

# 9

## De Derde Hoofdwet

### 9.1. Het theorema van Nernst

Toen men het verschil tussen  $\Delta U$  en  $\Delta F$  bij chemische reacties ging meten, bleek dat bij dalende temperaturen het verschil van beiden steeds kleiner werd. Op het eerste gezicht is dat vanzelfsprekend, omdat de term  $T\Delta S$  naar nul gaat. De afname van het verschil was echter zodanig dat men ging vermoeden dat de krommen  $\Delta F(T)$  en  $\Delta U(T)$  elkaar *rakend* in het absolute nulpunt zouden ontmoeten. Dus:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{d(\Delta F)}{dT} - \frac{d(\Delta U)}{dT} \right] = 0$$

Bij gegeven temperatuur is  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ , zodat de limiet wordt:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{d(\Delta U)}{dT} - \Delta S - T \frac{d(\Delta S)}{dT} - \frac{d(\Delta U)}{dT} \right] = 0$$

waaruit volgt

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \Delta S + T \frac{d(\Delta S)}{dT} \right] = 0$$

ofwel:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \tag{9.1}$$

Nernst heeft deze uitspraak (9.1) in 1906 gedaan. De uitspraak was gebaseerd op isotherme chemische reacties bij lage temperaturen en men ziet hoe wezenlijk het werk van Linde, Dewar en Kamerlingh Onnes aan de vloeibaarmaking van gassen was. Bij chemische omzettingen treden aan het begin en aan het eind geheel verschillende substanties (componenten) op. Vergelijking (9.1) betekent dus dat voor  $T \rightarrow 0$  de molaire entropie voor alle componenten dezelfde waarde moet hebben. We kiezen de molaire entropie en niet de specifieke entropie, omdat de molaire entropie fundamenteeler is. Deze molaire entropie kan men dan een willekeurige, afgesproken waarde geven, bijvoorbeeld nul.

Het is Planck geweest die het theorema van Nernst een formulering heeft gegeven die uitgaat boven de oorspronkelijke bewering. Pas in die formulering is dit theorema de Derde Hoofdwet geworden:

*De Derde Hoofdwet van de Thermodynamica:* De bijdrage tot de entropie van een systeem, afkomstig van welke oorzaak ook, dat in intern thermodynamisch evenwicht verkeert, nadert tot de waarde nul als de temperatuur naar nul gaat.

De zinsneden ‘van welke oorzaak ook’ en ‘in intern thermodynamisch evenwicht’ hebben diepgaande gevolgen. Een voorbeeld is de samenstelling van de stof waarop men de Derde Hoofdwet wil toepassen: er mag geen sprake zijn van een mengsel van componenten. Een ander voorbeeld: de stof mag niet in een metastabiele toestand verkeren.

Het is duidelijk dat deze Derde Hoofdwet de willekeurige keuze:  $S = 0$  bij  $p = 101\,325$  Pa en  $T = 298$  K overbodig maakt. We zullen in § 9.3 laten zien dat deze Hoofdwet op vele manieren getoetst kan worden. In § 9.4 zullen we dan laten zien hoe uit metingen de absolute waarde van de entropie van zuivere stoffen bepaald kan worden.

## 9.2. Affiniteit versus snelheid van een omzetting

De verandering van de helmholtzfunctie bij een isotherme en isochore chemische reactie geeft de *richting* aan waarin dit proces zal verlopen. De berekende waarde van  $\Delta F$  zegt echter niets over de *snelheid* waarmee dit gebeurt. De thermodynamische Hoofdwetten bevatten niet de tijd als variabele en de afloop van een gebeurtenis als functie van de tijd kan daarom alleen volgen uit beschouwingen die los staan van de thermodynamica. Deze *reactiekinetica* is gebaseerd op de quantummechanica. Het gaat erom of twee (of meer) verschillende moleculen die bij elkaar in de buurt komen zodanig in wisselwerking treden dat reactieproducten ontstaan.

Daarbij speelt de relatieve kinetische energie  $\epsilon_k$  een rol, maar dat is niet alles. Dat ziet men dadelijk als men denkt aan de rol van een katalysator, die zelf bij een reactie in principe onveranderd blijft maar de reactie enorm kan versnellen.

Een voorbeeld is knalgas (twee delen waterstofgas en één deel zuurstofgas). Men kan dat onbeperkt in een afgesloten vat bewaren zonder dat er water ontstaat; toch is  $f_{\text{H}_2\text{O}} \ll f_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}f_{\text{O}_2}$ . Toevoeging van een katalysator als platinadraad doet de reactiesnelheid groot worden. Een lokale temperatuurverhoging door middel van een vonkje maakt de reactiesnelheid enorm groot, zoals de naam van het gasmengsel aangeeft. Samenvattend:

De thermodynamica geeft de richting van een proces aan en voorspelt de ligging van (reactie)evenwichten. De thermodynamica zegt niets over de snelheid waarmee processen verlopen.

### 9.3. Voorspellingen en toetsingen van de Derde Hoofdwet

Wanneer een nieuwe theorie wordt geopperd die een zeker vertrouwen wekt, omdat hij bekende experimentele gegevens op een elegante manier in een mathematische vorm weet te verenigen, dan dient men steeds na te gaan welke voorspellingen de theorie doet op niet of weinig ontgonnen terrein. Als deze voorspellingen steeds experimenteel bevestigd worden, dan kan het zijn dat men de theorie verheft tot algemeen geldige Hoofdwet. Zo is het ook met het Theorema van Nernst gegaan. Het probleem was hier dat serieuze metingen in de buurt van  $T = 0$  pas gedaan konden worden nadat op redelijk grote schaal helium vloeibaar gemaakt kon worden. Een paar van deze experimenten volgen hieronder.

#### 9.3.1. De warmtecoëfficiënt $C_p$

Men kan schrijven:  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_p$ . Als  $T$  tot nul nadert, nadert  $\ln T$  tot min

oneindig, terwijl  $S$  tot nul nadert. De conclusie moet zijn:  $\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$ . Dit wordt door

alle metingen bevestigd (zie bijvoorbeeld de figuren 11.5 en 9.5). Een analoog bewijs geldt natuurlijk voor  $C_V$ .

#### 9.3.2. De uitzettingscoëfficiënt

Uit de maxwellrelatie:  $(\partial S / \partial p) T = -(\partial V / \partial T)_p$  volgt dat in een  $p, V, T$ -systeem de uitzettingscoëfficiënt  $\alpha_V = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$  naar nul moet gaan als de temperatuur tot het absolute nulpunt nadert: volgens de Derde Hoofdwet gaat  $(\partial S / \partial p)_T$  daar naar nul en dus moet  $\alpha_V$  naar nul gaan. Integreren we namelijk de maxwellrelatie naar de druk bij constante temperatuur dan vinden we:

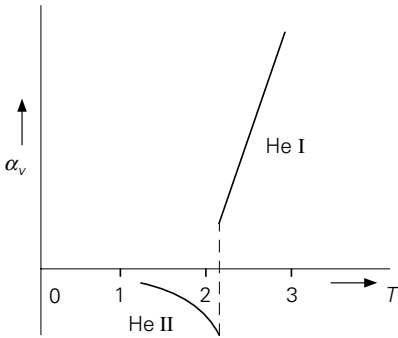
$$S(p_2, T) - S(p_1, T) = - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

waaruit volgt

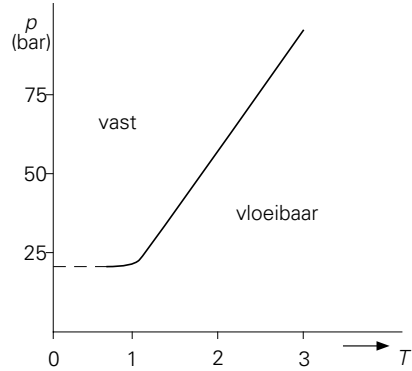
$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(p_2, T) - S(p_1, T)] = 0 = - \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right]$$

Als de temperatuur tot nul nadert, moet de integrand van de laatste uitdrukking naar nul gaan; dus is  $\lim_{T \rightarrow 0} (\alpha_V) = 0$ . Alle metingen hebben dat bevestigd, ook metingen aan

helium dat onder eigen dampdruk tot de laagst bereikbare temperatuur vloeibaar blijft (zie figuur 9.1).



Figuur 9.1. De uitzettingscoëfficiënt van helium (Kerr en Taylor).



Figuur 9.2.  $dp/dT$  van helium  $\rightarrow 0$  bij  $T \rightarrow 0$ .

### 9.3.3. De vergelijking van Clausius-Clapeyron

De vergelijking van Clausius-Clapeyron luidt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

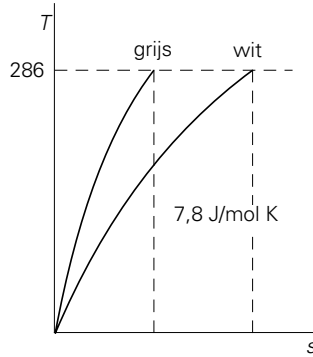
Hieruit zien we dat, omdat bij nadering van het absolute nulpunt het entropieverschil tot nul moet naderen,  $dp/dT$  eveneens naar nul moet gaan. Figuur 9.2 laat dit zien voor de overgang vast-vloeibaar van helium.

### 9.3.4. Een faseovergang bij lage temperatuur

Tin gaat bij 286 K over in een andere kristalvorm (grijs tin of “tinpest”). De overgangswarmte is precies gemeten; bij 286 K bedraagt die 2234 J/mol. Het entropieverschil bij die temperatuur is dus  $(s_{m,\text{wit}} - s_{m,\text{grijs}}) = 2234/286 = 7,81$  J/mol.K. Deze faseovergang verloopt traag; daarom kan men wit tin snel tot dicht bij  $T = 0$  K afkoelen zonder dat de overgang heeft plaats gehad en dan de warmtecapaciteit  $c_{\text{wit}}$  als functie van  $T$  meten tot 286 K. Ook van de grijze modificatie kan men na afkoeling de warmtecapaciteit meten als functie van de temperatuur. Uit deze metingen kan men dan bepalen:

$$s_{m,\text{wit}} - s_{m,\text{grijs}} = \int_0^{286} \frac{c_{m,\text{wit}} - c_{m,\text{grijs}}}{T} dT$$

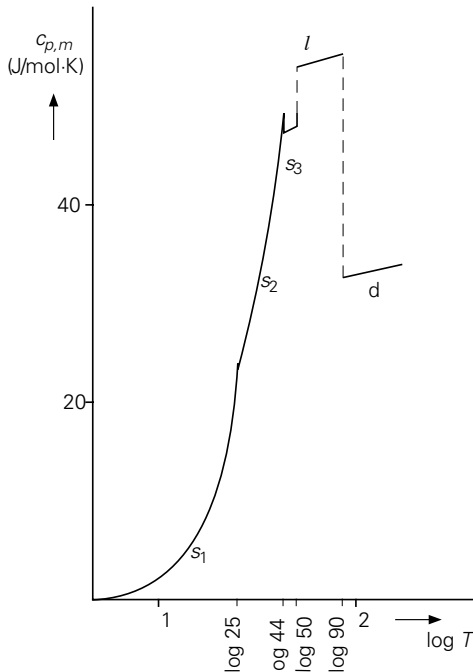
Men vindt:  $(7,8 \pm 0,1)$  J/mol.K. De veronderstelling dat de entropieën van beide modificaties bij  $T = 0$  gelijk zijn, is dus correct geweest. Het verloop van de entropieën is geschetst in figuur 9.3.



Figuur 9.3. De entropie van tin als functie van de temperatuur.

### 9.4. De absolute entropie en de standaardentropie

Als we bij  $T = 0$  stellen:  $S = 0$  voor alle zuivere stoffen in hun “perfecte toestand” dan kunnen we entropie bij alle andere temperaturen en drukken in principe uit metingen bepalen. Een voorbeeld ziet men in de figuren 9.4 en 9.5. In figuur 9.4 is het verloop van de molaire warmtecapaciteit  $c_{p,m}$  van zuurstof bij 101 325 Pa als functie van temperatuur weergegeven tot boven het kookpunt.



Figuur 9.4. Het verloop van de molaire warmtecapaciteit bij constante druk  $c_{p,m}$  van  $O_2$  bij 101 325 Pa.

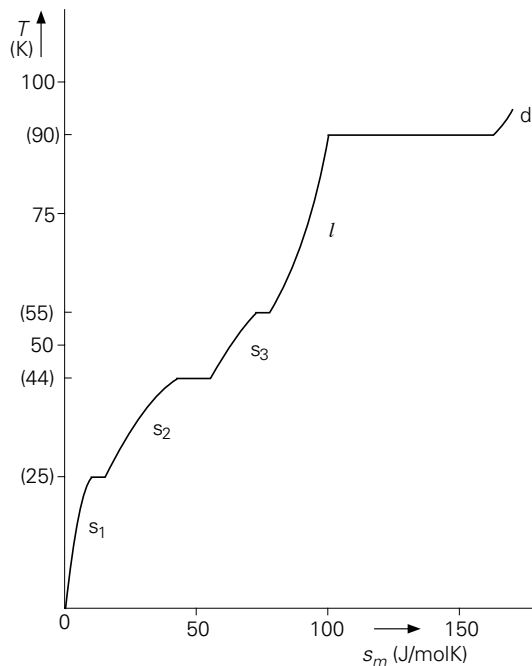
Men ziet drie vaste fasen, één vloeibare fase en de gasfase na elkaar optreden. In figuur 9.5 is het  $T,s$ -diagram getekend, dat uit het  $c_p,T$ -diagram volgt door integratie:

$$s_m(T) = \int_0^T \frac{c_{p,m}(T)}{T} dT.$$

Bij de faseovergangen moet men de overgangswarmten meten;

die ziet men in het  $T,s$ -diagram terug als horizontale lijnstukken.

Van talloze zuivere stoffen is op deze manier de *absolute standaard* entropie bepaald bij de eerder genoemde, afgesproken temperatuur 298,15 K en 101325 Pa. In allerlei tabellen zijn die gegevens te vinden. Daarin vindt men stoffen als gasvormig en ideaal aangegeven die dat onder de gegeven condities beslist niet zijn. Dan heeft men te maken met een hypothetische toestand die uit de werkelijke is afgeleid. Neem bijvoorbeeld  $\text{H}_2\text{O}$ . Deze stof heeft bij 273,15 K een dampdruk van 3166 Pa. Men neemt nu als standaardentropie de gemeten entropie van een mol van de dampfase, vermeerderd met de entropieverandering die dit gas zou ondergaan als we het zouden comprimeren van 3166 Pa tot 101 325 Pa, waarbij het gas als ideaal wordt beschouwd.



Figuur 9.5. Het  $T,s$ -diagram van  $\text{O}_2$  bij  $p = 101\,325\text{ Pa}$ .

Het grote belang van de kennis van de absolute standaard entropieën is te begrijpen als men denkt aan thermodynamische processen waarbij een chemische omzetting plaats vindt. Bij een enkelvoudige stof kan men de entropie in een willekeurige afgesproken toestand gelijk aan nul stellen, zoals we vroeger ook deden. Bij

integratie over een toestandsverandering valt deze keuze weer weg. Zijn echter bij een proces in de begintoestand andere componenten aanwezig dan in de eindtoestand, dan kan men deze willekeurige keuze niet meer doen.

## 9.5. De absolute - en de standaardenthalpie?

Voor enthalpie (en Gibbs vrije energie) kan er geen absoluut nulpunt beschouwd worden en kunnen er dus ook geen absolute waarden gegeven worden. Dit vormt op zich echter geen probleem omdat we toch steeds maar geïnteresseerd zijn in wijzigingen in enthalpie (of Gibbs vrije energie) bij fase-overgangen of reacties. Er moet dan wel een referentie afgesproken worden (zoals bijvoorbeeld zeeniveau vaak als referentie gebruikt wordt voor hoogte-metingen).

Per definitie stelt men de vormingsenthalpie van de elementen in stabiele vorm bij 298 K en 101325 Pa gelijk aan nul. Stabiele vorm wil zeggen: de vorm waarbij die elementen bij die temperatuur en druk van nature voorkomen. Zo is de standaard vormingsenthalpie (298 K, 101325 Pa) van H<sub>2</sub> nul, maar van atomaire waterstof groter dan nul, omdat we warmte moeten toevoeren om moleculaire H<sub>2</sub> te splitsen. Atomaire waterstof heeft dus een (in dit geval positieve) vormingsenthalpie, die verschilt van nul:

*Onder de vormingsenthalpie van een stof verstaat men de enthalpieverandering die optreedt als men bij 298 K en 101325 Pa die stof construeert uit de elementen in stabiele vorm.*

De vormingsenthalpie wordt voorgesteld door het symbool  $\Delta h_f^0$ , waarbij de boven-index <sup>0</sup> aangeeft dat de vormingsenthalpie bepaald is bij standaardtemperatuur en -druk. De aanduiding (g) (gas) bij een stof geeft aan dat de stof in de gasfase verkeert, (s) (solidus) dat de stof in de vaste fase verkeert en (l) (liquidus) geeft de vloeibare fase aan.

Zo is de vormingsenthalpie van H<sub>2</sub>O(l) gelijk aan -285,83 kJ/mol en voor H<sub>2</sub>O(g) -241,82 kJ/mol. De vorming van water(damp) door verbranding van waterstofgas met moleculaire zuurstof is dus een exotherm proces, waarbij meer warmte vrijkomt bij omzetting tot vloeistof dan tot damp. Het verschil tussen beide vormingsenthalpieën is de verdampingswarmte van water (bij 25°C en 1 atm).

Voor een groot aantal verbindingen is de vormingsenthalpie getabelleerd; een aantal waarden is samengevat in tabel 9.1.

Tabel 9.1. Standaardvormingsenthalpie  $\Delta h_f^0$  in kJ/mol van een aantal stoffen.

Br <sub>2</sub>	(g)	30,7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(l) (Zwavelzuur)	- 714,3
C	(s) (Grafiet)	0,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(aq) (Zwavelzuur)	- 811,3
C	(s) (Diamant)	1,9			
Hg	(g)	60,8	HF	(g)	- 268,6
P	(g)	317,1	HCl	(g) (Zoutzuur)	- 92,3
S	(s) (monoklien)	0,3	HBr	(g)	- 36,2
S	(s) (rhombisch)	0,0	HI	(g)	- 25,9
AgCl	(s)	- 120,0	H <sub>2</sub> S	(g)	- 20,1
Ag <sub>2</sub> O	(s)	- 30,6			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(s) (Corundum)	-1669,8	CO	(g) (Koolmonoxide)	- 110,5
CaCO <sub>3</sub>	(s) (Calciet)	-1206,9	CO <sub>2</sub>	(g) (Kooldioxide)	- 393,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(s) (Hematiet)	- 822,2	NH <sub>3</sub>	(g) (Ammoniak)	- 46,2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(s) (Magnetiet)	-1117,1	N <sub>2</sub> O	(g)	81,6
NaF	(s)	- 569,0	NO	(g)	90,3
NaCl	(s) (Keukenzout)	- 411,0	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(g)	72,8
NaBr	(s)	- 359,9	NO <sub>2</sub>	(g)	33,8
PbO	(s) (rood)	- 219,2	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(g)	9,7
PbO	(s) (geel)	- 217,9	PCl <sub>3</sub>	(g)	- 306,4
			PCl <sub>5</sub>	(g)	- 399,0
HNO <sub>3</sub>	(l)	- 173,2	UF <sub>6</sub>	(g)	-2112,9
HNO <sub>3</sub>	(aq)	- 206,6	CaO	(g)	- 635,5

Tabel 9.2. Waarden voor de molaire vormings-Gibbs vrije energie  $\Delta g_f^0$  (in kJ/mol) en absolute molaire entropie  $s_m^0$  (in kJ/mol K) van een aantal verbindingen onder standaardcondities (25 °C en 1 atm).

	$\Delta g_f^0$	$s_m^0$		$\Delta g_f^0$	$s_m^0$
H <sub>2</sub> (g)	0	130,6	NO (g)	86,7	210,6
H <sub>2</sub> O (l)	-237,2	70,2	NO <sub>2</sub> (g)	51,8	240,5
H <sub>2</sub> S (aq)	-27,4	122,2	O <sub>2</sub> (g)	0	205,0
HCl (g)	-95,3	186,7	SO <sub>2</sub> (g)	-300,4	248,5
K (s)	0	63,6	SO <sub>3</sub> (g)	-370,4	257,5
KBr (s)	-392,2	96,4	Zn (s)	0	41,6
KOH (aq)	-439,6	79,0	ZnO (s)	-318,2	43,9

Volledig analoog wordt ook voor de Gibbs vrije energie afgesproken om deze voor elementen in de stabiele vorm bij 298 K en 1 atm op nul vast te leggen. Getabelleerde waarden (tabel 9.2) hebben dan weer betrekking op de verandering in Gibbs vrije energie wanneer een verbinding vanuit de elementen in de stabiele vorm aangemaakt wordt bij 298 K en 1 atm. Zo is de vormings-Gibbs vrije energie  $\Delta g_f^0$

van  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  gelijk aan  $-237,13 \text{ kJ/mol}$  en voor  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $-228,57 \text{ kJ/mol}$ . Bij  $25^\circ\text{C}$  en 1 atm is de vormings-Gibbs vrije energie van de vloeibare vorm van water dus lager dan van de dampvorm, zodat waterdamp onder die omstandigheden zal condenseren (streven naar minimale Gibbs vrije energie).

Rekening houdend met het feit dat andere referentietoestanden gebruikt worden voor enthalpie (nul voor elementen in stabiele toestand bij  $25^\circ\text{C}$  en 1 atm) en entropie (nul bij 0 K) is het ook evident dat enthalpie en entropie niet zo maar kunnen gecombineerd worden om de Gibbs vrije energie(verandering) te bepalen. We kunnen echter wel eerst de enthalpieverandering bepalen (door vergelijken van waarden met zelfde referentie) en ook de entropieverandering (door vergelijken van waarden met zelfde referentie). Op basis van de berekende enthalpie- en entropieveranderingen kan dan wel de verandering in Gibbs vrije energie bepaald worden.

Merk op dat eventueel ook andere referentietoestanden gebruikt kunnen worden voor enthalpie, Gibbs vrije energie en zelfs entropie. Zo wordt voor fase-overgangen met water vaak gebruik gemaakt van de stoomtabellen (tabel 9.3). Hierbij worden zowel enthalpie en entropie op nul gezet voor water in de vloeibare vorm bij een temperatuur van  $0^\circ\text{C}$ .

Tabel 9.3. Eigenschappen van verzadigd water: temperatuur tabel (Bron: J. H. Keenan, F.G. Keyes, P.G. Hill, J. G. Moore, *Steam Tables*, Wiley, New York, 1969. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

$v$ ,  $\text{dm}^3/\text{kg}$ ;  $u$ ,  $\text{kJ/kg}$ ;  $h$ ,  $\text{kJ/kg}$ ;  $s$ ,  $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ; 1 bar = 0.1 MPa

temp. $^\circ\text{C}$ $T$	Specifiek volume		Inwendige energie		Enthalpie		Entropie			
	druk bar $P$	verz. vloeistof $v_f$	verz. damp $v_g$	verz. vloeistof $u_f$	verz. damp $u_g$	verz. vloeistof $h_f$	verdamp- ping $r = h_g - h_f$	verz. damp $h_g$	verz. vloeistof $s_f$	verz. damp $s_g$
0	0.00611	1.0002	206278	-0.03	2375.4	-0.02	2501.4	2501.3	0.001	9.1565
4	0.00813	1.0001	157232	16.77	2380.9	16.78	2491.9	2508.7	0.0610	9.0514
5	0.00872	1.0001	147120	20.97	2382.3	20.98	2489.6	2510.6	0.0761	9.0257
6	0.00935	1.0001	137734	25.19	2386.6	25.20	2487.2	2512.4	0.0912	9.0003
8	0.01072	1.0002	120917	33.59	2386.4	33.60	2482.5	2516.1	0.1212	8.9501
10	0.01228	1.0004	106379	42.00	2389.2	42.01	2477.7	2519.8	0.1510	8.9008
11	0.01312	1.0004	99857	46.20	2390.5	46.20	2475.4	2521.6	0.1658	8.8765
12	0.01402	1.0005	93784	50.41	2391.9	50.41	2473.0	2523.4	0.1806	8.8524
13	0.01497	1.0007	89124	54.60	2393.3	54.60	2470.7	2525.3	0.1953	8.8285
14	0.01598	1.0008	82848	58.79	2394.7	58.80	2468.3	2527.1	0.2099	8.8048
15	0.01705	1.0009	77926	62.99	2396.1	62.99	2465.9	2528.9	0.2245	8.7814
16	0.01818	1.0011	73333	67-18	2397.4	67.19	2463.6	2530.8	0.2390	9.7582
17	0.01938	1.0012	69044	71.38	2398.8	71.38	2461.2	2532.6	0.2535	8.7351
18	0.02064	1.0014	65038	75.57	2400.2	75.58	2458.8	2534.4	0.2679	8.7123
19	0.02198	1.0016	61293	79.76	2401.6	79.77	2456.5	2536.2	0.2823	8.6897
20	0.02339	1.0018	57791	83.95	2402.9	83.96	2454.1	2538.1	0.2966	8.6672
21	0.02487	1.0020	54514	88.14	2404.3	88.14	2451.8	2539.9	0.3109	8.6450
22	0.02645	1.0022	51447	92.32	2405.7	92.33	2449.4	2541.7	0.3251	8.6229
23	0.02810	1.0024	48574	96.51	2407.0	96.52	2447.0	2543.5	0.3393	8.6011
24	0.02985	1.0027	45883	100.70	2408.4	100.70	2444.7	2545.4	0.3534	8.5794
25	0.03169	1.0029	43360	104.88	2409.9	104.89	2442.3	2547.2	0.3674	8.5580
26	0.03363	1.0032	40994	109.06	2411.1	109.07	2439.9	2549.0	0.3814	8.5367
27	0.03567	1.0035	38774	113.25	2412.5	113.25	2437.6	2550.8	0.3954	8.5156
28	0.03782	1.0037	36690	117.42	2413.9	117.43	2435.2	2552.6	0.4093	8.4946
29	0.04008	1.0040	34733	121.60	2415.2	121.61	2432.8	2554.5	0.4231	8.4739
30	0.04246	1.0043	32894	125.78	2416.6	125.79	2430.5	2556.3	0.4369	8.4533
31	0.04496	1.0046	31165	129.96	2418.0	129.97	2428.1	2558.1	0.4507	8.4329
32	0.04759	1.0050	29540	134.14	2419.3	134.15	2425.7	2559.9	0.4644	8.4127
33	0.05034	1.0053	28011	138.32	2420.7	138.33	2423.3	2561.7	0.4781	8.3927
34	0.05324	1.0056	26571	142.50	2422.0	142.50	2421.0	2563.5	0.4917	8.3728

35	0.05628	1.0060	25216	146.67	2423.4	146.68	2418.6	2565.3	0.5053	8.3531
36	0.05947	1.0063	23940	150.85	2424.7	150.86	2416.2	2567.1	0.5188	8.3336
38	0.06632	1.0071	21602	159.20	2427.4	159.21	2411.5	2570.7	0.5458	8.2950
40	0.07384	1.0078	19523	167.56	2430.1	167.57	2406.7	2574.3	0.5725	8.2570
45	0.09593	1.0099	15258	188.44	2436.1	188.45	2394.8	2583.2	0.6387	8.1648
50	.1235	1.0121	12032	209.32	2443.5	209.33	2382.7	2592.1	.7038	8.0763
55	.1576	1.0146	9568	230.21	2450.1	230.23	2370.7	2600.9	.7679	7.9913
60	.1994	1.0172	7671	251.11	2456.6	251.13	2358.5	2609.6	.8312	7.9096
65	.2503	1.0199	6197	272.02	2463.1	272.06	2346.2	2618.3	.8935	7.8310
70	.3119	1.0228	5042	292.95	2469.6	292.98	2333.8	2626.8	.9549	7.7553
75	.3859	1.0259	4131	313.90	2475.9	313.93	2321.4	2635.3	1.0155	7.6824
80	.4739	1.0291	3407	334.86	2482.2	334.91	2308.8	2643.7	1.0753	7.6122
85	.5783	1.0325	2828	355.84	2488.4	355.90	2296.0	2651.9	1.1343	7.5445
90	.7014	1.0360	2361	376.85	2494.5	376.92	2283.2	2660.1	1.1925	7.4791
95	.8455	1.0397	1982	397.88	2500.6	397.96	2270.2	2668.1	1.2500	7.4159
100	1.0133	1.0435	1673	418.94	2506.5	419.04	2257.0	2676.1	1.3069	7.3549
110	1.433	1.0516	1210	461.14	2518.1	461.30	2230.2	2691.5	1.4185	7.2387
120	1.985	1.0603	891.9	503.50	2529.3	503.71	2202.6	2706.3	1.5276	7.1296
130	2.701	1.0697	668.5	546.02	2539.9	546.31	2174.2	2720.5	1.6344	7.0269
140	3.613	1.0797	508.9	588.74	2550.0	589.13	2144.7	2733.9	1.7391	6.9299
150	4.758	1.0905	392.8	631.68	2559.5	632.20	2114.3	2746.5	1.8418	6.8379
160	6.178	1.1020	307.1	674.86	2568.4	675.55	2082.6	2758.1	1.9427	6.7502
170	7.917	1.1143	242.8	718.33	2576.5	719.21	2049.5	2768.7	2.0419	6.6663
180	10.02	1.1274	194.1	762.09	2583.7	763.22	2015.0	2778.2	2.1396	6.5857
190	12.54	1.1414	156.5	806.19	2590.0	807.62	1978.8	2786.4	2.2359	6.5079
200	15.54	1.1565	127.4	850.65	2595.1	852.45	1940.7	2793.2	2.3309	6.4323
210	19.06	1.1726	104.4	895.53	2599.5	897.76	1900.7	2798.5	2.4248	6.3585
220	23.18	1.1900	86.19	940.87	2602.4	943.62	1858.5	2807.1	2.5178	6.2861
230	27.95	1.2088	71.58	986.74	2603.9	990.12	1813.8	2804.0	2.6099	6.2146
240	33.44	1.2291	59.76	1033.2	2604.0	1037.3	1766.5	2803.8	2.7015	6.1437
250	39.73	1.2512	50.13	1080.4	2602.4	1085.4	1716.2	2801.5	2.7927	6.0730
260	46.88	1.2755	42.21	1128.4	2599.0	1134.4	1662.5	2796.6	2.8838	6.0019
270	54.99	1.3023	35.64	1177.4	2593.7	1184.5	1605.2	2789.7	2.9751	5.9301
280	64.12	1.3321	30.17	1227.5	2586.1	1236.0	1543.6	2779.6	3.0668	5.8571
290	74.36	1.3656	25.57	1278.9	2576.0	1289.1	1477.1	2766.2	3.1594	5.7821
300	85.81	1.4036	21.67	1332.0	2563.0	1344.0	1404.9	2749.0	3.2534	5.7045
320	112.7	1.4988	15.49	1444.6	2525.5	1461.5	1238.6	2700.1	3.4480	5.5362
340	145.9	1.6379	10.80	1570.3	2464.6	1594.2	1027.9	2622.0	3.6594	5.3357
360	186.5	1.8925	6.945	1725.2	2351.5	1760.5	720.5	2481.0	3.9147	5.0526
374.14	220.9	3.155	3.155	2029.6	2029.6	2099.3	0	2099.3	4.4298	4.4298

## 9.6. Overzicht hoofdstuk 9

Derde Hoofdwet:  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ ;  $T = 0$  is niet te bereiken

Absolute entropie; standaard-entropie