

στατιστικός αριθμός εντροπίας

είναι μία κατάσταση μακροσκοπικής ισορροπίας αντιστοιχική ένας

αριθμός (συνήθως μεγάλος) μικροσκοπικών καταστάσεων

S ανάλογη ολικού αριθμού δυνατών μικροσκοπικών καταστάσεων ενός συστήματος

Θερμodynamική πιθανότητα: P

$S = k \cdot \ln P$

$k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \frac{εJ}{Kmol \cdot K}$: Σταθερά του Boltzmann

Όσο αυξάνει η μοριακή αταξία → τόσο αυξάνεται η πιθανότητα να βρεθεί σε μία άλλη κατάσταση

⇒ Αυξάνει η εντροπία.

Κάθε μονωμένο σύστημα όταν υποβληθεί σε μία διεργασία ^{μη αντιστρεπτή} υφίσταται αύξηση στη μοριακή αταξία → κατά συνέπεια και στην εντροπία του.

Διάκριση ^{μεταξύ} οργανωμένης και αποδιοργανωμένης ενέργειας

Είναι δυνατό να παράγει άμεσο

έργο

Π.χ. φεγγαλή που περιτρέφεται σε ένα δοχείο

Θερμαίνει το αέριο
(Μορφή ενέργειας που πρέπει να εντροπιάσει)

Δεν είναι δυνατό να παράγει άμεσο έργο

Π.χ. η ενέργεια των μορίων ενός αερίου μέσα σε ένα δοχείο.

Μορφή ενέργειας εκκλιμένη από εντροπία (χωρίς εντροπία)

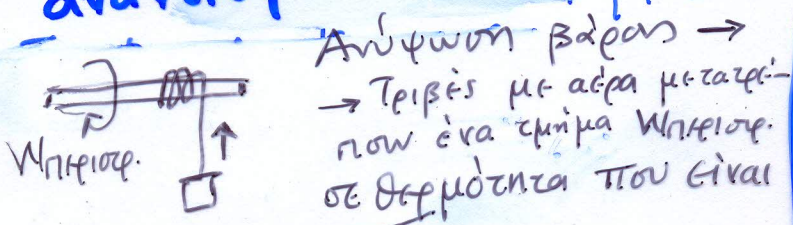
Μεταφορά Ενέργειας υπό μορφή

Έργου (W)

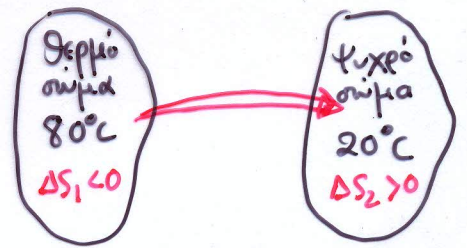
Θερμότητας (Q)

W: Οργανωμένη μορφή ενέργειας που είναι απολαβήσιμη εντροπία. Εντούτοις, κατά την παραγωγή έργου είναι δυνατόν να παραχθεί εντροπία αν υπάρχουν αναντιστροφότητες (πχ. τριβή)

Είναι μία μορφή αποδιοργανωμένης ενέργειας. Εμπειρίχην εντροπία και κατά συνέπεια μεταφέρει και εντροπία.



→ Υποβαθμισμένη (αποδιοργανωμένη) ενέργεια που εμπειρίχην εντροπία και δίν μπορεί να μετατραπεί σαν σε κινητική ενέργεια πλεονεκτήσιμης φύσεως



$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_{\sigma} > 0$$

απαραίτητο πάντα Β' νόμος θερμοδυναμικής. Μη αντιστρεπτή διεργασία αναγκασιμὰ η καθαρή εντροπία του συνδυασμένου συστήματος αυξάνεται

- Η κατότητα παραμής έργου ελαττώνεται
- Η μοριακή αποδιοργάνωση αυξάνεται → Η εντροπία αυξάνεται.

Στην κατάσταση της τέλους μοριακής τάξης (και η ενέργεια γίνεται τότε ελάχιστη) η εντροπία γίνεται μηδέν.

Από συμβαίνει σε μία καθαρή κρυσταλλινή ουσία σε θερμοκρασία T=0 K (απόλυτο μηδέν) → Τέλεια αυτιστοία των μορίων → Τέλεια βεβαιότητα για τη θέση τους.

Τέλεια βεβαιότητα για τη θέση των μαρίων \Rightarrow

\Rightarrow Η ουσία μπορεί να βρεθεί σε μία μόνο δυνατή

κατάσταση $\Rightarrow p = 1 \Rightarrow$

$$S = k \cdot \ln p = k \cdot \ln 1 = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S = 0 \text{ όταν } T = 0K$$

S^0 νόμος θερμοδυναμικής:

Παρέχει ένα απόλυτο σημείο αναφοράς για τον υπολογισμό της εντροπίας.

Η εντροπία που υπολογίζεται ως προς το σημείο αυτό ονομάζεται απόλυτη εντροπία ($\bar{S}^0_{ουσίας}$) και είναι εξαιρετικά χρήσιμη στη θερμοδυναμική ανάλυση των χημικών αντιδράσεων.

$$\Delta \bar{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_p dT}{T} \text{ αν διεργασία ισοβαρής}$$

Θέτοντας $T_1 = 0K$ και $T_2 = T$ έχουμε

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}_T - \bar{S}_0 = \int_{0K}^T \frac{\bar{C}_p dT}{T} \quad \bar{S}_0 = 0 \Rightarrow$$

$$\bar{S}_T = \int_0^T \frac{\bar{C}_p dT}{T} = \bar{S}_T^0$$

Οι \bar{S}_T^0 δίνονται σε πίνακες για τις διάφορες ουσίες και σε διάφορες θερμοκρασίες

\rightarrow Χρησιμοποιούνται αυτών στις χημικές αντιδράσεις.

Γενικά για μία χημική αντίδραση



η μεταβολή της εντροπίας ΔS σε μία θερμοκρασία T

είναι
$$\Delta S_{\text{αντ.}} = \gamma \bar{S}_{\Gamma}^{\circ} + \delta \bar{S}_{\Delta}^{\circ} - \alpha \bar{S}_{A}^{\circ} - \beta \bar{S}_{B}^{\circ}$$

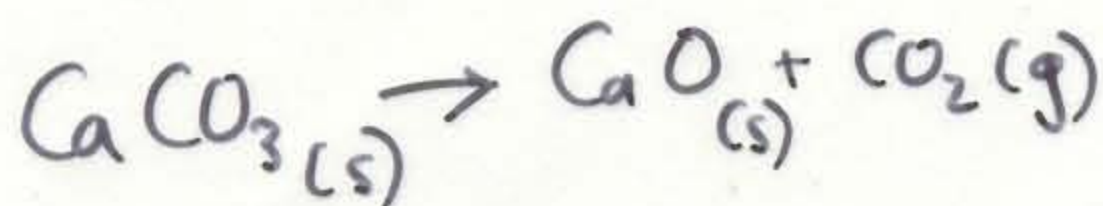
$$\Delta S_{\text{αντ.}} = \Delta S_{\text{συστήμα}} = \sum_{\text{προϊόντα}} i \cdot \bar{S}_i^{\circ} - \sum_{\text{αντιδρώντα}} j \cdot \bar{S}_j^{\circ}$$

Παράδειγμα : α) Δίνονται

$$\bar{S}^{\circ}(\text{CaO}) = 39,8 \text{ J/K.mol}$$

$$\bar{S}^{\circ}(\text{CO}_2) = 213,6 \text{ J/K.mol}$$

$$\bar{S}^{\circ}(\text{CaCO}_3) = 92,9 \text{ J/K.mol}$$



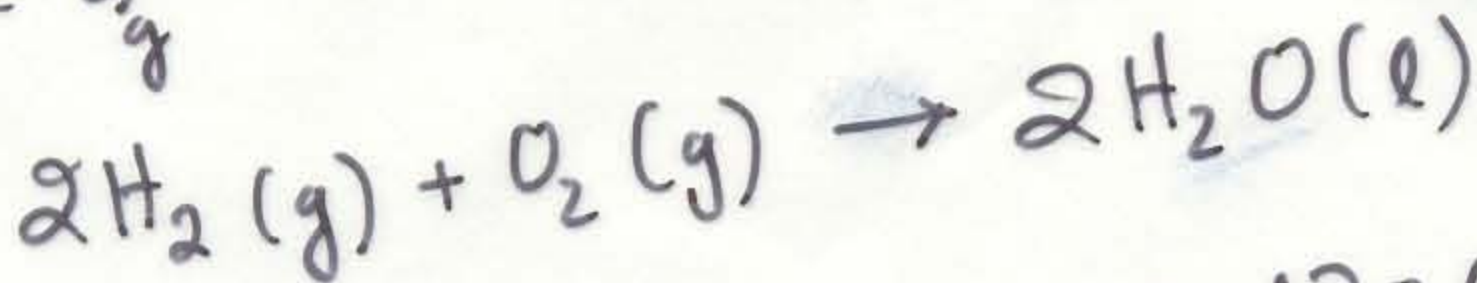
$$\Delta S_{\text{αντ.}} = (39,8 + 213,6) - 92,9 = 160,5 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$$

Λογικό αφού παράγονται αέρια μόρια $\Delta S_{\text{αντ.}} > 0$ Αύξηση εντροπίας

β) $\bar{S}^{\circ}(\text{H}_2)_{\text{g}} = 130,6 \text{ J/K.mol}$

$$\bar{S}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{\text{l}} = 69,9 \text{ J/K.mol}$$

$$\bar{S}^{\circ}(\text{O}_2)_{\text{g}} = 205 \text{ J/K.mol}$$



$$\Delta S_{\text{αντ.}} = 2 \cdot 69,9 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} - 2 \cdot 130,6 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} - 205 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}} =$$

$$= -326,4 \text{ J/K.mol}$$

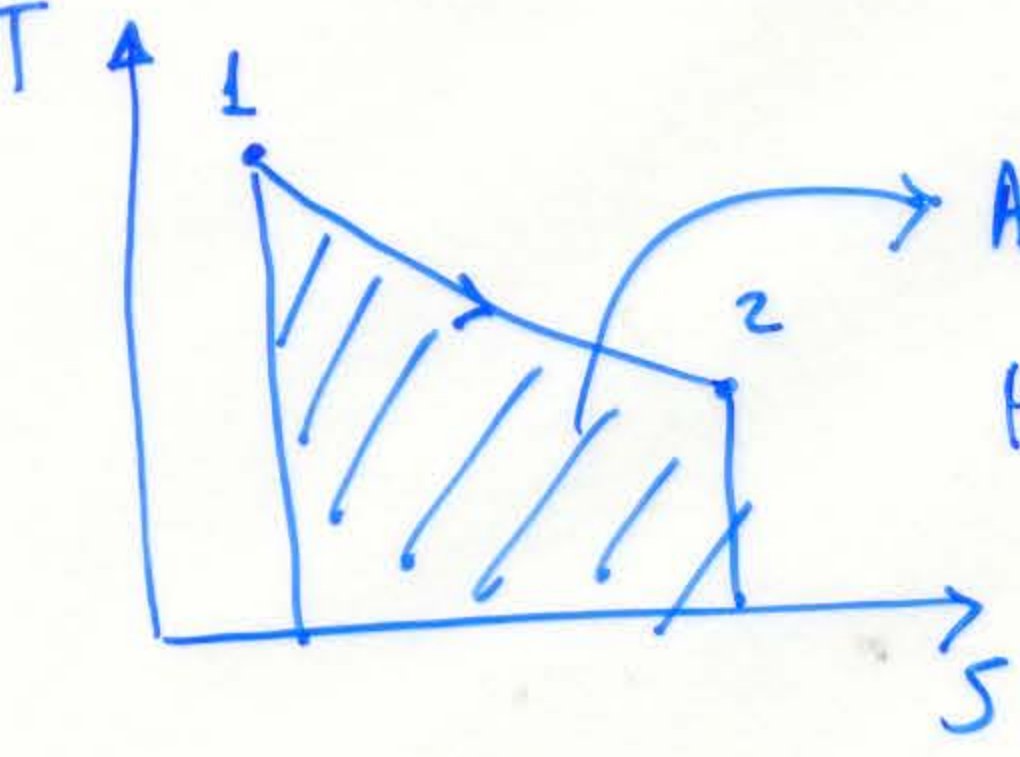
$\Delta S_{\text{συστ.}} < 0$
συστ. αντιδρ.

Λογικό αφού αντιδρώντα αέρια \rightarrow αέρια προϊόντα.

Προσοχή : Θα πρέπει $\Delta S_{\text{στ.}} = \Delta S_{\text{συστ.}} + \Delta S_{\text{περιβάλλον}} > 0$
(surround)

Το διάγραμμα T-S

Ορισμός εντροπίας: $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \delta Q_{rev} = T \cdot dS \Rightarrow Q_{rev} = \int_1^2 T \cdot dS$



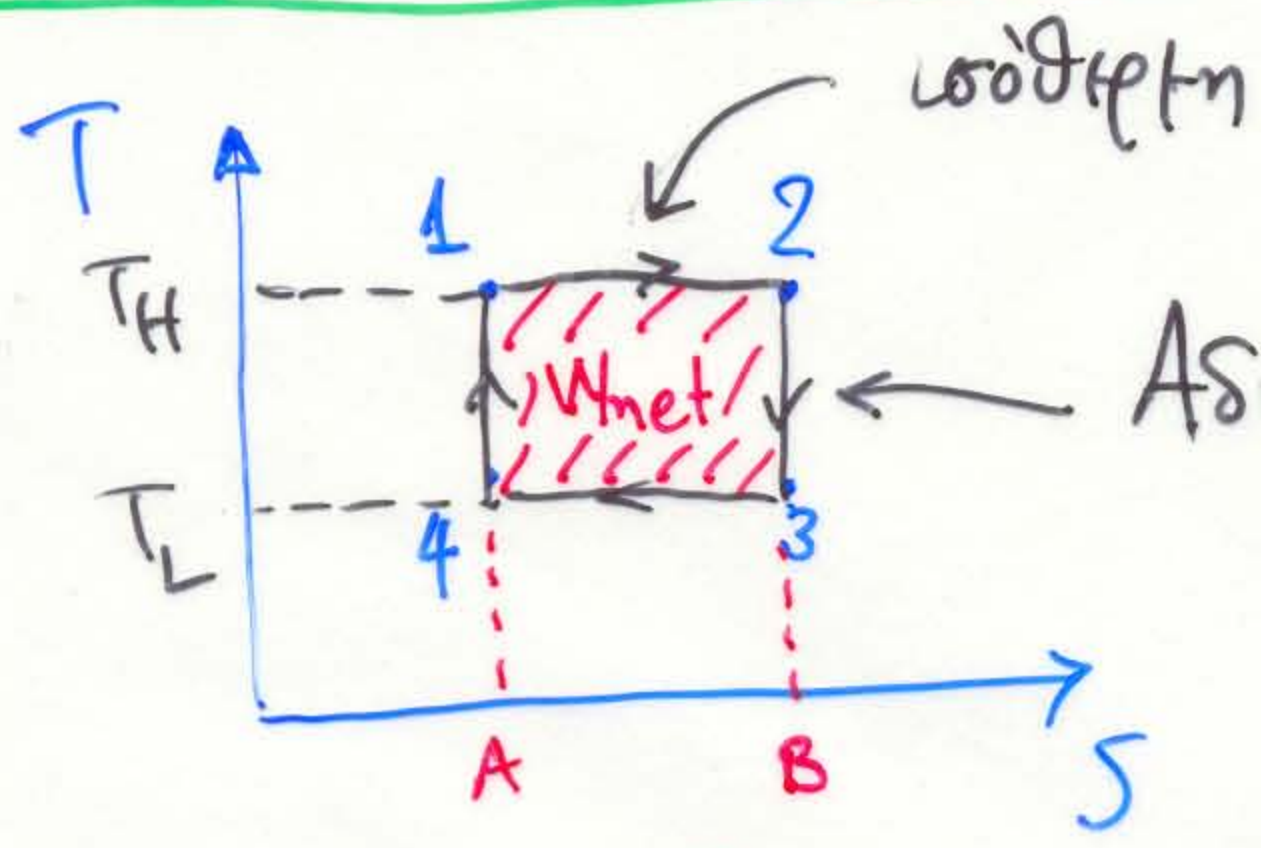
Από το εμβαδόν παριστάνει την μεταφορά θερμότητας που γίνεται αντισρεπτά. Αντισρεπτική μεταφορά θερμότητας

Για ισοθερμή και αντισρεπτική διεργασία:
($T = T_0 = \text{σταθερή}$) προώλητη

$Q_{rev} = T_0 \cdot \Delta S$

Άρα όταν $\Delta S > 0 \Rightarrow Q_{rev} > 0$ θετική μεταφορά θερμότητας και αντίστροφα.

Διάγραμμα T-S του κύκλου Carnot



Αδιαβατική και αντισρεπτική Ισοεντροπική

$W_{net} = Q_H - Q_L$

$Q_H = \text{Εμβαδόν (A12B)} > 0$

$Q_L = \text{Εμβαδόν (A43B)}$: Πρέπει να αφαιρεθεί γιατί
 $Q_{34} < 0$: $[Q_{34} = T_L \cdot \Delta S_{34} = T_L (S_4 - S_3) < 0]$

Οι σχέσεις T.dS

Σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας (ΔS) μεταξύ δύο καταστάσεων.

Σημαντική σημείωση: Ο υπολογισμός πρέπει να γίνεται πάντα κατά μήκος μιας αντιστρέψιμης μεταβολής

1ος Νόμος
Θερμοδυναμικής: $\delta Q_{rev} - \delta W_{rev} = dU$

Ορισμός Εντροπίας: $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \delta Q_{rev} = T \cdot dS$

Έργο ομομεταβολής: $\delta W_{rev} = P \cdot dV$

$\Rightarrow T \cdot dS - P \cdot dV = dU \Rightarrow \boxed{T \cdot dS = dU + P \cdot dV}$ Εξίσωση Gibbs ①

Ορισμός Ενθαλπίας: $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP \Rightarrow$
 $\Rightarrow dH = T \cdot dS + V \cdot dP \Rightarrow$
 $\Rightarrow \boxed{T \cdot dS = dH - V \cdot dP}$ ②

① $\Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P \cdot dV}{T}$ Ολοκλήρωση για εύρος ΔS
Αν $V = σταθερός$ $\boxed{dS = \frac{dU}{T}}$ $\boxed{ds = \frac{du}{T} + \frac{P \cdot dv}{T}}$ Ανά μονάδα μήκους

② $\Rightarrow dS = \frac{dH}{T} - \frac{V \cdot dP}{T}$ Ολοκλήρωση για εύρος ΔS
Αν $P = σταθερός$ $\boxed{dS = \frac{dH}{T}}$ $\boxed{ds = \frac{dh}{T} - \frac{v \cdot dp}{T}}$ Ανά μονάδα μήκους

Μεταβολή εντροπίας στα ιδανικά αέρια

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P \cdot dv}{T} \quad \left[ds = \frac{dS}{m} \right]$$

$P \cdot v = RT$ Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων } \Rightarrow

$$du = C_v \cdot dT$$

$$\Rightarrow ds = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \Rightarrow \int_1^2 ds = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + R \int_1^2 \frac{dv}{v} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{S_2 - S_1 = \int_1^2 C_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

Προσέγγιση: Παιρνάμε τον μέσο όρο $C_{v,av}$ της C_v μεταξύ των δύο σημείων της στις δύο θερμοκρασίες

$$C_{v,av} = \frac{C_v(T_1) + C_v(T_2)}{2}$$

$$\text{Οπότε } S_2 - S_1 = C_{v,av} \int_1^2 \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{S_2 - S_1 = C_{v,av} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

S_2, S_1 :
Εντροπία ανά μονάδα μάζας

Ίδια σχέση με μεγέθη ανά mol

$$\bar{S}_2 - \bar{S}_1 = \bar{C}_{v,av} \ln \frac{T_2}{T_1} + R_u \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Av $V = \text{σταθερό}$ $S_2 - S_1 = C_{v,av} \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$\bar{S}_2 - \bar{S}_1 = \bar{C}_{v,av} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{vdp}{T}$$

$$dh = c_p \cdot dT$$

$$P \cdot \bar{v} = RT \Rightarrow \bar{v} = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow ds = \frac{c_p \cdot dT}{T} - R \frac{dP}{P} \rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_1^2 ds = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - R \int_1^2 \frac{dP}{P} \Rightarrow \boxed{s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

Προσέγγιση: Παιρνουμε τον μέσο όρο $c_{p,av} = \frac{c_p(T_1) + c_p(T_2)}{2}$
 "ααθηρ"

$$s_2 - s_1 = c_{p,av} \int_1^2 \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{s_2 - s_1 = c_{p,av} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

s_1, s_2 : Μεγέθη ανά μονάδα μάζας

Ίδια σχέση με μεγέθη ανά mol.

$$\boxed{\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{c}_{p,av} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}}$$

Av $P = \text{ααθηρ}$ $s_2 - s_1 = c_{p,av} \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{c}_{p,av} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Μεταβολή της εντροπίας στα υγρά και στα στερεά

Τα στερεά και τα υγρά μπορούν να θεωρηθούν ασυμπίεστα ουσίες $\rightarrow dv=0$

Επίσης ισχύει ότι $\rho = C_v = C$

$$\text{Άρα } ds = \frac{du}{T} + \frac{p \cdot dv}{T} \rightarrow ds = \frac{du}{T} = \frac{C \cdot dT}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{C(T) \cdot dT}{T} \rightarrow s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C(T) \cdot dT}{T}$$

Προσέγγιση: $C(T) \approx C_{av}$ ανάμεσα στις 2 θερμότητες

$$\text{Οότε } s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_{av} \frac{dT}{T} = C_{av} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Αν μια διεργασία σε ένα στερεό ή υγρό (ασυμπίεστη ουσία) γίνει

ισοεντροπική $\Rightarrow s_2 = s_1 \Rightarrow C_{av} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 0 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = 1 \Rightarrow$

$\Rightarrow T_2 = T_1 \Rightarrow T = \text{σταθερή} \Rightarrow$ Ισόθερμη διεργασία

Άρα η ισοεντροπική διεργασία μιας ασυμπίεστης ουσίας είναι
και ισόθερμη

Ισοενοπλιές διεργασίες των Ιδαυιων αέριων

Είδαμε ότι προσεγγιστικά (Παιρνοντας $C_{v,av} = \text{σταθερή}$) ισχύει

$$\text{ότι } s_2 - s_1 = C_{v,av} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Αρα αν $s = \text{σταθερή}$ (ισοενοπλιή διεργασία) τότε $s_1 - s_2 = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow C_{v,av} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = - \frac{R}{C_{v,av}} \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{R}{C_{v,av}} \ln \frac{v_1}{v_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{R/C_{v,av}} \Rightarrow \boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{R/C_{v,av}}} \quad s = \text{σταθερή}$$

Επειδή $R = C_p - C_v$ $\left. \begin{array}{l} \\ k = \frac{C_p}{C_v} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{R}{C_v} = k - 1$ Αρα $\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1}}$ $s = \text{σταθερή}$
(είναι με $C_{p,av} = C_v$)

$$\Rightarrow T_2 \cdot v_2^{k-1} = T_1 \cdot v_1^{k-1} \Rightarrow \boxed{T \cdot v^{k-1} = \text{σταθερό}} \quad s = \text{σταθερή}$$

Επίσης για το Ιδαυιό αέριο δίδεται ότι ισχύει:

$$s_2 - s_1 = C_{p,av} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Αν έχω ισοενοπλιή διεργασία: $s_2 - s_1 = 0$ (αφού $s = \text{σταθερή}$)

Κατά σκέψη

$$C_{p,av} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \text{όταν } C_{p,av} = C_p = \text{σταθερή}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_p} \Rightarrow \boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_p} \text{ όταν } s = \text{σταθερή}}$$

$$R = C_p - C_v \Rightarrow \frac{R}{C_p} = 1 - \frac{C_v}{C_p} = 1 - \frac{1}{\kappa} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$

$$\text{Άρα } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1 - \kappa}{\kappa}} \Rightarrow T_2 P_2^{\frac{1 - \kappa}{\kappa}} = T_1 P_1^{\frac{1 - \kappa}{\kappa}} \Rightarrow$$

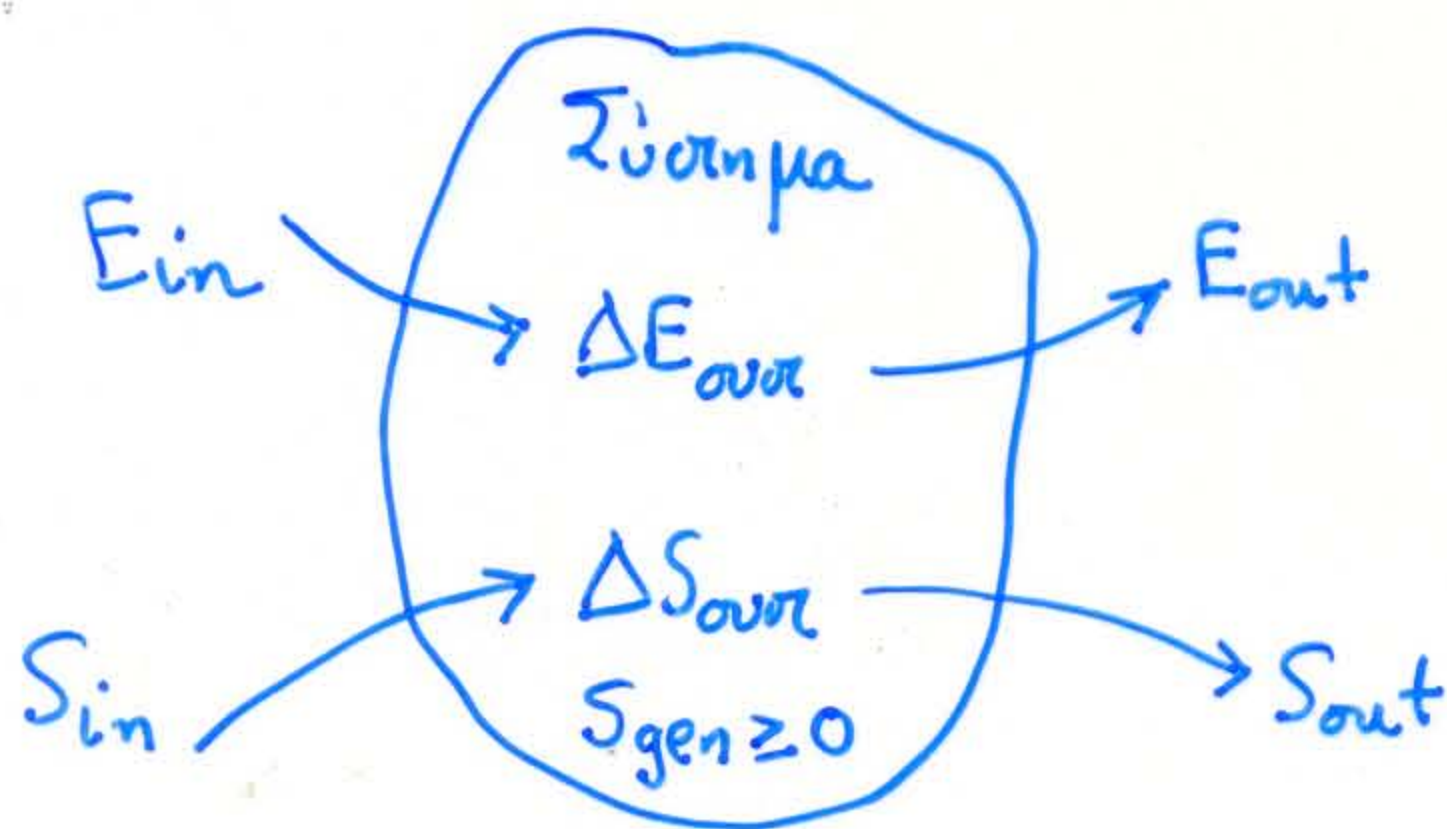
$$\Rightarrow \boxed{T \cdot P^{\frac{1 - \kappa}{\kappa}} = \text{σταθερό} \text{ όταν } s = \text{σταθερή}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Επειδή } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa - 1} \\ \text{και } \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa - 1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/\kappa} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\kappa = \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow P_1 v_1^\kappa = P_2 v_2^\kappa \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{P \cdot v^\kappa = \text{σταθερό} \text{ όταν } s = \text{σταθερή}}$$

Ισοδύναμο Εντροπίας



Ισοδύναμο ενέργειας: $\Delta E_{\sigma\upsilon\sigma\tau} = E_{in} - E_{out}$

Ισοδύναμο εντροπίας: $\Delta S_{\sigma\upsilon\sigma\tau} = S_{in} - S_{out} + S_{gen}$

Μεταβολή εντροπίας

Συνολική εντροπία που μεταφέρεται διαμέσου των ορίων του συστήματος

Εντροπία που παράγεται μέσα στο σύστημα λόγω παραγόντων αναντιστρεψιμότητας

Και η ενέργεια (E) και η εντροπία (S) είναι ιδιότητες του συστήματος οπότε ισχύει ότι:

$$\Delta S_{\sigma\upsilon\sigma\tau} = S_{τελ\eta\iota\kappa\eta} - S_{\alpha\rho\chi\iota\kappa\eta} = S_2 - S_1$$

↓
↓
↓

Μεταβολή εντροπίας
Εντροπία τελικής κατάστασης
Εντροπία αρχικής κατάστασης

Ανεξάρτητη από το δρόμο που ακολουθεί η διεργασία.

Ομοίως $\Delta E_{\sigma\upsilon\sigma\tau} = E_{τελ} - E_{αρχ}$ (ολική ενέργεια)

$\Delta U_{\sigma\upsilon\sigma\tau} = U_{τελ} - U_{αρχ}$ (εσωτερική ενέργεια)

Μεταφορά εντροπίας (S_{in}, S_{out})

103

Πως επιτυγχάνεται;

- Ροή θερμότητας (ελασικά συστήματα)
- Ροή μάζας (Ανοικτά συστήματα)

Επειδή μελετάμε μόνο κλειστά συστήματα ($m = \text{σταθερή}$)

μας ενδιαφέρει μόνο η μεταφορά εντροπίας με ροή θερμότητας

Μεταφορά εντροπίας κατά τη ροή (ή μεταφορά) θερμότητας:

$$S_{\text{θερ}} = S_{\text{heat}} = \frac{Q}{T} \quad \text{αν } T = \text{σταθερή} \quad T = \text{θερμοκρασία της οριακής επιφάνειας}$$

$Q > 0$ αν θερμότητα μεταφέρεται μέσα στο σύστημα

$Q < 0$ αν θερμότητα μεταφέρεται έξω από το σύστημα

Αν T όχι σταθερή τότε $S_{\text{heat}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

Προσοχή: Το έργο ($W = \text{Work}$) δεν εμπλεκόμαστε και ποσότητα εντροπίας.

Η εντροπία δεν μεταφέρεται με το έργο

$$S_{\text{work}} = 0.$$

→ Μία αλληλοση ενέργειας που συνοδεύεται από μεταφορά εντροπίας είναι μεταφορά θερμότητας. Μία αλληλοση ενέργειας που δεν συνοδεύεται από μεταφορά εντροπίας είναι έργο.

→ Κατά τη διάρκεια μίας αλληλοσης έργος ανταλλάσσεται μόνο Ενέργεια.
Κατά τη μεταφορά θερμότητας ανταλλάσσονται και ενέργεια και εντροπία.

Παραγωγή εντροπίας, S_{gen}

Η S_{gen} πραγματοποιείται μέσα στα όρια του συστήματος.

$S_{gen} = 0$ για μία αντισυρτητή διεργασία μόνο.

$$\text{Σε αυτή την περίπτωση: } \Delta S_{\text{συσ}} = S_{\text{in}} - S_{\text{out}}$$

Μεταβολή εντροπίας Καθαρή μεταφορά εντροπίας

Αν υπάρχουν αναντισυρτητότητες (π.χ. τριβή, χημικές αντιδράσεις, εκώδηση, ανάμιξη, ροή θερμότητας μέσω μιας πεπρασμένης ΔT)

τότε $S_{gen} > 0$ και ισχύει

$$\Delta S_{\text{συσ}} = S_{\text{in}} - S_{\text{out}} + S_{gen}$$

Αν έχουμε αδιαβατικό ($Q=0$) υλικό (όχι ροή μάζας) σύστημα

τότε $S_{\text{in}} - S_{\text{out}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0$ οπότε

$$\Delta S_{\text{συσ}} = S_{gen} \text{ για αδιαβατικό υλικό σύστημα}$$

Οποιοδήποτε υλικό σύστημα + περιβάλλον αποτελούν ένα αδιαβατικό

"ύλη"-σύστημα του οποίου η μεταβολή εντροπίας = $\Delta S_{\text{ολική}}$

$$\Delta S_{\text{ολική}} = \Delta S_{\text{συσ.}} + \Delta S_{\text{περ.}} = S_{gen}$$

Οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για ενδοιαί

μεταβολές. π.χ. $\Delta \dot{S}_{\text{συσ}} = \dot{S}_{\text{in}} - \dot{S}_{\text{out}} + \dot{S}_{gen}$