陰イオン同士が接している構造に対し、理想的な r_M/r_X の値を計算せよ。



正八面体中のある平面において、
陽イオンと陰イオン、及び陰イオン
同士は図のように接している。

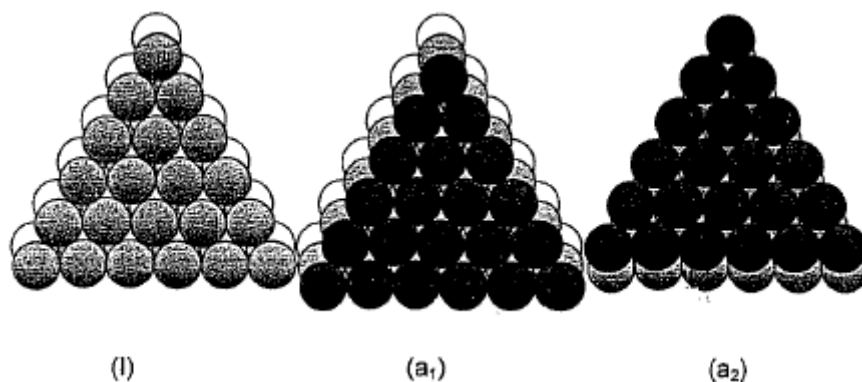
解答

10.1 以下の図の通り。



2次元の最密充填構造モデルにおいて、互いに接している個々の原子は6個の他の原子に取り囲まれている。

10.2 以下の図の通り。



3次元モデルへの拡張は2次元の最密充填層（上の10.1の解答）を積み重ねていけばよい(左の構造 l)。それぞれの原子は同一平面内にある6個の原子に取り囲まれ、さらにその上下に3つずつの原子が接している（つまり1つの原子は合計12個の別の原子に取り囲まれている）。

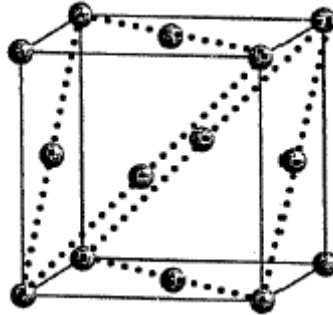
a（3層構造）の場合：

2番目の層に着目したとき、その上に重ねる3番目の層の配置に2通りの可能性がある。上図の中央に示した a1 のように3番目の層の原子の真下に1番目の層の原子が全くない場合と、上図右の a2 のように3番目の層の原子が1番目の層の原子と同じ位置にある場合である。これらの可能性から ABCABC パターンである“立方最密充填”構造と、ABAB パターンである“六方最密充填”構造が導かれる（A, B, C は各層を表す）。

b（無限層構造）の場合：

原理的に無限に層が積み重なった構造では、上の二つの構造の組み合わせとなる。

10.3 以下の図の通り。



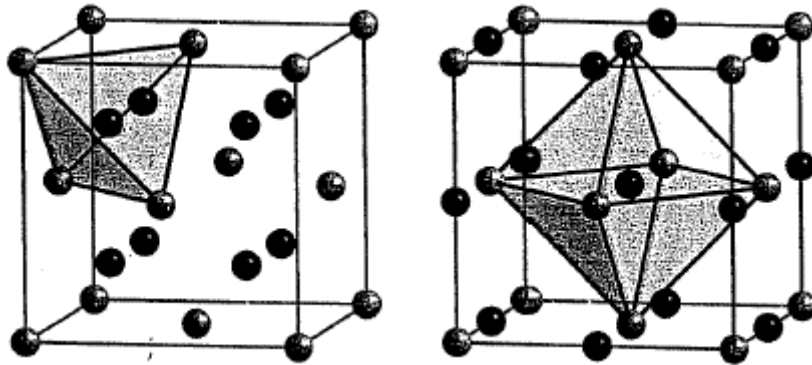
10.4 上の図によれば、二つの原子が一つの正方形の対角線をなしている。従って立方体の一辺の長さは $2r\sqrt{2}$ である (r は原子半径)。立方体の中には4個の完全な原子が存在している (八個の角はそれぞれ $1/8$ 個の原子、六つの面には全て半分の原子が存在している)。従って充填率は次のようになる：

$$\frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{(2r\sqrt{2})^3} = \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{16r^3\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74 \text{ or } 74\%$$

単純立方格子の充填率は：

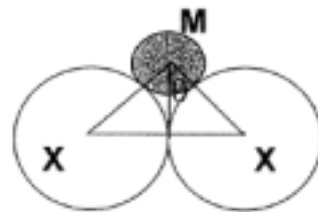
$$\frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi}{8} = 0.52 \text{ or } 52\%$$

10.5 基本となる面心立方格子中には4個の原子が存在し、(1原子分が立方体の頂点に存在し、3原子分が面上にある)、(4個の原子を結ぶことで創り出される) 正四面体型の空洞が8個と、(6個の原子を結ぶことで創り出される) 正八面体型の空洞が4個存在する (1個の八面体空洞が立方体の中心に存在し、さらに4つの立方体にまたがる形で1個の空洞を形成しているもの (空洞の中心は立方体の各辺の midpoint) が12個存在する)。

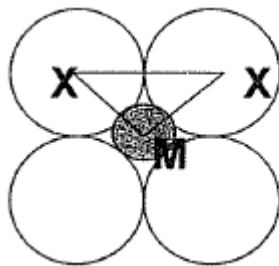


10.6 四面体の縁（辺）に対する垂線は正四面体の中心角を二等分している。四面体の辺の長さは $2r_X$ である。正四面体の頂点から中心までの距離は $r_M + r_X$ である。 $\theta = 109.5^\circ / 2$ であるから、

$$\begin{aligned} \sin \theta &= r_X / (r_M + r_X) \\ \sin (109.5^\circ / 2) \times (r_M + r_X) &= r_X \\ \sin (109.5^\circ / 2) &= 0.816 \\ 0.816 \times r_M &= (1 - 0.816) \times r_X \\ r_M / r_X &= 0.225 \end{aligned}$$



10.7



$$\begin{aligned} (2r_X)^2 &= (r_M + r_X)^2 + (r_M + r_X)^2 \\ 4r_X^2 &= 2 (r_M + r_X)^2 \\ \sqrt{2} r_X &= r_M + r_X \\ r_M / r_X &= (\sqrt{2} - 1) = 0.414 \\ r_M / r_X &= 0.414 \end{aligned}$$