

Wykład 14

**Zmiana entropii w przemianach odwracalnych:
przemiany obiegu Carnota,
sprężanie gazu półdoskonałego ze schładzaniem,
izobaryczne wytwarzanie i przegrzewanie pary technicznej**

**Przemiany izentropowe gazu doskonałego i półdoskonałego
przykład: silnik spalinowy (model standardowy z powietrzem)**

Izentropowe sprężanie pary (na przykładzie R-134a)

Równania Gibbsa

Zmiana entropii masy kontrolnej w przemianie nieodwracalnej

Generacja entropii w układzie zamkniętym

Generacja entropii; transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur

Zasada wzrostu entropii; II zasada termodynamiki

**Zmiany entropii masy kontrolnej w czasie;
równanie kinetyczne**

Zmiana entropii w przemianach odwracalnych

Nierówność Clausiusa: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ staje się równością dla

obiegów odwracalnych: $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ co prowadzi do funkcji stanu S

zwanej entropią. Dla przemiany $1 \rightarrow 2$ zachodzi : $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{odwr}}$.

W tablicach przyjmuje się jakiś stan odniesienia o entropii którą oznaczmy S_0 (np. dla wody S_0 jest na ogół entropią cieczy w punkcie potrójnym). Ponieważ:

$$S_2 - S_1 = S_2 - S_0 - (S_1 - S_0) = \int_0^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{odwr}} - \int_0^1 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{odwr}}$$

widać, że wybór stanu odniesienia jest obojętny, przynajmniej dopóki interesują nas różnice entropii a nie jej wartości bezwzględne.

możemy zatem przyjąć, że: $S_n \equiv S_n - S_0 = \int_0^n \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{jakaś odwr}}$

i taka właśnie jest procedura zastosowana w tablicach termodynamicznych.

Zmiana entropii w przemianach obiegu Carnota

Obieg Carnota $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

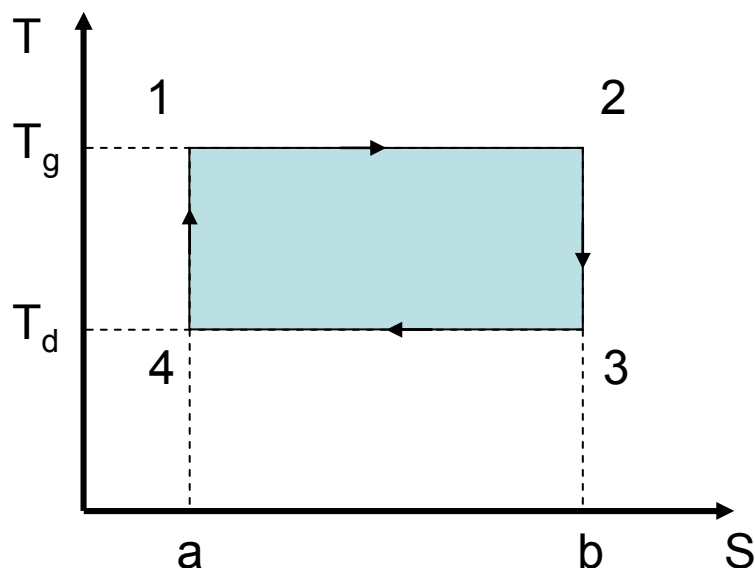


Diagram (T, S) dla obiegu Carnota

pole (12ba1) – ciepło Q_g pobrane z T_g

pole (34ab3) – ciepło Q_d oddane do T_d

pole zaciemnione (12341) praca

wykonana, $W = Q_g - Q_d$

wydajność, praca, ciepła Q_g i Q_d :

zmiany z temperaturami T_g i T_d

$1 \rightarrow 2$. Izotermiczny pobór ciepła ze źródła górnego, T_g :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{T=T_g} = \frac{1}{T_g} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_g}{T_g}$$

$2 \rightarrow 3$. Adiabatyczne rozprężanie (bez wymiany ciepła):

$$S_3 - S_2 = 0$$

$3 \rightarrow 4$. Izotermiczne wydalenie ciepła do źródła dolnego, T_d :

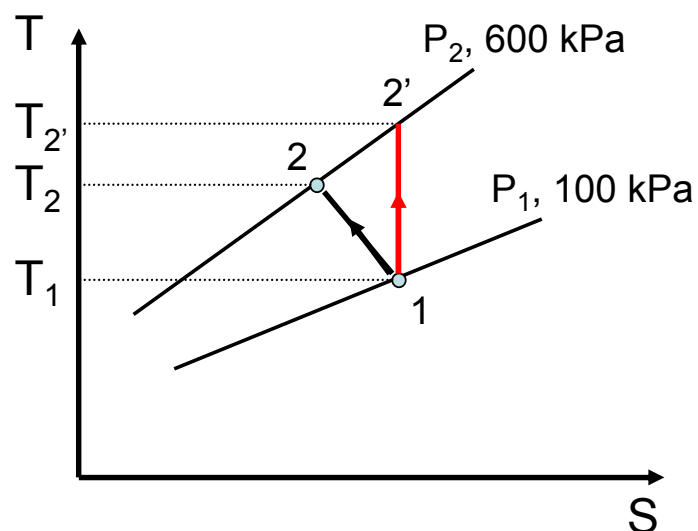
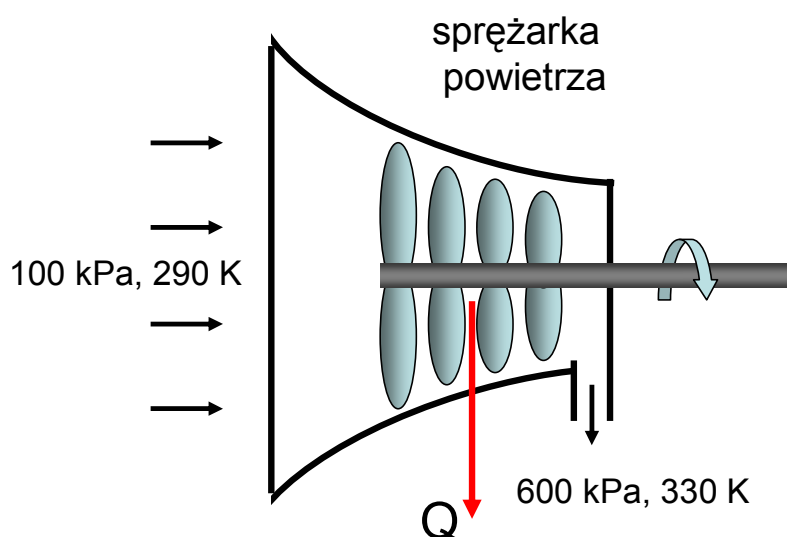
$$S_4 - S_3 = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{T=T_d} = \frac{1}{T_d} \int_3^4 \delta Q = \frac{Q_d}{T_d}$$

$4 \rightarrow 1$. Adiabatyczne sprężanie (bez wymiany ciepła):

$$S_1 - S_4 = 0$$

Przemiany $2 \rightarrow 3$ i $4 \rightarrow 1$: odwracalne i adiabatyczne $\equiv$ izentropowe (stała entropia)

Zmiana entropii... sprężanie gazu półdoskonałego ze schładzaniem



Sprężanie powietrza; izentropowe i ze stratą ciepła (schładzaniem)

Powietrze jest sprężane ze stanu początkowego (100 kPa, 27°C) do stanu końcowego (600 kPa, 57°C). Obliczyć zmianę entropii powietrza w wyniku tego procesu przy pomocy tablic termodynamicznych.

WZÓR (wykład 13, w kJ/kg·K):

$$s_2 - s_1 = \left(s_{T_2}^0 - s_{T_1}^0 \right) - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Rozwiązanie (tablica A.7 SBvW):

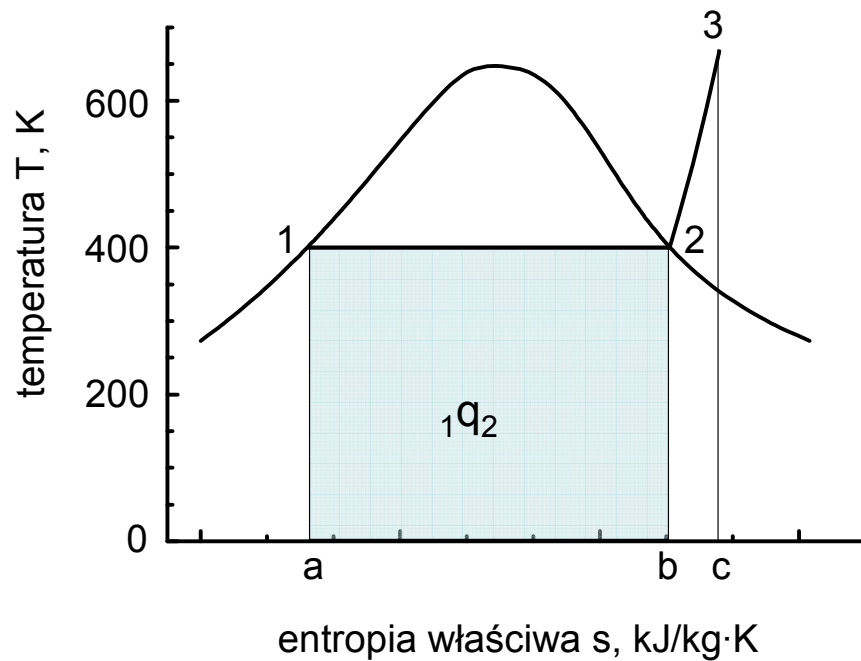
= [(6,9646 – 6,8352)kJ/kg·K] –
(0,287kJ/kg·K)·ln(600kPa/100kPa) = 0,1294 –
0,287·1,7918 = **– 0,3848kJ/kg·K** (entropia spada
wskutek odpływu ciepła z układu (schładzanie))

Gdyby nie strata ciepła, przemiana byłaby
izentropowa ($s_2 = s_1$) i wówczas:

$$s_{T_2}^0 = s_{T_1}^0 + R \ln \frac{P_2}{P_1} = 7,3492 \text{ kJ/kg·K}$$

co odpowiada $T_2 = \mathbf{208,9^\circ\text{C}}$
(w porównaniu z 57°C)

Zmiana entropii... izobaryczne wytwarzanie pary technicznej ...



**Diagram (T, s) dla procesu 1 → 2
wytwarzania pary z cieczy nasyconej**

**Pole pod krzywą na diagramie (T, s) to
ciepło przekazane lub oddane**

**Wytwarzanie pary przy stałym ciśnieniu:
przemiana 1 (ciecz nasycona) → 2 (para
nasycona sucha)**

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{m} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{mT} \int_1^2 dQ = \frac{{}_1q_2}{T}$$

gdzie T – temperatura nasycenia (wrzenia) i:

$${}_1q_2 = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 T ds$$

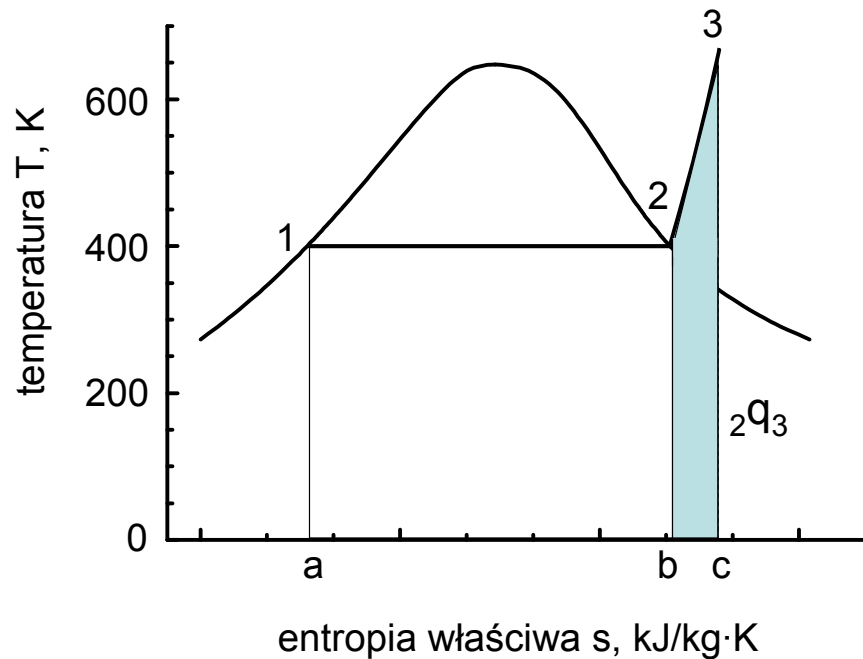
jest polem powierzchni pod krzywą
przemiany 1 → 2, pole (12ba1).

Dla przemiany izobarycznej:

$${}_1q_2 = h_2 - h_1 \quad \text{bo, z I zasady:}$$

$${}_1q_2 = u_2 - u_1 + \int_1^2 P dv = u_2 - u_1 + P(v_2 - v_1) = {}_1(u + Pv)_2 = h_2 - h_1$$

Zmiana entropii... przegrzewanie pary technicznej ...



Przemiana $2 \rightarrow 3$, przegrzewanie pary:

$$s_3 - s_2 = \frac{1}{m} \int_2^3 \frac{\delta Q}{T}$$

Znając stan 2 (np. T i P , wiemy także że to para nasycona sucha) i stan 3 (P i T) możemy wyznaczyć zmianę entropii z tablic lub programu TEST.

Ciepło przekazane w trakcie przegrzewania:

$${}_2q_3 = \int_2^3 \delta Q = \int_2^3 T ds$$

jest polem powierzchni pod krzywą przemiany, czyli polem ($23cb^2$). Obliczyć ciepło przegrzewania można z I zasady:

$${}_2q_3 = u_3 - u_2 + P(v_3 - v_2) = h_3 - h_2$$

wykorzystując fakt, że także ta część procesu przygotowania pary technicznej przebiega przy stałym ciśnieniu (izobarycznie).

Przemiany izentropowe gazu doskonałego i półdoskonałego

GAZ DOSKONAŁY

Przypomnienie (wykład 13):

$$s_2 - s_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$s_2 - s_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Ze wzorów tych, dla przemiany izentropowej ($s_2 = s_1$) otrzymamy:

$$1 = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{C_P - C_V}$$

$$1 = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_P} \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{C_P - C_V}$$

co prowadzi do wzorów, które otrzymaliśmy dla przemiany adiabatycznej gazu doskonałego w wykładzie 6:

$$PV^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad T^{-\gamma} P^{\gamma-1} = \text{const} \quad \text{gdzie:} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Wzory te otrzymaliśmy przy założeniu, że ciepła właściwe C_P i C_V nie zależą od temperatury.

GAZ DOSKONAŁY

dla gazu półdoskonałego musimy uwzględnić zależność C_p i C_v od temperatury (pojawiają się całki):

GAZ PÓLDOSKONAŁY

Przypomnienie (wykład 13):

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C_v}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Ze wzoru z C_p , dla przemiany izentropowej ($s_2 = s_1$) otrzymamy:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{R} \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT = \frac{1}{R} \left(\int_{T_1}^{T_0} \frac{C_p}{T} dT + \int_{T_0}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \right) = \frac{1}{R} (s_2^0 - s_1^0)$$

co prowadzi do:

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left(\frac{1}{R} (s_2^0 - s_1^0) \right) = \frac{\exp \left(\frac{s_2^0}{R} \right)}{\exp \left(\frac{s_1^0}{R} \right)} = \frac{P_{r2}}{P_{r1}}$$

gdzie: $P_r(T) = \exp \left(\frac{s_T^0}{R} \right)$ nazywamy ciśnieniem względnym (relative pressure).

Wykorzystując równanie stanu gazu doskonałego: $Pv = RT$

mamy, dla stanów 1 i 2:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{RT_2}{P_2} \frac{P_1}{RT_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_2}{T_1} \frac{P_{r1}}{P_{r2}} = \frac{T_2/P_{r2}}{T_1/P_{r1}} = \frac{v_{r2}}{v_{r1}}.$$

gdzie wielkość $v_r = T/P_r$ to objętość właściwa względna (relative specific volume), która zależy tylko od temperatury i, podobnie jak P_r , jest tablicowana (dla powietrza zobacz tablicę A.7 SBvW).

Model standardowy silników spalinowych

Gaz roboczy to powietrze (pomijamy paliwo i produkty spalania) i zakładamy także, że:

- 1) **gaz roboczy** pracuje w obiegu zamkniętym i zachowuje się jak **gaz półdoskonały**
- 2) wszystkie **procesy** tworzące obieg są **odwracalne**
- 3) proces spalania paliwa zastępujemy **procesem dodawania ciepła z zewnętrznego źródła**
- 4) proces usuwania spalin (wydechu) zastępujemy **procesem wydalenia ciepła**, który przywraca gazowi roboczemu stan początkowy.

Przykład

W silniku samochodowym powietrze jest sprężane odwracalnie i adiabatycznie. Temperatura i ciśnienie początkowe wynoszą 25°C i 95 kPa. Jeśli stopień sprężania V_2/V_1 w układzie cylinder – tłok wynosi 8, jaka będzie temperatura powietrza po sprężeniu? Jakie będzie ciśnienie sprężania (kompresja)?

Rozwiązanie

Zastosujemy wyprowadzone wcześniej wzory dla przemiany izentropowej:

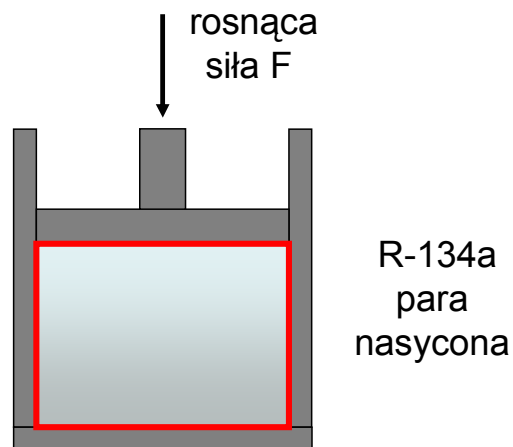
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{P_1}{P_2} = \frac{v_{r2}}{v_{r1}}$$

Dla $T = 298,15$ K, wartość v_r odczytana z tablic, wynosi: 182,288. A zatem v_r dla temperatury końcowej (nieznanej) wyniesie: $182,288/8 = 22,786$. Z tablicy A.7 (SbvW) odczytujemy, że temperatura końcowa sprężonego powietrza będzie zawarta pomiędzy 660 K (23,662) i 680 K (21,818). Interpolacja liniowa daje 669,6 K (**396,5°C**).

Ciśnienie $P_2 = P_1 \cdot (T_2/T_1) \cdot (v_{r1}/v_{r2}) = 95 \cdot (669,6/298,15) \cdot 8 = \mathbf{1707}$ kPa.

Wyniki z programu TEST: $T_2 = \mathbf{392,3^\circ C}$ i $P_2 = \mathbf{1696}$ kPa

Izentropowe sprężanie pary (na przykładzie R-134a)



Parę nasyconą R-134a (-5°C) sprężamy w procesie izentropowym (adiabatycznym odwracalnym) do ciśnienia 1,0 MPa.

Jaka będzie temperatura sprężonego czynnika?

Oblicz pracę wykonaną w tym procesie.

Rozwiązanie:

1. Analiza:

I zasada: ${}_1w_2 = u_2 - u_1$

II zasada: $s_2 = s_1$

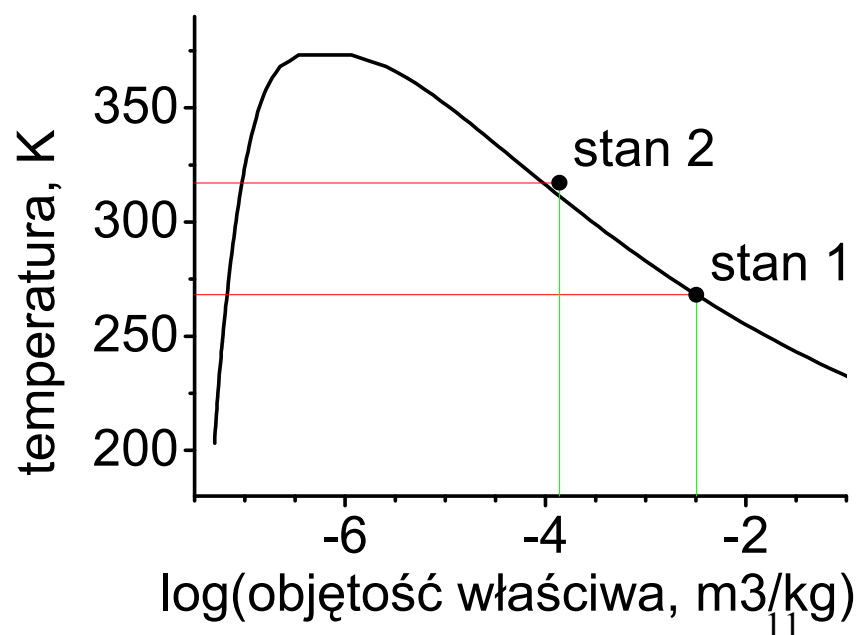
Program TEST:

kalkulator PC, R134a. Wprowadzamy dane dla stanu 1:

-5°C , $x = 1$. Wyliczamy, $P_1 = 244.5 \text{ kPa}$,
 $v_1 = 0.0826 \text{ m}^3/\text{kg}$, $u_1 = 226,17 \text{ kJ/kg}$,
 $h_1 = 246.36 \text{ kJ/kg}$, $s_1 = 0,9297 \text{ kJ/kgK}$,

Wprowadzamy stan 2: $P_2 = 1,0 \text{ MPa}$,
 $s_2 = s_1$. Wyliczamy. Otrzymujemy **parę przegrzaną** o temp. $44,06^{\circ}\text{C}$ o energii wewnętrznej $u_2 = 254,69 \text{ kJ/kg}$.

Praca ${}_1w_2 = 254,69 - 226,17 = 28,52 \text{ kJ/kg}$



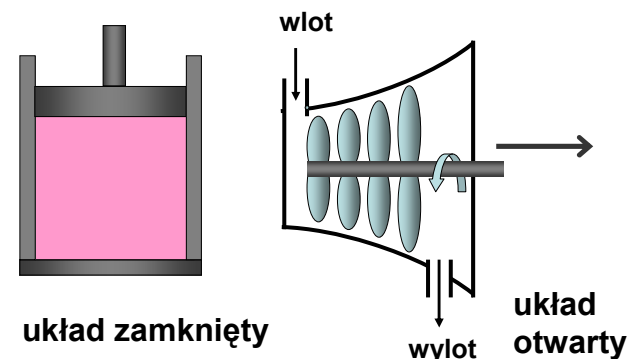
Równania Gibbsa

Równania Gibbsa to dwa ważne związki pomiędzy parametrami termodynamicznymi dla substancji prostej i ściśliwej:

$$TdS = dU + PdV$$

$$TdS = dH - VdP$$

obie relacje obowiązują dla procesów odwracalnych i nieodwracalnych, w układach zamkniętych i otwartych



I relacja (wyprowadzenie dla układu zamkniętego, dla procesu odwracalnego)

I zasada: $\delta Q = dU + \delta W$

Dla procesu odwracalnego (substancja prosta ściśliwa):

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta W = PdV$$

Podstawiając do I zasady otrzymujemy: $TdS = dU + PdV$

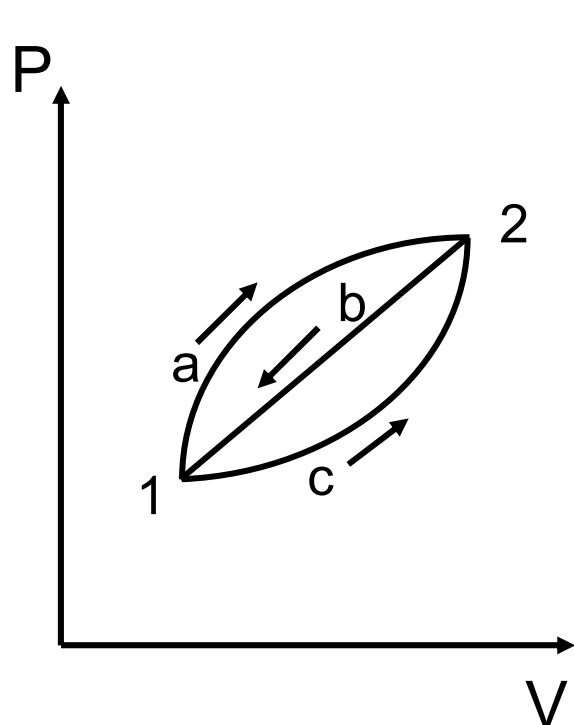
II relacja

Z definicji entalpii: $H = U + PV$ mamy: $dH = dU + PdV + VdP$

Podstawiając do I relacji otrzymujemy II relację: $TdS = dH - VdP$

Zmiana entropii masy kontrolnej w przemianie nieodwracalnej

Dla obiegów nieodwracalnych obowiązuje nierówność Clausiusa: $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$



$$1 \xrightarrow{a} 2, 2 \xrightarrow{b} 1 \quad \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b = 0$$

odwr.

$$1 \xrightarrow{c} 2, 2 \xrightarrow{b} 1 \quad \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b < 0$$

nieodwr.

Odejmując stronami: $\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a - \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c > 0$

czyli:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_c < \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a = S_2 - S_1$$

lub:

Procesy: $1 \xrightarrow{a} 2, 2 \xrightarrow{b} 1$ są odwracalne

a proces: $1 \xrightarrow{c} 2$ jest nieodwracalny

$$\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{nieodwr}} < dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{odwr}}$$

Generacja entropii w układzie zamkniętym

Ponieważ zmiana entropii w procesie nieodwracalnym jest większa niżby to wynikało z wymiany ciepła układu z otoczeniem:

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{nieodwr}} < dS$$

możemy przyjąć, że zachodzi generacja entropii w układzie (masa kontrolna) w procesie wynikająca z jego nieodwracalności, co można zapisać w formie równania:

$$\frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{gen}} = dS \quad \text{gdzie:} \quad \delta S_{\text{gen}} > 0.$$

Mamy wówczas:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 \delta S_{\text{gen}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + {}_1S_2_{\text{gen}}$$

Nieodwracalność w układzie zwiększa entropię:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + {}_1S_2_{\text{gen}}$$

Dla procesów odwracalnych w układach zamkniętych: $\underline{\delta W = PdV}$ i $\delta S_{\text{gen}} = 0 \Rightarrow \underline{\delta Q = TdS}$

Dla procesów nieodwracalnych: $\underline{TdS = \delta Q_{\text{nieodwr}} + T\delta S_{\text{gen}}}$

wzrost entropii jest większy niżby to wynikało z wymiany ciepła z otoczeniem i jednocześnie:

I zasada termodynamiki dla układu zamkniętego: $\delta W_{\text{nieodwr}} = \delta Q_{\text{nieodwr}} - dU$

a ponieważ, z I równania Gibbsa: $TdS = dU + PdV$

mamy: $\delta W_{\text{nieodwr}} = \delta Q_{\text{nieodwr}} - TdS + PdV = PdV - T\delta S_{\text{gen}}$

Nieodwracalność w układzie obniża pracę:

$$\delta W_{\text{nieodwr}} = PdV - T\delta S_{\text{gen}}$$


praca stracona

Podsumowanie

Dla układu zamkniętego (masa kontrolna) nieodwracalność procesu zwiększa entropię układu generując dodatkową entropię δS_{gen} :

$$dS = \frac{\pm \delta Q}{T} + \delta S_{\text{gen}} ; \quad \delta S_{\text{gen}} > 0$$

natomiast wymiana ciepła δQ z otoczeniem może entropię układu podwyższyć lub obniżyć; ciepło wpływające do układu zwiększa entropię układu, ciepło wydalone z układu jego entropię obniża.

Dla procesu odwracalnego w układzie zamkniętym:

$$\delta S_{\text{gen}} = 0 \quad \text{i} \quad dS = \frac{\pm \delta Q}{T}$$

entropia zmienia się wyłącznie wskutek wymiany ciepła z otoczeniem, która, tak jak dla procesu nieodwracalnego, może entropię układu podwyższyć lub obniżyć.

Dla układu izolowanego, nie wymieniającego ciepła z otoczeniem:

$$\delta Q = 0 \quad \text{i} \quad dS = \delta S_{\text{gen}}$$

entropia zmienia się wyłącznie wskutek nieodwracalności procesów zachodzących w układzie

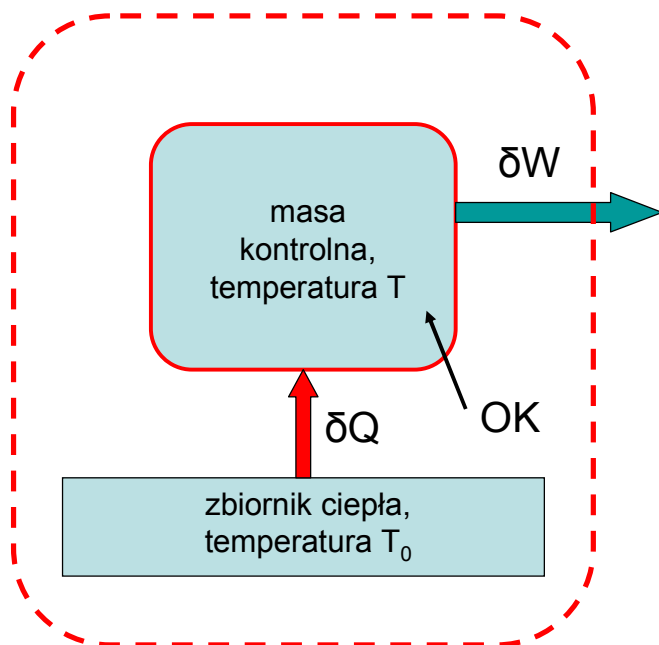
$\delta S_{\text{gen}} > 0$ proces nieodwracalny

$\delta S_{\text{gen}} = 0$ proces odwracalny

$\delta S_{\text{gen}} < 0$ proces niezachodzący

Generacja entropii; transfer ciepła przy skończonej różnicy temperatur

Rozpatrzmy proces odwracalny zachodzący w układzie zamkniętym (masa kontrolna, temperatura T) pokazanym na rysunku.



W procesie odwracalnym układ wykonuje pracę δW przy czym ciepło δQ ze zbiornika ciepła o temperaturze T_0 przepływa do układu (masa kontrolna, temperatura T). Zmiana entropii układu (objętość kontrolna OK) będzie równa:

$$dS_{ok} = \frac{\delta Q}{T}. \quad \text{odwr.}$$

Zmiana entropii zbiornika wyniesie:

$$dS_{zb} = -\frac{\delta Q}{T_0}. \quad \text{odwr.}$$

Zmiana entropii układu i zbiornika traktowanych łącznie jako jeden układ izolowany (nie wymieniający ciepła z otoczeniem) wyniesie:

$$dS_{calk} = dS_{ok} + dS_{zb} = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) > 0$$

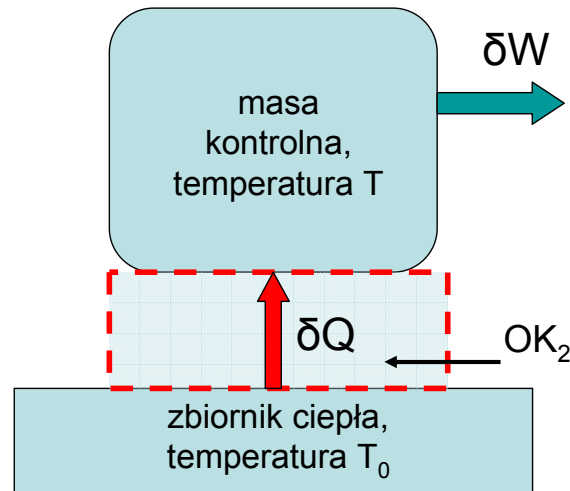
wzrost entropii musi być spowodowany nieodwracalnością; ale czego?

przy czym $dS_{calk} > 0$ niezależnie od tego czy $T_0 > T$ czy $T_0 < T$ (znak Q)

Dodatkowa entropia nie jest generowana ani w układzie ani w zbiorniku. No to gdzie?

Musi być generowana poza zbiornikiem i poza układem wskutek przepływu ciepła przy skończonej różnicy temperatur:

$$\delta S_{\text{gen}} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) > 0$$



Rozpatrzmy objętość kontrolną OK_2 obejmującą obszar, przez który przepływa ciepło ze zbiornika do objętości kontrolnej OK .

Przepływ ciepła nie zmienia stanu czynnika (czymkolwiek by był) w OK_2 . Zatem: $dS_{ok_2} = 0$.

Z drugiej strony entropia w OK_2 zmienia się wskutek przepływów ciepła:

$$dS_{ok_2} = \frac{\delta Q}{T_0} - \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{gen}} = 0$$

gdzie δS_{gen} jest entropią generowaną w objętości kontrolnej OK_2 przez nieodwracalność w procesie zachodzącym w OK_2 . Mamy zatem interpretację źródła generacji entropii bo:

$$\delta S_{\text{gen}} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) > 0$$

i jest to nieodwracalność przepływu ciepła przy skończonej różnicy temperatur.

Nieodwracalność zewnętrzna względem układu i zbiornika.

Zasada wzrostu entropii; II zasada termodynamiki

Nieodwracalny przepływ ciepła pomiędzy różnymi częściami dowolnego układu przy skończonej różnicy temperatur to jedno ze źródeł entropii generowanej w układzie.

W układzie izolowanym, w którym zachodzą różne procesy, np. wymiany ciepła, pracy itp. pomiędzy różnymi częściami układu (stąd różne temperatury T_i):

$$\Delta S_{\text{izol}} = \underbrace{\sum_i \frac{Q_i}{T_i}}_{\text{odwr.}} + \underbrace{\sum_j S_{\text{gen},j}}_{\text{nieodwr.}} \geq 0 \quad \text{przy czym:} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{i} \quad \sum_j S_{\text{gen},j} \geq 0.$$

Dla nieodwracalnych transferów ciepła w układzie:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{i} \quad \sum_j S_{\text{gen},j} > 0.$$

Jeśli wszystkie procesy w układzie są odwracalne to:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{i} \quad \sum_j S_{\text{gen},j} = 0.$$

W układzie izolowanym zachodzić mogą tylko te procesy, dla których entropia całego układu rośnie lub się nie zmienia; alternatywne sformułowanie II zasady termodynamiki.

Zgodnie z tą zasadą, o ile Wszechświat jest układem izolowanym to jego entropia jest wielkością fizyczną, której zmiany wyznaczają kierunek przebiegu wszystkich procesów w nim zachodzących.

Zmiany entropii masy kontrolnej w czasie; równanie kinetyczne

Dla dowolnej przemiany masy kontrolnej (układ zamknięty, ujęcie masy kontrolnej, jedna temperatura T w danej chwili czasu w układzie):

$$dS_{OK} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T} + \sum_j \delta S_{gen,j}.$$

Dzieląc przez δt i przechodząc do granicy otrzymamy: $\frac{dS_{OK}}{dt} = \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T} + \sum_j \dot{S}_{gen,j}.$

Ponieważ stan układu może się zmieniać w wyniku przemiany, więc oba wyrazy:

$$dS_{odwr} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T} \quad \text{ i } \quad \frac{dS_{odwr}}{dt} = \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T}$$

mogą, ale nie muszą być równe zero, ale jakakolwiek nieodwracalność w układzie powoduje, że pojawia się dodatnia entropia wygenerowana przez nieodwracalność:

$$\dot{S}_{nieodwr} = \sum_j \dot{S}_{gen,j} > 0.$$