

Тема 5: Първи принцип на термодинамиката. Топлинни капацитети на идеалните газове. Адиабатен процес

1. Основни понятия

Термодинамиката е наука за движението на топлината и неговото влияние върху свойствата на телата. Тя не отчита строежа на веществото и разглежда топлинните явления феноменологично.

В класическата термодинамика се изучават взаимните превръщания на различните видове енергия, свързани с топлина и работа. Основава се на два принципа, които са опитно установени. На базата на тези закони, с помощта на логически разсъждения и математическия апарат, се правят изводи за свойствата на обектите, намиращи се при определени условия, и за процесите, протичащи в системите при изменение на тези условия.

1.1. Макроскопична система – всяко тяло или материален обект, изграден от голям брой частици

1.2. Макроскопични параметри – параметри, характеризиращи системата като цяло. Биват външни – зависят от външни фактори (обем), и вътрешни – плътност, налягане, температура, вътрешна енергия

1.3. Съвкупността от всички макроскопични параметри на системата описват нейните макросъстояния.

1.4. Равновесно състояние – макроскопичните параметри не се изменят

1.5. Квазистатичен (равновесен) процес – всеки бавно протичащ процес, който може да се разглежда като последователност от равновесни състояния на системата;

1.6. Видове термодинамични системи. В зависимост от начина на взаимодействието си с другите системи, термодинамичните системи се разделят на следните видове:

➤ **изолирани** – системи, които не обменят с други системи нито вещество, нито енергия (под формата на топлина и/или работа). Количеството енергия в изолираната система е постоянно.

➤ **затворени** – системи, които обменят енергия, но не обменят вещество с други системи;

➤ **адиабатно изолирани** – системи, които не обменят топлина с други системи;

➤ **отворени** – системи, които обменят енергия и вещество с други системи

2. Вътрешна енергия

Вътрешната енергия на една неподвижна като цяло термодинамична система се обуславя от сумарната кинетична енергия на съставлящите я микрочастици и от сумарната потенциална енергия на техните взаимодействия.

$$(5.1) \quad U = \sum_i \epsilon_{ki} + \sum_i \epsilon_{pi}$$

N.B. !!! Вътрешната енергия не зависи от кинетичната енергия на центъра на масите на системата и от потенциалната енергия на системата като цяло във външно силово поле.

Тъй като кинетичната енергия на движение на молекулите зависи само от температурата, а потенциалната – от обема, вътрешната енергия се определя от двата параметъра – температура и обем:

$$(5.2) \quad U = f(T, V)$$

Пълното изменение на вътрешната енергия е свързано с изменение на тези параметри:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Ако U_1 и U_2 са стойностите на вътрешната енергия на системата съответно в състояния 1 и 2, то нейното изменение при прехода от състояние 1 в състояние 2 е

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Винаги се предполага, че от енергията в крайното състояние се изважда енергията в началното състояние.

Ако системата от начално състояние е доведена до друго, а след това се върне в изходно положение, то осъщественият от нея процес се нарича *кръгов процес* или *цикъл*. Ще покажем, че в този случай вътрешната енергия на системата се връща към първоначалната си стойност, т.е. е в сила зависимостта:

$$\oint dU = 0$$

Да предположим, че цикличният процес може да се извърши така, че след връщането в изходно положение вътрешната енергия на системата няма началната стойност, а например се увеличава. След многократно повторение на такъв цикъл в системата ще се натрупа енергия, която може да се превърне в работа. По такъв начин може да се получи работа „от нищото“. Невъзможността да се осъществи такъв цикъл, т.е. да се построи вечен двигател (перпетуум-мобиле) от първи род, който произвежда работа без изразходването на друг вид енергия, е доказана от хилядолетния опит на човечеството. Оттук се налага изводът: *в резултат на цикличен процес вътрешната енергия на системата трябва да се върне в изходната си стойност, т.е. за система, намираща се в дадено състояние, вътрешната енергия трябва да има една определена стойност, която не зависи от процеса, довел системата до това състояние. С други думи вътрешната енергия на системата е еднозначна, непрекъсната и крайна функция на състоянието.* При безкрайно малко изменение на параметрите на състоянието, вътрешната енергия също се изменя безкрайно малко – това се явява свойство на непрекъснатите функции.

За идеален газ молекулите не взаимодействат по между си и потенциалната им енергия е нула. Тогава съгласно (5.1)

$$U = \sum_i \varepsilon_{ki}$$

Средната кинетична енергия на една молекула е $\overline{\epsilon_k} = \frac{i}{2}kT$, където i са степените на свобода на молекулата. **Следователно вътрешната енергия на идеалния газ зависи само от температурата:** $U = f(T)$. За 1 mol идеален газ

$$(5.3) \quad U = N_A \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

3. Работа на идеален газ при различни процеси

Разглеждаме работата, която извършва газ при разширение. Нека газът се намира в цилиндър под бутало с площ S (фиг. 5.1). Предполагаме, че вътрешното и външното налягане се различават с безкрайно малка стойност. Тогава разширението (свиването) на газа протича безкрайно бавно и процесът е равновесен. При преместване на буталото с dh нагоре, газът извършва елементарна работа

$$(5.4) \quad \delta A = Fdh = pSdh = pdV,$$

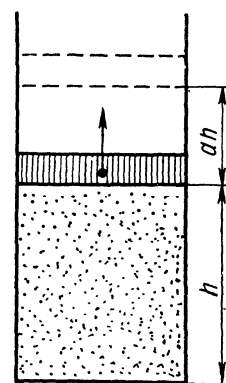
където F - силата, действаща на буталото, p - налягането, S - площта, перпендикулярна към направлението на движение на буталото, $dV = Sdh$ - изменението на обема на газа.

Пълната работа при прехода на системата от състояние **A** в състояние **B** е:

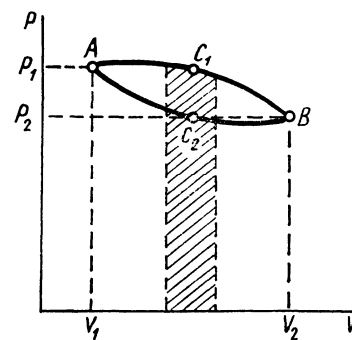
$$(5.5) \quad A = \int_A^B pdV$$

На фиг. 5.2 графично е изобразена работата в pV -диаграма. Елементарната работа (5.4) се изобразява чрез защрихованата площ, а цялата работа за процеса, протичащ по кривата AC_1B – чрез площта на фигурата, ограничена от кривата на процеса, правите $V=V_1$ и $V=V_2$ и абсцисата. Ясно е, че площта на криволинейния трапец, изобразяваща работата, извършена от газа, зависи от характера на процеса: при преход на системата от състояние **A** в състояние **B** по кривата AC_1B работата е по-голяма в сравнение с прехода по кривата AC_2B . Затова работата се явява **функция на процеса**, чрез който енергия се трансформира от един вид в друг.

Ако газът извършва цикъла AC_1BC_2A , връщайки се в първоначалното си състояние, работата се изразява чрез площта AC_1BC_2 . При разширението си газа извършва положителна работа, съответстваща на площта на криволинейния трапец $V_1AC_1BV_2$, а при свиване – отрицателна, съответстваща на площта на $V_1AC_2BV_2$. Следователно работата, изразена чрез



Фиг. 5.1

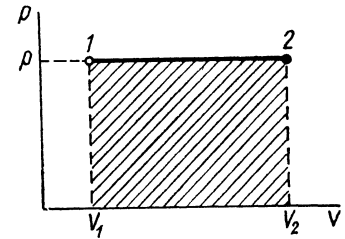


Фиг. 5.2

$\int_A^B p dV$, зависи от начина на преход на системата от едно състояние в друго, и работата при цикличен процес не е нула, т.е. $\oint p dV \neq 0$. В математичния анализ може да се докаже, че ако интеграл по затворен контур не е нула, подинтегралната функция не е пълен диференциал.

3.1. Работа при изобарен процес

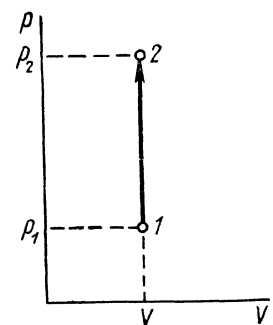
$$(5.6) \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$



Фиг. 5.3

3.2. Работа при изохорен процес

При изохорния процес обемът е постоянен – $V = \text{const.}$ Следователно изменението на обема е нула – $dV = 0$, елементарната работа $\delta A = 0$ и пълната работата при процеса $1 \rightarrow 2$ също е нула – $A = 0$, т.е. *при изохорен процес работа не се върши.*



Фиг. 5.4

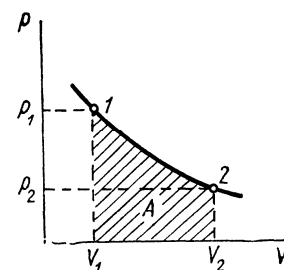
3.3. Работа при изотермен процес

Изразяваме налягането на газа от уравнението на Клапейрон-Менделеев:

$$(5.7) \quad pV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{mRT}{\mu} \frac{dV}{V} = \frac{mRT}{\mu} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Но $p_1 V_1 = p_2 V_2$, следователно



Фиг. 5.5

$$(5.8) \quad A = \frac{mRT}{\mu} \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

4. Топлина

От формула (5.3) е ясно, че за да се измени температурата на един газ е необходимо да се измени вътрешната му енергия. Както е известно от механиката, изменението на енергията е свързано с работа: енергията на тялото се изменя, ако тялото извършва работа, или над тялото се върши работа. Изменението на енергията е равно на извършената работа.

Оттук следва, че изменението на температурата на газа, или въобще на произволно тяло може да бъде постигнато само за сметка на механична работа: за нагряване на тялото над него трябва да се извърши работа, а за охлаждането му е необходимо да се създадат такива условия, при които то само да може да извърши работа.

Известно е, обаче, на телата могат да се нагряват и охлаждат и по друг метод, при който работата на пръв поглед не играе никаква роля. Той се състои в това, че тялото се довеждат в контакт с други тела, имащи температура, различна от неговата собствена. Същият резултат може да бъде постигнат и не чрез непосредствен контакт, когато две тела с различни температури са отделени едно от друго с някаква среда, или дори вакуум. В първия случай се казва, че нагряването или охлаждането се извършва чрез топлопроводност, а във втория – чрез излъчване. При „контактния” метод по някакъв начин се придава или отнема енергия.

Механизмът на предаване на енергия в „контактния” метод се състои в непрекъснати удари между частиците на телата, при които те обменят енергия. В този случай енергията се предава в резултат на хаотичното движение на частиците на телата. Когато изменението на температурата на тялото се извършва по контактен метод или излъчване, се казва, че на него се предава, или се отнема *количество топлина - Q*.

Количеството топлина представлява енергията, която се предава от едно тяло на друго при контакт или при излъчване.

Топлообменът отново може да се интерпретира като работа, но този път тя се дължи не на подредено макроскопично движение, а на хаотично движещите се микрочастици.

Не съществува никаква друга разлика между топлина и работа (енергия). Следователно те трябва да се измерват в една и съща мерна единица. В система SI за единица за количество топлина е приет *1 J*. В резултат на исторически причини количеството топлина се измерва в *калории* и *килокалории*. Особената единица за количество топлина била въведена още в „докинетични” времена, когато топлината се е считала за особен флуид - топлород, който при топлообмен е протичал от по-топлото към по-студеното тяло.

Килокалорията се определя като количеството топлина, което предизвиква нагряване на 1 kg вода при атмосферно налягане с 1 K.

Еквивалентността на топлината и енергията била особено нагледно демонстрирана от Джаул, показвайки, че нагряването, предизвикано от 1 килокалория топлина е същото, което

се достига чрез напълно определена и една и съща работа. Оказало се, че $1 \text{ kcal} = 4186,8 \text{ J}$, или $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$.

Числото, показващо отношението между единицата за механична работа и единицата за количество топлина, се нарича *механичен еквивалент на топлината*

$$I = 4186,8 \text{ J} / \text{kcal} = 4,1868 \text{ J} / \text{cal}$$

Обратната величина се нарича топлинен еквивалент на механичната енергия:

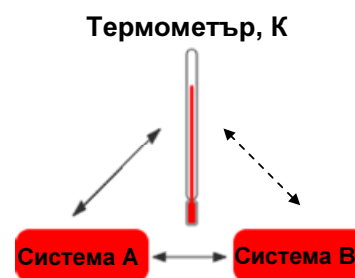
$$I' = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ kcal} / \text{J} = 0,239 \text{ cal} / \text{J}$$

5. Нулев принцип на термодинамиката

Термодинамиката е пример за аксиоматично изградена наука. Нейните изводи се основават на няколко общи закона (принципи), установени като обобщение на голям брой опитни факти.

Нулев принцип на термодинамиката: За всяка изолирана система съществува състояние на термодинамично равновесие, което тя достига с течение на времето, но не може да излезе от него без външно въздействие. Ако две системи поотделно са в термодинамично равновесие с трета, те са в термодинамично равновесие по между си.

Чрез нулевия принцип се обосновава въвеждането на термодинамичния параметър *температура* като количествена характеристика на равновесното състояние и възможността да се използва уред за измерването ѝ. Ако две системи са в термодинамично равновесие, те имат еднаква температура. За илюстрация да разгледаме три системи (фиг. 5.6). Системите А и В са във физичен контакт и термодинамично равновесие. Система А е в термодинамично равновесие и с термометъра. Първоначално няма физичен контакт между термометъра и система В. Но ако между термометъра и система В се установи контакт, се наблюдава термодинамично равновесие между тях. Това наблюдение дава възможност да се създаде *термометъра*. Термометричното свойство може да се калибрира чрез осигуряване на термодинамично равновесие между термометъра и позната система. След като се осъществи контакт на термометъра с трета непозната система, и се установи термодинамично равновесие, може да се измери температурата като се отчете промяната в термометричното свойство.



Фиг. 5.6

6. Първи принцип на термодинамиката

Вътрешната енергия (а следователно и температурата) на една термодинамична система може да се промени по два начина – чрез извършване на работа или чрез топлообмен. Обобщавайки резултатите от опитие на Джаул, Клаузиус формулирал закона за запазване на енергията, в който се включват и топлинните процеси. В съвременната терминология той се нарича *първи принцип на термодинамиката*:

Обмененото от термодинамичната система количество топлина отива за изменение на вътрешната ѝ енергия и за извършване на работа от системата.

$$5.9) \quad \delta Q = dU + \delta A$$

Величините, участващи в първия принцип на термодинамиката, са алгебрични.

Ако $A > 0$, системата върши работа срещу външните сили;

Ако $A < 0$, върху системата се върши работа от външните сили;

Ако $Q > 0$, системата получава количество топлина (нагреване на системата);

Ако $Q < 0$, системата отдава количество топлина (охлаждане на системата).

Ще обърнем внимание, че в термодинамиката е коректно термините „охлаждане” и „нагреване” да се използват само когато се осъществява топлообмен между разглежданата система и други системи, и че нагряването (или охлаждането) на една система не винаги означава, че температурата ѝ се повишава (или понижава).

Ще разгледаме някои частни случаи на първи принцип на термодинамиката:

➤ $\delta Q = 0$ – системата не обменя количество топлина с околната среда.

Процес, при който е изпълнено условието $\delta Q = 0$, се нарича адиабатен. От първия принцип на термодинамиката следва, че $\delta A = -dU$, т.е. при адиабатния процес системата върши работа за сметка на намаляване на вътрешната ѝ енергия.

➤ $dU = 0$ – периодичен процес

Работа може да се върши само за сметка на полученото количество топлина – $\delta A = \delta Q$.

➤ $\delta Q = 0$, $dU = 0$. Следователно $\delta A = 0$, не може да се върши работа, без да се получава енергия отвън.

Първият принцип на термодинамиката може да се формулира и като *принцип за невъзможност да се създаде вечен двигател от I род* (въображаема машина, която може да извършва работа неограничено дълго време, без да получава енергия).

За идеален газ елементарната работа може да се представи във вида $\delta A = pdV$ и следователно:

$$(5.10) \quad \delta Q = dU + pdV$$

7. Топлинни капацитети

При топлообмен температурата на термодинамичната система изобщо се изменя. Количеството топлина, необходимо да се нагрее системата, зависи от масата ѝ, от процеса, при който се реализира нагряването, от температурната разлика, която трябва да се достигне и от веществото, от което е изградена системата. За да се характеризират топлинните свойства на системата се използва величината *топлинен капацитет*.

Под топлинен капацитет се разбира количеството топлина, което трябва да се придаде на системата, за да се измени температурата ѝ с 1 К:

$$(5.11) \quad C' = \frac{\delta Q}{dT}$$

Топлинният капацитет, отнесен към единица маса от веществото, се нарича *специфичен топлинен капацитет*:

$$(5.12) \quad c = \frac{\delta Q}{mdT}$$

Измерва се в [J/kg.m]. Специфичният топлинен капацитет е характеристика вече не на термодинамичната система, а на веществото, от което тя се състои.

Топлинният капацитет, отнесен към 1 mol количество вещество, се нарича *моларен топлинен капацитет*:

$$(5.13) \quad C = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

Измерва се в [J/mol.K].

Между специфичния и моларния топлинен капацитет съществува връзка:

$$(5.14) \quad C = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{cm dT}{\nu dT} = \mu c, \text{ където } \mu \text{ е моларната маса на веществото.}$$

Топлинният капацитет зависи от условията, при които системата обменя топлина и изменя температурата си, т.е. зависи от процес на изменение на състоянието на системата.

7.1. Топлинен капацитет на идеален газ при изохорен процес

При този процес дефинираме моларен топлинен капацитет при постоянен обем:

$$(5.15) \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU + pdV}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

Използвайки зависимост (5.3) за идеален газ, молекулите на който имат i степени на свобода е:

$$(5.16) \quad C_V = \frac{i}{2} R$$

Изменението на вътрешната енергия на системата може да изрази като

$$(5.17) \quad dU = C_V dT$$

Тази зависимост е валидна при всички процеси. Така първият принцип на термодинамиката може да се запише във вида

$$(5.18) \quad \delta Q = C_V dT + pdV$$

7.2. Топлинен капацитет на идеален газ при изобарен процес

При изобарния процес дефинираме моларен топлинен капацитет при постоянно налягане:

$$(5.19) \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

$$C_p = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = C_v + p \frac{dV}{dT}$$

От уравнението на състоянието на идеалния газ, записано за 1 mol $pV = RT$ след диференциране при постоянно налягане получаваме $p dV = R dT$. Следователно

$$(5.20) \quad p \frac{dV}{dT} = R$$

Следователно

$$(5.21) \quad C_p = C_v + R$$

Последната зависимост е известна като *уравнение на Роберт Майер*. Замествайки (5.16) в (5.21) окончателно за моларния топлинен капацитет при постоянно налягане получаваме:

$$(5.22) \quad C_p = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R.$$

$C_p > C_v$, защото при изобарен процес газът, освен че променя температурата си, извършва и работа. От тук се вижда и физичния смисъл на универсалната газова константа R : **Нейната числена стойност е равна на работата, която извършва 1 mol идеален газ при изобарно разширение, при което температурата му се повишава с 1 K:**

$$A = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) = R\Delta T$$

При $\Delta T = 1K$, $A=R$.

8. Адиабатен процес. Извод на закона на Поасон за адиабатен процес при идеален газ.

Изменение на състоянието на една термодинамична система, което става без топлообмен с околната среда ($Q=0$), се нарича адиабатен процес.

Адиабатни процеси могат да се осъществят в система, която е изолирана от околната среда с топлонепроницаема (адиабатна) обвивка. Понятието адиабатна изолация е идеализация, защото в действителност абсолютно топлонепроницаеми материали не съществуват. Въпреки това, изводите, които следват от условието ($Q=0$), остават в сила за всички процеси, при които обмененото от системата количество топлина е много по-малко от извършената работа ($Q \ll A$), т.е. такива процеси могат да се разглеждат като адиабатни.

Едно общо условие, което приближава един реален процес до адиабатен, е **бързото му протичане**.

От първия принцип на термодинамиката за адиабатния процес следва, че

$$(5.23) \quad \Delta U + A = 0 \Rightarrow A = -\Delta U$$

Това означава, че системата може да извърши работа само за сметка на вътрешната си енергия: ако системата извършва положителна работа, вътрешната ѝ енергия намалява; ако системата извършва отрицателна работа, (т.е. външните сили извършват работа върху системата), вътрешната ѝ енергия расте.

При адиабатните процеси $C=0$, защото $Q=0$.

За безкрайно малко адиабатно изменение на състоянието на идеален газ, като вземем предвид, че $\delta Q = 0$, първият принцип на термодинамиката (5.18) се записва във вида:

$$C_v dT + p dV = 0$$

В това уравнение и трите параметъра p , V и T са променливи. За да го решим, трябва да изключим единия от тях, например T . За целта диференцираме уравнението на състоянието на 1 mol газ:

$$p dV + V dp = R dT,$$

и определяме dT :

$$dT = \frac{p dV + V dp}{R} = \frac{p dV + V dp}{C_p - C_v}$$

и го заместяваме:

$$C_v \frac{p dV + V dp}{C_p - C_v} + p dV = 0 \Rightarrow C_v p dV + C_v V dp + C_p p dV - C_v p dV = 0$$

Така получаваме диференциалното уравнение на адиабатен процес в променливи (p, V) :

$$(5.24) \quad V dp + \gamma p dV = 0,$$

където безразмерната величина $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ се нарича **коэффициент на Поасон** (показател на адиабатата).

Уравнение (5.24) се решава с разделяне на променливите и интегриране:

$$\int \frac{dp}{p} = -\gamma \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln p = -\gamma \ln V + const \Rightarrow \ln(pV^\gamma) = const$$

$$(5.25) \quad pV^\gamma = const, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Последното равенство е известно като **закон на Поасон за адиабатен процес при идеален газ**.

С помощта на уравнението на състоянието законът за адиабатния процес се записва в променливи (T, V) и в променливи (T, p) :

$$(5.26) \quad TV^{\gamma-1} = const \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = const$$

Разбира се, константите в тези три форми на закона са различни.

Адиабатният процес е също *изопроец*. При неговото протичане остава постоянна функцията на състоянието *ентропия S*.

9. Политропни процеси при идеален газ.

Разгледаните изопроеци (изохорен, изобарен, изотермен и адиабатен) представляват частни случаи на един общ тип термодинамични процеси на изменение на състоянието на идеален газ – *политропните процеси*. Политропните процеси са безкрайно много. В общия случай те протичат с топлообмен и с изменение и на трите термодинамични параметъра **p**, **V**, **T**. Общото за всички тях е, *че при всеки политропен процес идеалният газ има определена стойност на моларния топлинен капацитет, която остава постоянна при протичане на процеса, т.е. не зависи от изменението на нито един от параметрите на газа:*

$$(5.27) \quad C = \frac{\delta Q}{dT} = const$$

Законът за политропните процеси се извежда налогично на закона за адиабатен процес. От първия принцип на термодинамиката за 1 mol идеален газ и от определението за моларен топлинен капацитет следва уравнението:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = C_v + p \frac{dV}{dT} \Rightarrow (C - C_v)dT = pdV$$

$$(C - C_v) \frac{pdV + Vdp}{C_p - C_v} = pdV \Rightarrow Cp dV + Cv dp - \frac{C_v pdV}{C_p - C_v} - C_v V dp - C_p pdV + \frac{C_v pdV}{C_p - C_v} = 0$$

$$(C - C_p)pdV + (C - C_v)Vdp = 0$$

Аналогично на коефициента на Поасон γ при адиабатния процес, се въвежда показател на политропния процес:

$$(5.28) \quad k = \frac{C - C_p}{C - C_v}$$

и се достига до диференциалното уравнение на политропен процес в променливи (p, V)

$$kpdV + Vdp = 0$$

Разделяме променливите и интегрираме:

$$k \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{dp}{p} \Rightarrow k \ln V + \ln p = const \Rightarrow \ln(pV^k) = const$$

Законът за политропните процеси има вида:

$$(5.29) \quad pV^k = const, \quad k \in [-\infty, +\infty]$$

Политропните процеси са безкрайно много, като всеки от тях се характеризира със своя постоянен моларен топлинен капацитет **C**. Зависимостта **C(k)** определяме от (7.28):

$$(5.30) \quad C(k) = C_v \frac{k - \gamma}{k - 1}$$

В таблицата са дадени изопроцесите като частни случаи на политропни процеси.

ИЗОПРОЦЕС	К	С
изобарен	0	C_p
изотермен	1	$\pm\infty$
адиабатен	γ	0
изохорен	$\pm\infty$	C_v

Както се вижда от зависимостта (7.30), при $1 < k < \gamma$ моларният топлинен капацитет има отрицателни стойности ($C < 0$). В равнината (p, V) това се отнася за политропните процеси, които лежат между изотермата ($k=1$) и адиабата ($k=\gamma$).
 $1 < k < \gamma \Rightarrow C < 0$

Отрицателната стойност на топлинния капацитет означава, че знаците на обмененото от газа количество топлина и на изменението на температурата му са различни. В този случай газът при разширяването си извършва работа не само за сметка на полученото количество топлина, но и за сметка на част от вътрешната си енергия, поради което температурата му се понижава.