



Οδηγίες

- Βεβαιώσου ότι έχεις γράψει το όνομά σου και τον κωδικό μαθητή στο χώρο που παρέχεται στο πάνω μέρος κάθε σελίδας.
- Έχεις 5 ώρες για να λύσεις τα προβλήματα.
- Να χρησιμοποιήσεις μόνο το στυλό και τον υπολογιστή τσέπης (κομπιουτεράκι) που σου παρέχονται.
- Όλα τα αποτελέσματα πρέπει να γραφούν στα κατάλληλα κουτιά. Οτιδήποτε είναι γραμμένο οπουδήποτε αλλού δε βαθμολογείται. Για πρόχειρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί η πίσω σελίδα κάθε φύλλου.
- Γράψε οποιουσδήποτε σχετικούς υπολογισμούς στα κατάλληλα κουτιά, όταν είναι απαραίτητο. Αν δεν καταγράψεις την πορεία, αλλά μόνο το αποτέλεσμα για πολύπλοκους υπολογισμούς, δεν θα λάβεις βαθμό.
- Αριθμητικές απαντήσεις δεν έχουν νόημα χωρίς τις κατάλληλες μονάδες μέτρησης. Θα επιβληθεί μεγάλη βαθμολογική ποινή αν δεν δίνονται μονάδες μέτρησης ενώ απαιτούνται.
- Θα πρέπει να σταματήσεις αμέσως να εργάζεσαι όταν η εντολή ΛΗΞΗΣ δοθεί. Καθυστέρηση για κάτι τέτοιο, μπορεί να οδηγήσει σε αποκλεισμό σου από την εξέταση.
- Όταν τελειώσεις την εξέταση, θα πρέπει να τοποθετήσεις τα χαρτιά σου στο φάκελο, και να τον σφραγίσεις μόνος σου.
- Μην φύγεις από τη θέση σου, μέχρι να σου επιτραπεί από τους επόπτες.
- Αυτό το διαγώνισμα έχει 22 σελίδες. Το φύλλο απαντήσεων αποτελείται από 17 σελίδες.
- Η επίσημη Αγγλική έκδοση είναι διαθέσιμη, κατόπιν αιτήματος, μόνο για διευκρινήσεις.



Σταθερές και Τύποι

Σταθερά Avogadro:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:	$pV = nRT$
Παγκόσμια Σταθερά αερίων:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Ενέργεια Gibbs:	$G = H - TS$
Σταθερά Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \log_e K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Σταθερά Planck:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Εξίσωση Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \log_e \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Ταχύτητα του φωτός:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Ενέργεια φωτονίου:	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
Μηδέν της κλίμακας Κελσίου:	273.15 K	Νόμος Lambert-Beer:	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

Για τους υπολογισμούς των σταθερών ισορροπίας, οι συγκεντρώσεις αναφέρονται στις πρότυπες συγκεντρώσεις, δηλαδή όλες οι συγκεντρώσεις είναι 1 mol L^{-1} . Θεώρησε σε όλη την εξέταση, ότι όλα τα αέρια είναι ιδανικά.



Περιοδικός πίνακας με σχετικές ατομικές μάζες

1																	18
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Θέμα 1

8% του συνόλου

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	Task 1
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

Το 1894, ο Lord Rayleigh αναφέρει ότι η μάζα του αζώτου που παράγεται χημικά είναι διαφορετική από την μάζα του αζώτου που λαμβάνεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα, όπως φαίνεται στους Πίνακες 1 και 2. Αργότερα, η διαφορά αυτή αποδόθηκε στην ύπαρξη αργού στο ατμοσφαιρικό άζωτο. Η μάζα των αερίων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα γυάλινο δοχείο γνωστού όγκου και πίεση ίση με την ατμοσφαιρική (1.013×10^5 Pa).

Πίνακας 1. Μάζα Χημικώς παραγόμενου Αζώτου στο Δοχείο

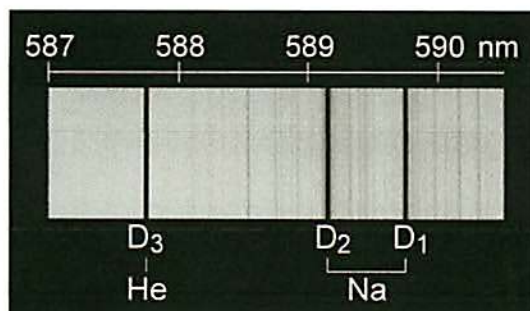
Από μονοξείδιο του αζώτου {nitric oxide}	2.3001 g
Από υποξείδιο του αζώτου {nitrous oxide}	2.2990 g
Από νιτρώδες αμμώνιο {ammonium nitrite} καθαρισμένο με θέρμανση μέχρι ερυθροπύρωσης {purified at a red heat}	2.2987 g
Από ουρία {urea}	2.2985 g
Από νιτρώδες αμμώνιο {ammonium nitrite} καθαρισμένο εν ψυχρό {purified in the cold}	2.2987 g
Μέση Τιμή	2.2990 g

Πίνακας 2. Μάζα του Ατμοσφαιρικού Αζώτου στο Δοχείο

Το O ₂ απομακρύνθηκε με χρήση θερμού χαλκού (1892)	2.3103 g
Το O ₂ απομακρύνθηκε με χρήση θερμού σιδήρου (1893)	2.3100 g
Το O ₂ απομακρύνθηκε με χρήση δισθενούς σιδήρου (1894)	2.3102 g
Μέση Τιμή	2.3102 g

- a) Υπολόγισε τον όγκο V [m³] του δοχείου που χρησιμοποίησε ο Rayleigh από την μέση τιμή του χημικώς παραγόμενου αζώτου, το οποίο είναι καθαρό άζωτο. Υπέθεσε ότι οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία 15.0 °C.
- b) Υπολόγισε το γραμμομοριακό κλάσμα x {mole fraction} του αργού στο ατμοσφαιρικό άζωτο του Rayleigh's, υποθέτοντας ότι αυτό περιέχει μόνο αργό και άζωτο. Για τον υπολογισμό χρησιμοποίησε τις μέσες τιμές των μαζών του ατμοσφαιρικού και του χημικώς παραγόμενου αζώτου.

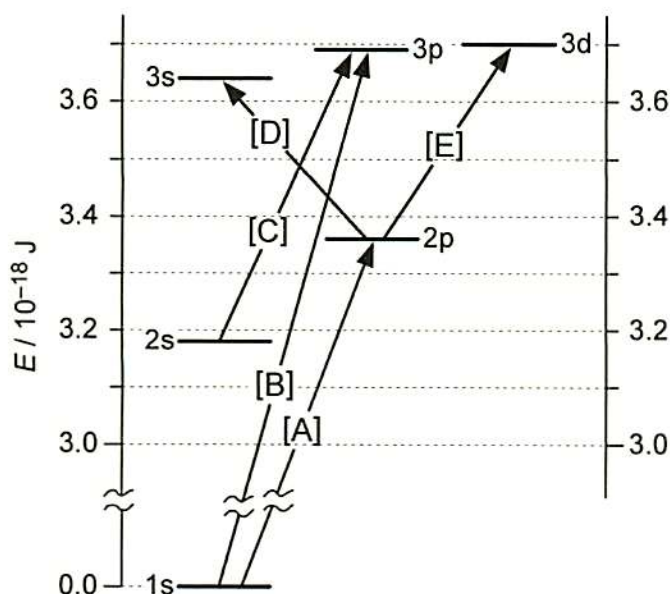
Οι Ramsay και Clève, ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο άλλα ταυτοχρόνως το 1895, ανακάλυψαν το ήλιο στον cleveite (ένα ορυκτό που αποτελείται από οξείδιο του ουρανίου και οξείδια του μολύβδου, του θορίου και των σπανίων γαιών, μία μη καθαρή μορφή του ορυκτού uraninite). Το αέριο που απομονώθηκε από το ορυκτό αυτό παρουσιάζει μία μοναδική φασματική γραμμή περίπου στα 588 nm (σημειώνεται ως D₃ στην Εικόνα 1), η οποία γραμμή παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο φάσμα των ηλιακών προεξοχών κατά την διάρκεια της ολικής έκλειψης του 1868, κοντά στις γνωστές φασματικές γραμμές του νατρίου D₁ και D₂.



Εικόνα 1. Φασματικές γραμμές κοντά στα 588 nm

- c) Υπολόγισε την τιμή της ενέργειας E [J] του φωτονίου με μήκος κύματος ίσο με το μήκος κύματος της γραμμής D₃ του ηλίου που φαίνεται στην εικόνα 1.

Η Εικόνα 2 δείχνει το ενεργειακό διάγραμμα των ατομικών τροχιακών του ηλίου. Τα βέλη δείχνουν τις «επιτρεπόμενες» μεταπτώσεις σύμφωνα με τις αρχές της φασματοσκοπίας.

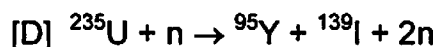
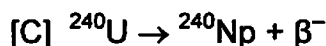
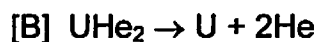
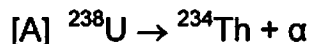


Εικόνα 2. Ενεργειακό διάγραμμα των ατομικών τροχιακών του ηλίου όταν υπάρχουν ηλεκτρόνια στο τροχιακό 1s.

- d) Προσδιόρισε ποια μετάπτωση είναι αυτή της γραμμής D₃ του ηλίου από τις μεταπτώσεις [A] έως [E] που φαίνονται στην εικόνα 2. Διάλεξε και σημείωσε μία από αυτές που υπάρχουν στο **Φυλλάδιο Απαντήσεων**

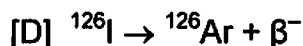
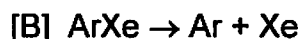
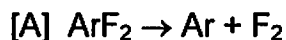


- e) Ποια είναι η αντίδραση, μεταξύ των [A] έως [D], που εξηγεί την ύπαρξη του ηλίου στον cleveite? Διάλεξε και σημείωσε μία από τις ακόλουθες στο **Φυλλάδιο Απαντήσεων**.



Το αργό βρίσκεται επίσης σε ορυκτά όπως ο *malakon*.

- η) Ποια είναι η αντίδραση, μεταξύ των [A] έως [D], που εξηγεί την ύπαρξη του αργού στα ορυκτά? Διάλεξε και σημείωσε μία από τις ακόλουθες στο **Φυλλάδιο Απαντήσεων**.



Ένα, από τα ισχυρότερα αποδεικτικά στοιχεία για την μονοατομικότητα του αργού και του ηλίου είναι η τιμή του λόγου της θερμοχωρητικότητας {heat capacity} υπό σταθερή πίεση προς αυτή υπό σταθερό όγκο, $\gamma = C_p/C_v$, ο οποίος έχει τιμή ακριβώς 5/3 (1.67 ± 0.01) για τα μονοατομικά αέρια. Η τιμή του λόγου αυτού υπολογίζεται από τις μετρήσεις της ταχύτητας του ήχου v_s χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση. Όπου f και λ είναι η συχνότητα και το μήκος κύματος του ήχου αντίστοιχα και R , T , και M είναι παγκόσμια σταθερά αερίων, η απόλυτη θερμοκρασία και η μοριακή μάζα αντίστοιχα.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

Για ένα δείγμα αγνώστου αερίου το μήκος κύματος του ήχου μετρήθηκε $\lambda = 0.116$ m όταν η συχνότητα είναι $f = 3520$ Hz ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$) σε θερμοκρασία 15.0 °C και ατμοσφαιρική πίεση (1.013×10^5 Pa). Η τιμή της πυκνότητας ρ του αερίου σε αυτές τις συνθήκες βρέθηκε να είναι 0.850 ± 0.005 kg m⁻³.

- g) Υπολόγισε την μοριακή μάζα M [kg mol⁻¹] αυτού του αερίου.



- h) Υπολόγισε την τιμή του λόγου των θερμοχωρητικοτήτων {heat capacity} γ για αυτό το αέριο.
- i) Ποιο είναι το αέριο μεταξύ των [A] έως [D]? Διάλεξε και σημείωσε μία από τις ακόλουθες απαντήσεις στο **Φυλλάδιο Απαντήσεων**.

[A] HCl

[B] HF

[C] Ne

[D] Ar



Θέμα 2

6% του συνόλου

2a	2b	2c	2d	2e	Θέμα 2
4	4	4	3	5	20

Κρυσταλλική δομή {Crystal structure} των αλογονιδίων των αλκαλίων

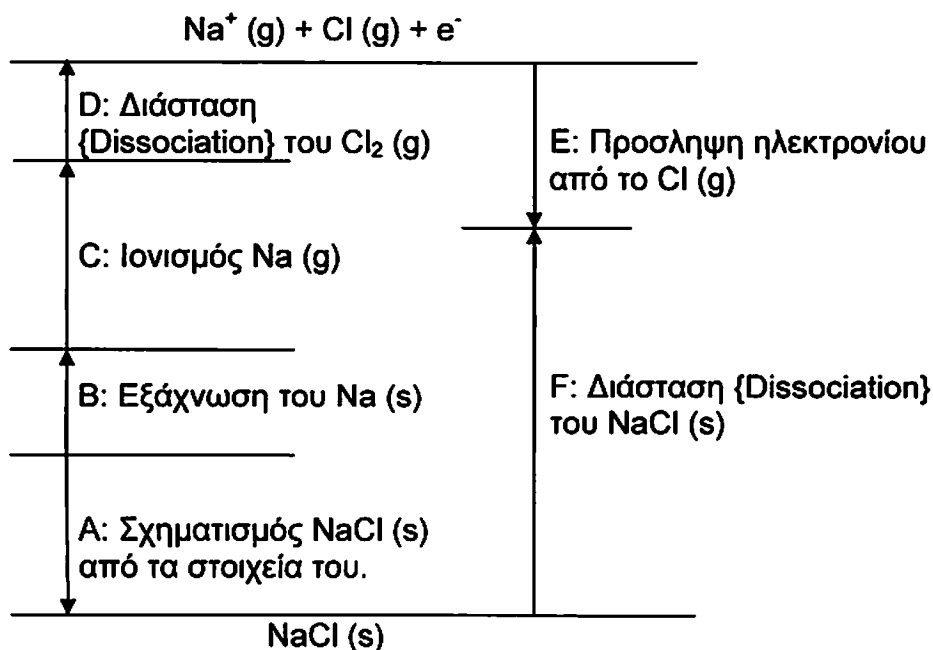
Στο κρυσταλλικό πλέγμα των ιοντικών ενώσεων, τα κατιόντα βρίσκονται συνήθως στον ενδιάμεσο χώρο του που αφήνει η πυκνότερη συσσώρευση {in the interstices of the closest packed lattice} των ανιόντων. Η δομή ενός ιοντικού πλέγματος όπως αυτό του χλωριούχου νατρίου σταθεροποιείται όταν τα κατιόντα βρίσκονται σε επαφή με τα πιο κοντινά ανιόντα.

- a) Στον κρύσταλλο του χλωριούχου νατρίου, και τα δύο ιόντα Na^+ και Cl^- σχηματίζουν ένα ενδοκεντρομένο κυβικό πλέγμα {face-centered cubic lattice}. Υπολόγισε τον αριθμό των Na^+ και Cl^- στη στοιχειώδη κυψελίδα και τον αριθμό σύνταξης των Na^+ και Cl^- στο πλέγμα του χλωριούχου νατρίου.
- b) Οι ιοντικές ακτίνες των Na^+ και Cl^- στο πλέγμα του χλωριούχου νατρίου είναι 0.102 nm and 0.181 nm, αντίστοιχα. Υπολόγισε την πυκνότητα [kg m^{-3}] του κρυστάλλου του χλωριούχου νατρίου.

Ο κύκλος του Born-Haber και η ενθαλπία πλέγματος [lattice enthalpy]

Στις ανόργανες ιοντικές ενώσεις όπως το χλωριούχο νάτριο, η θερμότητα σχηματισμού του πλέγματος από ιόντα τα οποία βρίσκονται σε αέρια κατάσταση είναι πολύ μεγάλη, ενώ η συνεισφορά από την μεταβολή στην εντροπία είναι μικρή. Έτσι, η ενθαλπία σχηματισμού του πλέγματος υπολογίζεται από τον κύκλο του Born-Haber.

- c) Το πιο κάτω σχήμα δείχνει τον κύκλο του Born-Haber για το NaCl. Οι δείκτες "g" και το "s" αντιπροσωπεύουν "αέρια" και "στερεή" κατάσταση αντίστοιχα. Γράψε τις χημικές εξισώσεις που αντιπροσωπεύουν τα στάδια A και F.





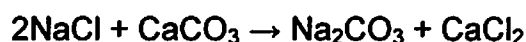
- d) Υπολόγισε την ενθαλπία σχηματισμού του πλέγματος του NaCl [kJ mol^{-1}] χρησιμοποιώντας τα δεδομένα ενθαλπίας των αντίστοιχων σταδίων στον πιο πάνω κύκλο του Born-Haber.

Σχηματισμός του NaCl (s)	Εξάχνωση του Na (s)	Ιοντισμός του Na (g)	Διάσπαση του Cl ₂ (g)	Προσληψη ηλεκτρονίου από το Cl (g)
-411 kJ mol^{-1}	109 kJ mol^{-1}	496 kJ mol^{-1}	242 kJ mol^{-1}	-349 kJ mol^{-1}

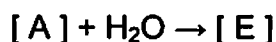
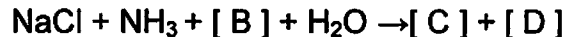
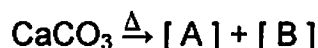
Σύνθεση ανθρακικού νατρίου με τη μέθοδο ammonia-soda (Solvay process)

Το ανθρακικό νάτριο (anhydrous soda ash) είναι η πρώτη ύλη στη βιομηχανική παραγωγή γυαλιού, φαρμάκων, αλκαλικών, απορρυπαντικών, κλπ.

- e) Η συνολική χημική αντίδραση της μεθόδου ammonia-soda είναι:

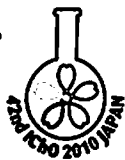


Η αντίδραση αυτή μεταξύ του χλωριούχου νατρίου και του ανθρακικού ασβεστίου δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί απ' ευθείας. Η μέθοδος περιλαμβάνει τις ακόλουθες πέντε αντιδράσεις σε ορισμένες από τις οποίες παίρνει μέρος και η αμμωνία:



όπου Δ αντιπροσωπεύει θέρμανση.

Συμπληρώστε τους χημικούς τύπους των ενώσεων στα κενά [A]–[E] των πιο πάνω αντιδράσεων στο **Φυλλάδιο Απαντήσεων**.



Θέμα 3

7% του συνόλου

3a	3b	3c	3d	Task 3
2	3	1	3	9

Η χημικώς ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου (COD) αναφέρεται στην ποσότητα της ουσίας που μπορεί να οξειδωθεί, όπως είναι οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν σ'ένα διάλυμα και χρησιμοποιείται σαν ένδειξη της ποιότητας του νερού θαλασσών, λιμνών και βαλτών. Για παράδειγμα, το COD του επεξεργασμένου νερού διατηρείται κάτω του 1 mg L^{-1} . Το COD (mg L^{-1}) εκφράζει τη μάζα του O_2 (mg) που μπορεί να προσλάβει την ίδια ποσότητα ηλεκτρονίων, τα οποία θα προσλαμβάνονταν από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο όταν 1 L δείγματος αντιδράσει με το οξειδωτικό αυτό. Ένα παράδειγμα αυτής της διαδικασίας δίνεται πιο κάτω.

Αναλυτική Πορεία

1.00-L διαλύματος οξινίζεται με περίσσεια θειϊκού οξέος και τα ιόντα χλωρίου απομακρύνονται με την προσθήκη διαλύματος νιτρικού αργύρου. Στο δείγμα διαλύματος, προστίθεται $1.00 \times 10^{-1} \text{ L}$ διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, και το μίγμα θερμαίνεται για 30 min. Στη συνέχεια προστίθεται, $1.00 \times 10^{-1} \text{ L}$ προτύπου διαλύματος οξαλικού νατρίου $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ή NaOOC-COONa) και το μίγμα αναδεύεται καλά. Η περίσσεια των οξαλικών ιόντων που δεν αντέδρασε ογκομετρείται με διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Για την ογκομέτρηση αυτή απαιτήθηκαν $3.00 \times 10^{-2} \text{ L}$ διαλύματος υπερμαγγανικού.

- a) Γράψε την χημική εξίσωση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης του υπερμαγγανικού καλίου με το οξαλικό νάτριο.
- b) Υπολόγισε την ποσότητα του O_2 (mg) η οποία θα οξειδωνε τον ίδιο αριθμό mol της ουσίας, η οποία θα οξειδωνόταν από $1.00 \times 10^{-3} \text{ L}$ διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- c) Από τις ακόλουθες προτάσεις να επιλέξεις την ορθή πρόταση για την απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου στο φύλλο απαντήσεων:
- [A] Ιόντα χλωρίου αντιδρούν με το υπερμαγγανικό κάλιο προκαλώντας λάθος στο προσδιορισμό του COD.
- [B] Ιόντα χλωρίου αντιδρούν με το οξαλικό νάτριο προκαλώντας λάθος στο προσδιορισμό του COD.
- [C] Ιόντα χλωρίου αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις στο δείγμα του διαλύματος, προκαλώντας λάθος στο προσδιορισμό του COD..
- [D] Κατά την διάρκεια της ογκομέτρησης χρωματίστηκε το διάλυμα προκαλώντας λάθος στο προσδιορισμό του COD..



- d) Υπολογίστε το COD (mg L^{-1}) στο δείγμα όπως περιγράφεται πιο πάνω στην πιο πάνω αναλυτική πορεία.



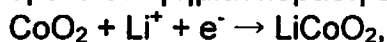
Θέμα 4

6% του συνόλου

4a	4b	4c	4d	Task 4
2	3	2	1	8

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου, αναπτύχθηκαν στην Ιαπωνία.

Η πρότυπη ηλεκτρεγερτική δύναμη (standard electromotive force) της μπαταρίας αυτής είναι 3.70 V. Με δεδομένο ότι η ημιαντίδραση στην κάθοδο είναι:



και ότι η ημιαντίδραση στην άνοδο είναι:



- a) Γράψε τη συνολική εξίσωση της αντίδρασης της μπαταρίας και υπολόγισε την τιμή της πρότυπης ενέργειας Gibbs (standard Gibbs energy) της αντίδρασης [kJ mol^{-1}].
- b) Η μπαταρία κατασκευάζεται χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια LiCoO_2 και γραφίτη (C). Υπολόγισε τη μάζα της ανόδου σε κατάσταση πλήρους φόρτισης και σε κατάσταση πλήρους εκφόρτισης, αν αρχικά χρησιμοποιήθηκαν 10.00 g του LiCoO_2 και 10.00 g γραφίτη (C).
- c) Υπολόγισε τη μέγιστη ενέργεια που μπορεί να παραχθεί, ανά μάζα αυτής της μπαταρίας [kJ kg^{-1}]. Υπέθεσε ότι για την κατασκευή της μπαταρίας, χρησιμοποιήθηκε η σωστή αναλογία υλικών καθόδου και ανόδου και ότι το άθροισμα των μαζών των ηλεκτροδίων είναι το 50.0% της συνολικής μάζας της μπαταρίας. Για σύγκριση, η ενεργειακή πυκνότητα των μπαταριών μολύβδου-οξέος που χρησιμοποιούνται στα οχήματα, είναι περίπου 200 kJ kg^{-1} .
- d) Στη μπαταρία ιόντων λιθίου, χρησιμοποιείται οργανικός διαλύτης, επειδή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί υδατικό διάλυμα. Γράψε τον χημικό τύπο του αερίου που παράγεται αν υπάρξει νερό στον ηλεκτρολύτη.

Θέμα 5

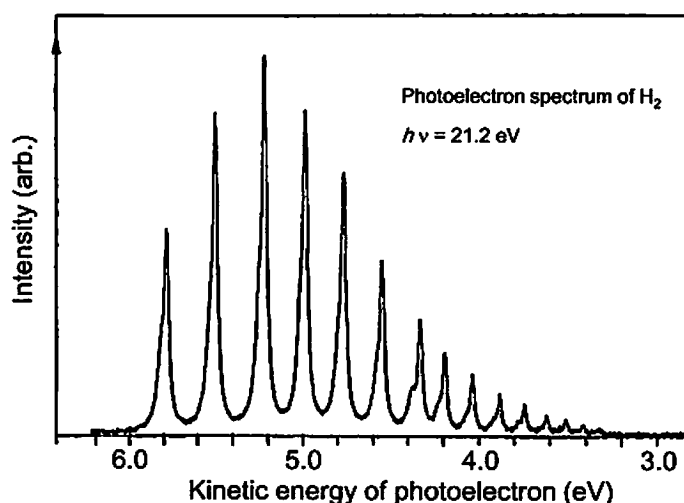
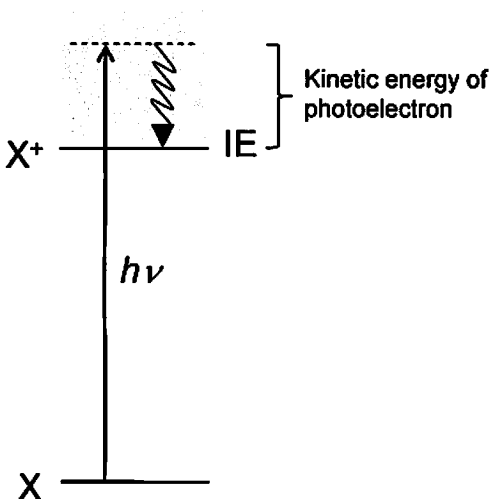
7% του συνόλου

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	Task 5
1	1	2	2	3	4	5	18

Όταν ένα άτομο X απορροφά ακτινοβολία από ένα φωτόνιο, με ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ιονισμού του ατόμου, το άτομο ιονίζεται, παράγοντας το ιόν X^+ , και ένα ηλεκτρόνιο (καλείται φωτοηλεκτρόνιο) αποβάλλεται την ίδια στιγμή. Και σε αυτή τη διαδικασία, η ενέργεια διατηρείται σταθερή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1,

Ενέργεια φωτονίου ($h\nu$) = ενέργεια ιονισμού (IE) του X + κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου.

Όταν ένα μόριο, για παράδειγμα H_2 , απορροφά ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος, αποβάλλεται φωτοηλεκτρόνιο και παράγεται το ιόν H_2^+ σε μια πληθώρα δονητικών καταστάσεων. Ένα φωτοηλεκτρονιοακό φάσμα είναι η γραφική παράσταση του αριθμού των φωτοηλεκτρονίων ως συνάρτηση της κινητικής ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων. Το σχήμα 2 δείχνει ένα τυπικό φωτοηλεκτρονιοακό φάσμα, όταν H_2 στη χαμηλότερη δονητική στάθμη, ακτινοβολείται με μονοχρωματικό φως των 21.2 eV. Δεν ανιχνεύονται φωτοηλεκτρόνια πάνω από τα 6.0 eV. Το eV είναι μονάδα ενέργειας και 1.0 eV ισοδυναμεί με 1.6×10^{-19} J.



Σχήμα 1. Σχηματικό διάγραμμα της φωτοηλεκτρονιοακής φασματοσκοπίας.

Σχήμα 2. Φωτοηλεκτρονιοακό φάσμα του H_2 . Η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτός είναι 21.2 eV.



a-1) Προσδιόρισε τη διαφορά ενέργειας ΔE_{A1} (eV) μεταξύ του H_2 ($v = 0$) και του H_2^+ ($v_{ion} = 0$) με ένα δεκαδικό ψηφίο. Τα v και v_{ion} εκφράζουν τον δονητικό κβαντικό αριθμό των H_2 και H_2^+ , αντίστοιχα.

a-2) Προσδιόρισε τη διαφορά ενέργειας ΔE_{A2} (eV) μεταξύ του H_2^+ ($v_{ion} = 0$) και του H_2^+ ($v_{ion} = 3$) με ένα δεκαδικό ψηφίο.

b) Οι ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες E_n^H του ατόμου του υδρογόνου, δίνονται από την εξίσωση

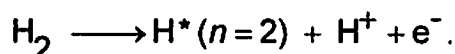
$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός, και Ry είναι μια σταθερά με διαστάσεις ενέργειας. Η ενέργεια από $n = 1$ στη $n = 2$ του υδρογόνου είναι 10.2 eV. Υπολόγισε την ενέργεια ιονισμού E_B (eV) του ατόμου του υδρογόνου με ένα δεκαδικό ψηφίο.

c) Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή δύο διεγερμένων ατόμων υδρογόνου H^* ($n = 2$) από H_2 ($v = 0$) έχει προσδιοριστεί από ένα πείραμα ότι είναι 24.9 eV. Υπολόγισε την ενέργεια δεσμού E_C (eV) του H_2 με ένα δεκαδικό ψηφίο.

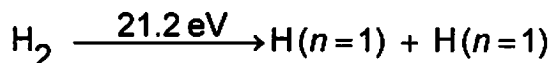
d) Μέσω ενός ενεργειακού κύκλου, υπολόγισε την ενέργεια δεσμού E_D (eV) του H_2^+ με ένα δεκαδικό ψηφίο. Αν δεν έχεις βρει τις τιμές των E_B και E_C , τότε χρησιμοποίησε 15.0 eV και 5.0 eV για τα E_B και E_C , αντίστοιχα.

e) Υπολόγισε την ελάχιστη ενέργεια E_E (eV) της παρακάτω αντίδρασης με ένα δεκαδικό ψηφίο:



Αν δεν έχεις βρει τις τιμές των E_B και E_C , τότε χρησιμοποίησε 15.0 eV και 5.0 eV για τα E_B και E_C , αντίστοιχα.

f) Όταν H_2 απορροφά μονοχρωματική ακτινοβολία 21.2 eV, συμβαίνει η ακόλουθη αντίδραση.



Τα δύο άτομα υδρογόνου κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις με την ίδια ταχύτητα. Υπολόγισε την ταχύτητα u ($m \text{ s}^{-1}$) των ατόμων υδρογόνου που παράγονται από την παραπάνω αντίδραση. Το H_2 θεωρείται ότι είναι σε ηρεμία. Αν δεν έχεις βρει την τιμή του E_C , τότε χρησιμοποίησε 5.0 eV για το E_C .



Θέμα 6

6% του συνόλου

6a	6b	6c	6d	Task 6
5	4	6	11	26

Διάβασε την περιγραφή για τα τέσσερα είδη των ισομερών οργανικών ενώσεων **A**, **B**, **C** και **D**. Όλες έχουν μοριακό τύπο $C_8H_{10}O$ και περιέχουν βενζολικό δακτύλιο. Απάντησε τις ερωτήσεις που ακολουθούν. Αν υπάρχουν στερεοϊσομερή, γράψε όλους τους συντακτικούς τύπους τους. Σημείωσε ότι λάθος ισομερή θα τιμωρούνται με αφαίρεση μονάδων.

- (1) Όταν, σε συνθήκες δωματίου, ένα κομματάκι νατρίου προστέθηκε στις ενώσεις A, B, και C σε δοκιμαστικούς σωλήνες, παρατηρήθηκε έκλυση αέριου υδρογόνου μόνο στην περίπτωση της C.
 - Όταν υδατικό διάλυμα χλωριούχου σιδήρου(III) προστέθηκε στις C και D, παρατηρήθηκε χρωματισμός στην D αλλά όχι στην C.
 - Η A οξειδώθηκε όταν (2) υδατικό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου προστέθηκε σε αυτήν και το μίγμα θερμάνθηκε. Η οξίνιση του μίγματος που θερμάνθηκε έδωσε βενζοϊκό οξύ.
 - Αν υποθέσουμε ότι, (3) ένα άτομο υδρογόνου στον βενζολικό πυρήνα αντικαθίσταται με ένα άτομο χλωρίου, είναι δυνατό να πάρουμε τέσσερα είδη μονοχλωριωμένων συντακτικών ισομερών από τη B, ενώ από τη D παίρνουμε μόνο δύο είδη τέτοιων ισομερών.
 - Υδρογόνωση του βενζολικού δακτυλίου στις C και D χρησιμοποιώντας καταλύτη έδωσε κορεσμένη/ες αλκοόλη/ες. Διαπιστώθηκε ότι η/οι κορεσμένη/ες αλκοόλη/ες που παράχθηκε/αν από τη C δεν περιείχε ασύμμετρο άτομο άνθρακα, ενώ αυτή/ές από την D περιείχε/αν ασύμμετρο/α άτομο/α άνθρακα.
- a) Από όλες τις ισομερείς ενώσεις του $C_8H_{10}O$ που περιέχουν βενζολικό δακτύλιο, γράψε τους συντακτικούς τύπους όλων των ισομερών που ΔΕΝ παράγουν υδρογόνο κατά την υπογραμμισμένη διαδικασία (1). Δηλαδή κατά την προσθήκη ενός κομματιού νατρίου σε δείγμα καθαρών ενώσεων, στην περίπτωση υγρών ενώσεων, και σε πυκνό διάλυμα, σε απρωτικού διαλύτη, στην περίπτωση των στερεών ενώσεων.
- b) Από όλες τις ισομερείς ενώσεις του $C_8H_{10}O$ που περιέχουν βενζολικό δακτύλιο, γράψε τους συντακτικούς τύπους όλων αυτών που δίνουν βενζοϊκό οξύ κατά την υπογραμμισμένη διαδικασία (2).
- c) Από όλες τις ισομερικές ενώσεις του $C_8H_{10}O$ που περιέχουν βενζολικό δακτύλιο γράψε τους συντακτικούς τύπους όλων αυτών που μπορούν να δώσουν τέσσερα διαφορετικά είδη μονοχλωριωμένων συντακτικών ισομερών όταν η υπογραμμισμένη διαδικασία (3) πραγματοποιηθεί.
- d) Γράψε τους συντακτικούς τύπους των A, B, C και D. Όταν μπορεί να υπάρχουν περισσότερα από ένα ισομερές να τα γράψεις όλα.

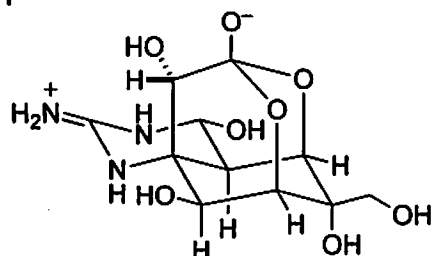


Θέμα 7

7% του συνόλου

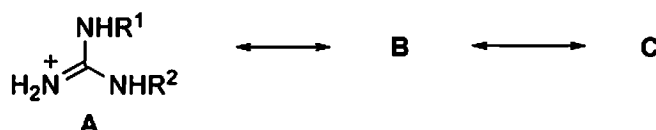
7a	7b	7c	7d	Task 7
4	9	6	5	24

Ορισμένα είδη του ψαριού *puffer*, *Fugu* για τους Ιάπωνες, έχουν μεγάλη τιμή όταν χρησιμοποιούνται σαν τρόφιμα στην Ιαπωνία. Τα εντόσθια (ειδικότερα οι ωοθήκες και το συκώτι) των ψαριών περιέχουν μια ισχυρή τοξίνη (*tetrodotoxin*) που προκαλεί τροφική δηλητηρίαση. Μελέτες για την *tetrodotoxin*(1) έχουν γίνει από τις αρχές του 20 αιώνα. Η χημική δομή της προσδιορίστηκε το 1964.

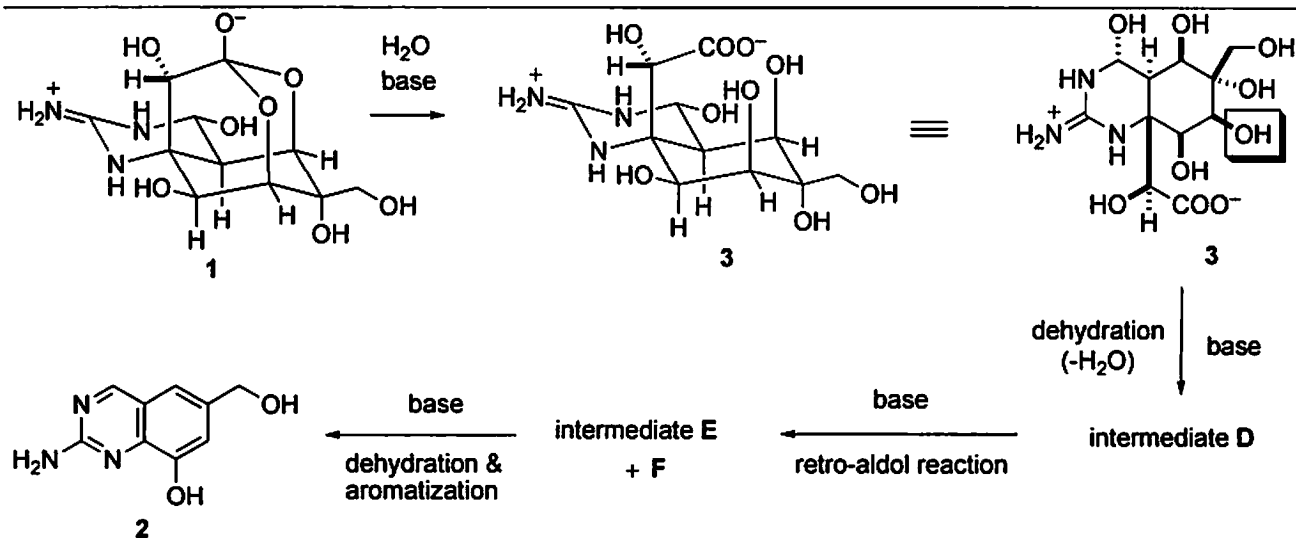


tetrodotoxin (1)

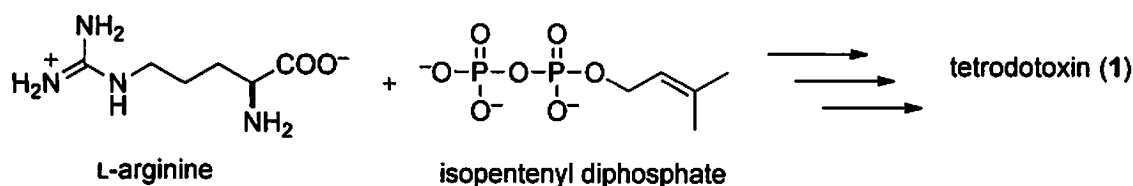
- a) Η ομάδα της γουανιδίνης {guanidine} στην *tetrodotoxin* παρουσιάζει ισχυρή βασικότητα. Το κατιόν της *guanidine* που είναι αποτέλεσμα της πρωτονίωσης της γ ομάδας της *guanidine* σταθεροποιείται με την ύπαρξη των ακόλουθων δομών συντονισμού. Σχεδιάσε τις δύο δομές συντονισμού **B** και **C**.



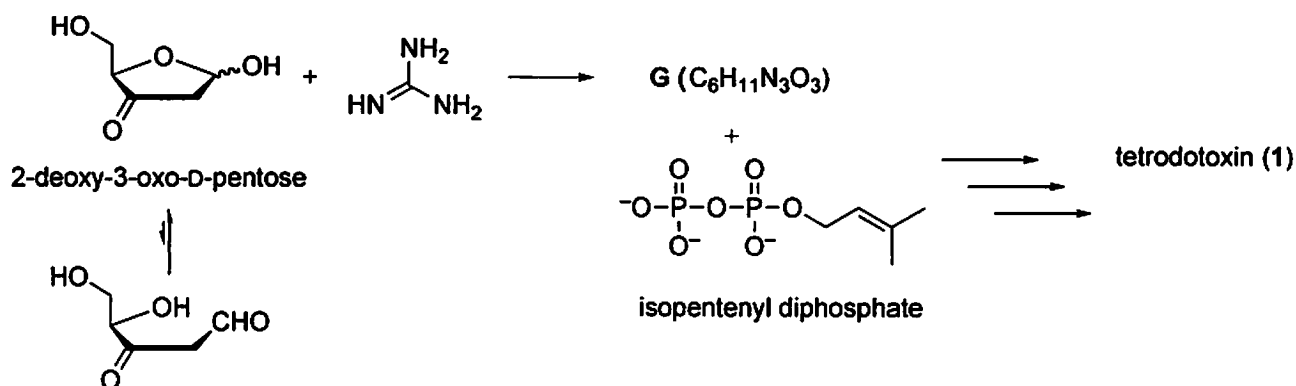
- b) Κατά τις μελέτες της δομής της *tetrodotoxin* παρασκευάστηκαν πολλά παραγωγά της. Επίδραση στην *tetrodotoxin* (1) αλκοολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου με ταυτόχρονη θέρμανση σχηματίζεται το παράγωγο της *quinazoline* 2, το οποίο μας έδωσε πληροφορίες για τον βασικό σκελετό της *tetrodotoxin*. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί ως ακολούθως. Πρώτα η *tetrodotoxin* υδρολύεται σχηματίζοντας το ανιόν 3. Μετά η ομάδα υδροξυλίου που είναι σε τετραγωνάκι υφίσταται αντίδραση απόσπασης παρουσία της βάσης για να δώσει το ενδιάμεσο **D** {intermediate **D**}. Μέσω μίας αντίδρασης *retro-aldol*, έχουμε μια διάσπαση σε ένα δεσμό άνθρακα –άνθρακα στο **D** για να σχηματιστούν το ενδιάμεσο **E** {intermediate **D**} και το **F**. Τελικά με μία αφυδάτωση και σχηματισμό των αρωματικών δακτυλίων παράγεται από το **E** το παράγωγο της *quinazoline* 2. Σχεδιάστε τις δομές των ενδιάμεσων **D**, **E** και **F**.



- c) Αν και η βιοσύνθεση της tetrodotoxin δεν έχει διευκρινιστεί, έχει προταθεί ότι η βιοσύνθεση της tetrodotoxin μπορεί να γίνει από την L-arginine και το isopentenyl diphosphate. Από τους άνθρακες που περιέχονται στην tetrodotoxin, να κυκλώσεις όλους τους άνθρακες που προέρχονται από το μόριο της L-arginine.



- d) Στη δεκαετία του 1990, μια εναλλακτική πορεία βιοσύνθεσης της tetrodotoxin προτάθηκε. Συμπύκνωση μεταξύ της 2-deoxy-3-oxo-D-pentose και της guanidine σχηματίζει ενδιάμεσο προϊόν G στο οποίο η ομάδα της guanidine μετέχει ως τμήμα ενός δακτυλίου (Μοριακός τύπος $C_6H_{11}N_3O_3$). Η tetrodotoxin μπορεί να παρασκευαστεί βιολογικά από το ενδιάμεσο G και isopentenyl diphosphate. Σχεδιάσε το στερεοχημικό τύπο του ενδιάμεσου προϊόντος G.





Θέμα 8

6% του συνόλου

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	Task 8
2	4	3	4	7	20

Η αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ δι-δραστικών {bi-functional} μορίων παράγει ένα γραμμικό πολυμερές όπως φαίνεται στην αντίδραση (1) μέσω πολυ-συμπύκνωσης {polycondensation} (ή ονομάζεται συχνότερα «πολυμερισμός συμπυκνώσεως» {“condensation polymerization”}). Ο έλεγχος των συνθηκών του πολυμερισμού καθορίζει το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, π.χ. η μέση τιμή του βαθμού του πολυμερισμού {average degree of polymerization} X (πρόσεξε ότι $X = 2n$ στο συγκεκριμένο παράδειγμα). Επειδή η τιμή του X (όπως του n) είναι μέσες τιμές {averaged number}, δεν είναι πάντα ακέραιοι αριθμοί αλλά μπορεί να είναι και δεκαδικοί.



Η τιμή του X μπορεί να υπολογιστεί από την κατανάλωση των δραστικών ομάδων {functional groups} (σε αυτή την περίπτωση, των -COOH και των -OH). Ορίζουμε το βαθμό της αντίδρασης {degree of reaction}, p , ως ακολούθως $p = (N_0 - N) / N_0$ (≤ 1), όπου N_0 και N είναι ο ολικός αριθμός των δραστικών ομάδων {total numbers of functional groups} πριν και μετά τον πολυμερισμό αντίστοιχα.

Για κάθε δραστική ομάδα των μορίων του δι-καρβοξυλικού οξέος (**A**) και των μορίων της δι-όλης (**B**), προσθέτουμε τους δείκτες “A” ή “B” οπότε έχουμε N_{A0} , N_{B0} , N_A ή N_B , αντίστοιχα, π.χ. $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ και $N = N_A + N_B$. Όταν οι αρχικές ποσότητες δεν είναι οι στοιχειομετρικά απαιτούμενες όπως π.χ. $N_{A0} \leq N_{B0}$, η τιμή του X υπολογίζετε από τις τιμές των p_A and r σύμφωνα με την εξίσωση(2), όπου $r = N_{A0} / N_{B0}$ (≤ 1) και $p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$. Αν το $r = 1$, τότε το p_A είναι ταυτόσημο με το p και η εξίσωση (2) γίνεται ίδια με την εξίσωση του Carothers.

$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

a) Ένα δείγμα nylon-6,6 παρασκευάστηκε με αντίδραση πολυ-συμπύκνωσης μεταξύ ισομοριακών ποσοτήτων {equimolar} αδιπικού οξέος (εξανο-δι-ικό οξύ) {adipic acid (hexanedioic acid)} και εξαμεθυλενο-δι-αμινη (1,6 δι-αμινο εξάνιο) {hexamethylenediamine (hexane-1,6-diamine)}.

a-1) Σχεδιάσε τον χημικό τύπο {chemical structure} αυτού του δείγματος nylon-6,6. [Προσοχή: Να φαίνονται ποιες είναι οι δραστικές ομάδες στα άκρα του πολυμερούς {end groups} όταν ξεκινάμε με ισομοριακές ποσότητες {equimolar} από τα αντιδρώντα.]

a-2) Αν αυτό το δείγμα του nylon-6,6 έχει ένα μέσο μοριακό βάρος {average molecular weight}, M , ίσο με 5507.25 (g mol⁻¹), βρες την τιμή του X με δύο δεκαδικά ψηφία.



a-3) Βρες την τιμή του p που απαιτείται για την παρασκευή αυτού του δείγματος nylon-6,6 με $M = 5507.25$ (g mol^{-1}) με πέντε δεκαδικά ψηφία.
Αν δεν έχεις βρει αριθμό στο ερώτημα a-2), χρησιμοποίησε τον αριθμό 52.50.

b) Οι χαμηλού μοριακού βάρους {low-molecular-weight} πολυεστέρες (ολιγοεστέρες) παρασκευάζονται με την ανάμιξη 36.54 (g) αδιπικού οξέος (εξανο-δι-ικό οξύ) {adipic acid (hexanedioic acid)} και μίας άγνωστης ποσότητας [W (g)] 1,4 βουτανοδιόλης {butane-1,4-diol} (Bdiol). Σε αυτές τις συνθήκες, όπου $p_A \rightarrow 1$, παράγεται ένας ολιγοεστέρας με $X = 11.00$ ο οποίος έχει μονάδες Bdiol και στις δύο άκρες της πολυμερικής αλυσίδας.

b-1) Σχεδίασε τον ακριβή χημικό τύπο {precise chemical structure} αυτού του ολιγοεστέρα που έχει $X = 11.00$.

b-2) Υπολόγισε την άγνωστη ποσότητα, W (g), με ένα δεκαδικό ψηφίο.

Θέμα 9

7% του συνόλου

9a	9b	9c	9d	9e	9f	Task 9
4	2	8	4	8	8	34

Η α -Cyclodextrin (α CyD), η οποία είναι ένας κυκλικός ολιγοσαχαρίτης {cyclic oligosaccharide} που σχηματίζεται από έξη $\alpha(1\rightarrow4)$ συνδεδεμένες α -D-glucopyranoside μονάδες, μπορεί να παρουσιαστεί τοπολογικά σαν ένας δακτύλιος (Εικόνα 1). Οι μονάδες του α -D-glucopyranoside στο μόριο της α CyD βρίσκονται συνήθως στην πιο σταθερή διαμόρφωση, αυτή του ανακλίντρου {chair conformation}.

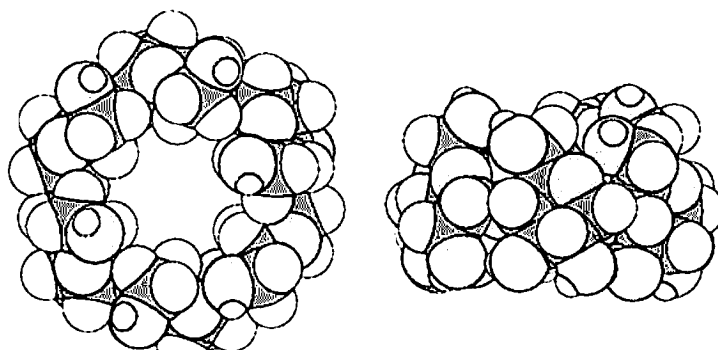
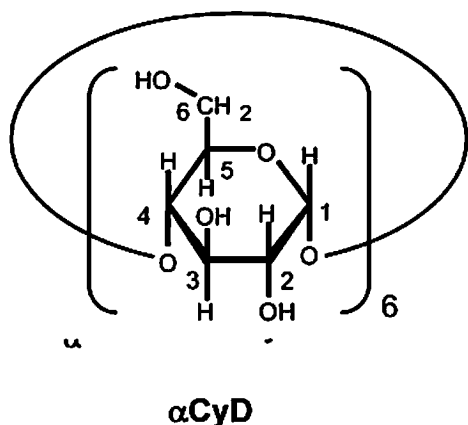
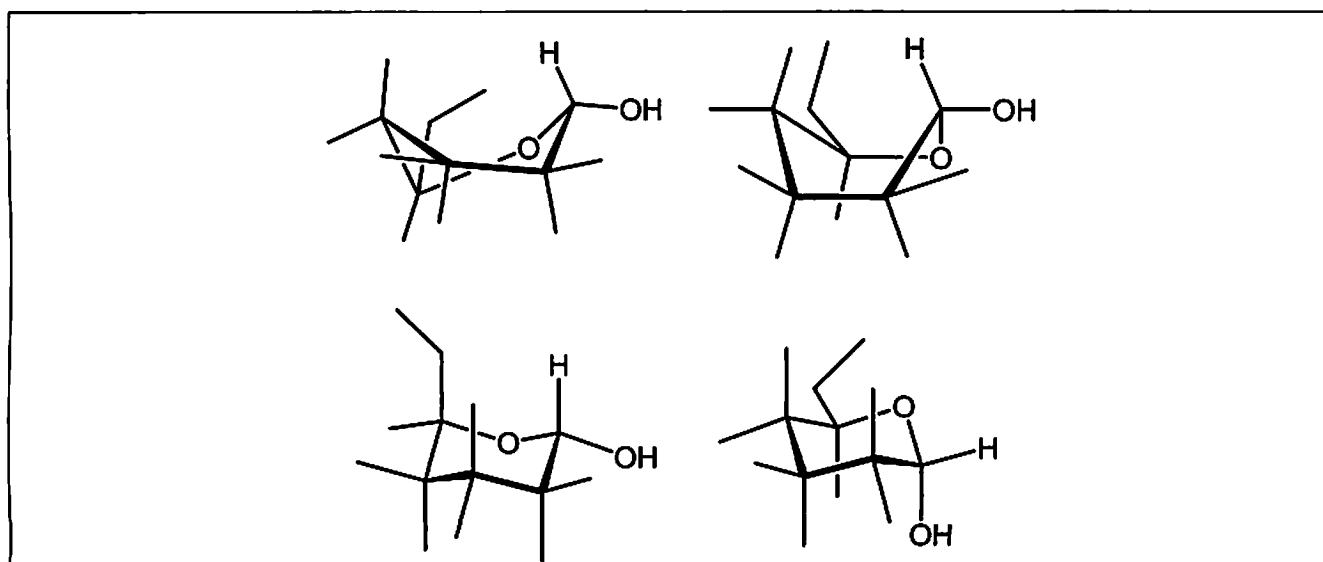


Figure 1. Χωρο-πληρωτικό μοντέλο της α CyD.

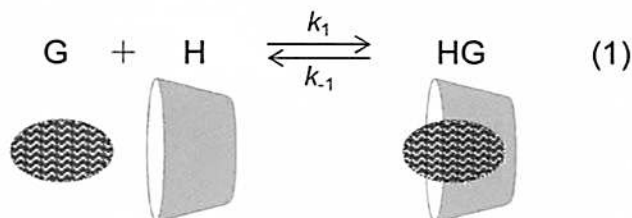
Αριστερά: κάτοψη του μορίου.

Δεξιά: πλάγια όψη του μορίου.

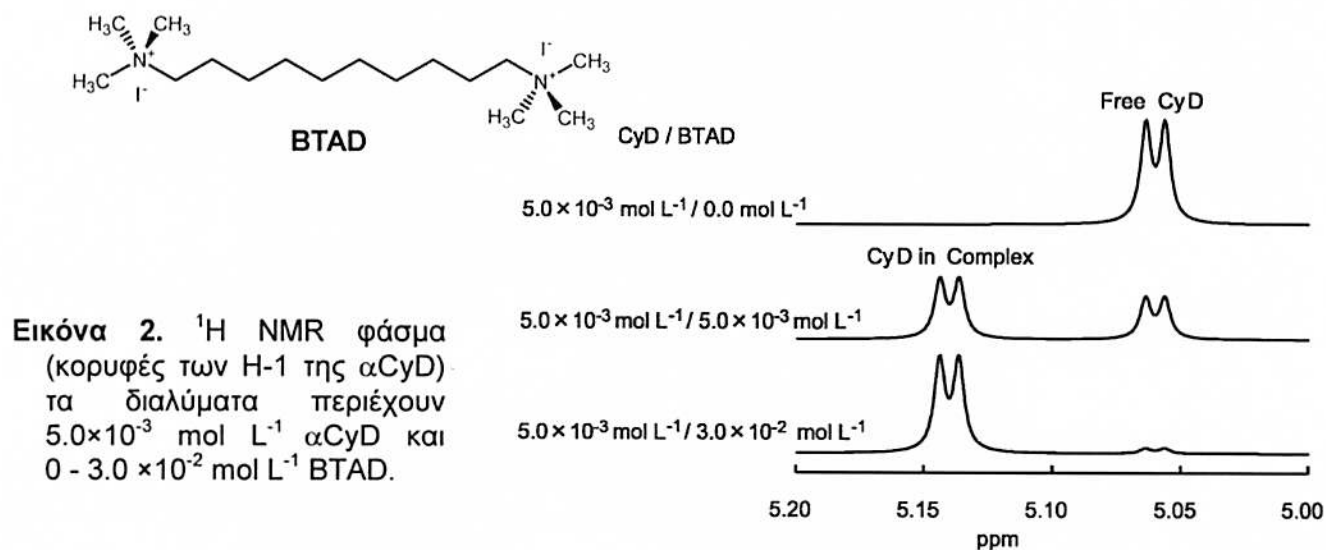
- a) Βρες την απόλυτη απεικόνιση (*R* η *S*) των ασύμμετρων ατόμων άνθρακα C-2 και C-5 της D-glucose. Επίσης, ζωγράφησε την στερεοχημικό τύπο για την μορφή ανοιχτής αλυσίδας {stereostructure of the open chain form} για το μόριο της D-glucose.
- b) Διάλεξε την πιο σταθερή διαμόρφωση από τις ακόλουθες (στο **Φυλλάδιο Απαντήσεων**) από τους ακόλουθους τέσσερις ημιτελείς τύπους της α -D-glucopyranose στο κυκλώνοντας την. Επίσης, πρόσθεσε τις τέσσερις ομάδες OH καθώς και τα τέσσερα άτομα H για να ολοκληρώσεις τον τύπο της α -D-glucopyranose



Η α CyD στο νερό μπορεί να αλληλεπιδράσει με υδρόφοβα μόρια {is able to host hydrophobic molecules}. Όταν ο λόγος των μορίων του ξενιστή {host} και του φιλοξενούμενου μορίου {guest} host/guest (H/G) είναι 1/1, τότε η αντίδραση συμπλοκοποίησης {complexation} αυτή μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη ισοροπία :



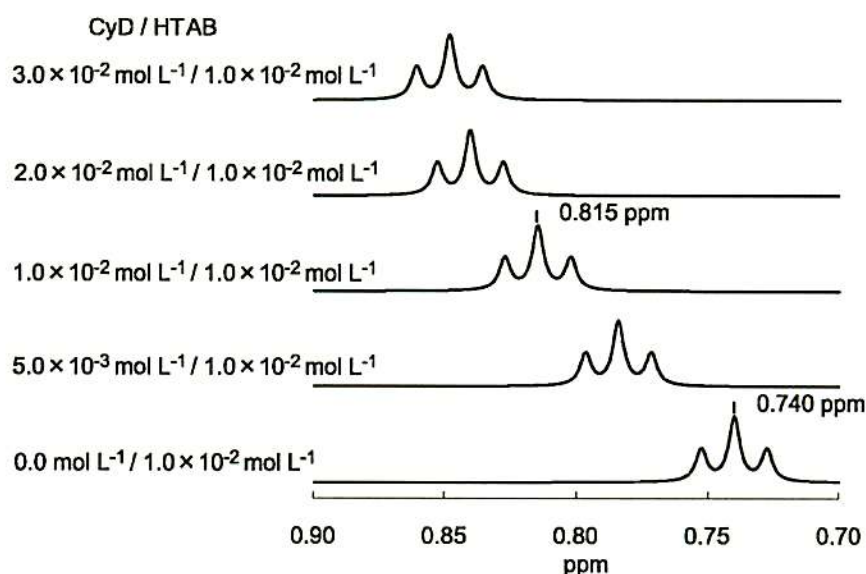
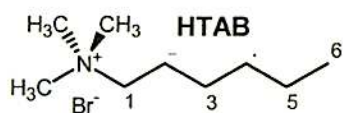
όπου k_1 και k_{-1} είναι οι σταθερές ταχύτητας των δύο αντιδράσεων. Η αντίδραση συμπλοκοποίησης {complexation} αυτή μεταξύ του guest και της α CyD προκαλεί μία αλλαγή στη θέση των κορυφών που παρουσιάζονται στο φάσμα ^1H NMR. Στην Εικόνα 2 μπορείς να δεις ένα τμήμα του φάσματος ^1H NMR (οι κορυφές είναι των H-1 της α CyD) που φαίνεται η αλλαγή της θέσης της κορυφής παρουσία μεταβλητής ποσότητας 1,10-bis(trimethylammonium) decane diiodide (BTAD). Η διπλή κορυφή στα 5.06 ppm είναι των H-1 της ελεύθερης {free} α CyD, ενώ η διπλή κορυφή στα 5.14 ppm είναι των H-1 της α CyD που περιέχει και το BTAD. (Σημείωσε ότι τα φάσματα που δίνονται στην εικόνα 2 είναι μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας.)



Εικόνα 2. ^1H NMR φάσμα (κορυφές των H-1 της α CyD) τα διαλύματα περιέχουν $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ α CyD και $0 - 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ BTAD.

- c) Στο φάσμα που ο λόγος α CyD/BTAD είναι $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, τα σχετικά εμβαδά των διπλών κορυφών στα 5.06 και 5.14 ppm είναι 0.41 και 0.59 αντίστοιχα. Υπολόγισε, με 2 σημαντικά ψηφία, την τιμή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας, K για την ισορροπία της αντίδραση συμπλοκοποίησης {complexation} α CyD/BTAD.

Η αντίδραση συμπλοκοποίησης {complexation} της α CyD με hexyltrimethylammonium bromide (HTAB) εμφανίζεται στο φάσμα NMR με ένα διαφορετικό τρόπο από ότι η αντίδρασης συμπλοκοποίησης {complexation} α CyD/BTAD. Στην Εικόνα 3 μπορείς να δεις ένα τμήμα του φάσματος ^1H NMR (οι κορυφές είναι των H-6 της HTAB) σε ένα διάλυμα α CyD/HTAB. Η κορυφή τώρα είναι μία τριπλή (και όχι δύο τριπλές) της οποίας η θέση εξαρτάτε από την συγκέντρωση της α CyD. Η μεταβολή της θέσης της κορυφής αυτής, από την θέση που έχει στο ελεύθερο HTAB προς τη θέση που έχει στο α CyD/HTAB, είναι ανάλογη με το κλάσμα του συμπλόκου στο διάλυμα. Οι κορυφές των H-6 για το ελεύθερο {free} HTAB και το συμπλεγμένο με α CyD {complexed with α CyD} HTAB είναι οι τριπλές κορυφές στα 0.740 ppm και 0.860 ppm, αντιστοίχως.



Εικόνα 3. ^1H NMR φάσμα (κορυφές των H-6 του HTAB) τα διαλύματα περιέχουν $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ HTAB και $0 - 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ α CyD.

- d) Σε διαλύματα α CyD/HTAB, η κορυφή του HTAB εμφανίζεται ως μια τριπλή κορυφή, η οποία μετατοπίζεται ανάλογα με τη συγκέντρωση του α CyD. Διάλεξε τη λογική ερμηνεία/ες μόνο από αυτά τα φάσματα.

υπόδειξη: Όταν ένα μόριο guest, κινείται μέσα-έξω στην α CyD γρήγορα και επαναλαμβανόμενα, παρατηρείται μόνο μία κορυφή για το guest, η οποία είναι ο σταθμισμένος μέσος όρος (weighted average) των τιμών των κορυφών για το ελεύθερο guest και το συμπλεγμένο με την α CyD.

- k_1 του α CyD/HTAB $>$ k_1 του α CyD/BTAD
 - k_1 του α CyD/HTAB $<$ k_1 του α CyD/BTAD
 - K του α CyD/HTAB $>$ K του α CyD/BTAD
 - K του α CyD/HTAB $<$ K του α CyD/BTAD
- e) Η κορυφή του HTAB σε $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ α CyD/HTAB εντοπίζεται στα 0.815 ppm. Υπολόγισε, με δύο σημαντικά ψηφία, την τιμή της K της αντίδρασης συμπλοκοποίησης των α CyD/HTAB.
- f) Στους 40.0 °C και 60.0 °C, η K της αντίδρασης συμπλοκοποίησης των α CyD/HTAB είναι 3.12×10^2 και 2.09×10^2 αντίστοιχα. Υπολόγισε, με 2 σημαντικά ψηφία, τη μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH° [kJ mol $^{-1}$], και τη μεταβολή της εντροπίας, ΔS° [J K $^{-1}$ mol $^{-1}$]. (Αγνόησε την εξάρτηση της ΔH° και της ΔS° από τη θερμοκρασία.)