5 กฎข้อที่สาม

นิมิตและลางต่างๆของกฎทางฟิสิกส์ใหม่ๆและคาดไม่ถึงในตอนแรก ๆ ได้ปรากฏโฉมขึ้นในการทำไฮโดรเจนเหลวของดูวาร์ แม้แต่ความร้อนที่ต้องใช้ในการระเหยของเหลวยังน้อยกว่าที่คาดไว้จากกฎของเทราตัน วัสดุความร้อนได้ยุติการเป็นเครื่องบ่งชี้อุณหภูมิและเทอร์-มอมิเตอร์แบบความต้านทานไฟฟ้าให้ค่าที่อ่านได้สูงเกินไป นอกจากนี้ยังมีค่าความร้อนจำเพาะต่าง ๆ ที่ต่ำอย่างน่าประหลาดด้วย ซึ่งในไม่ช้าได้กลายเป็นเงื่อนปมที่สำคัญที่สุดในการแสวงหาความคิดใหม่ ๆ หลักฐานที่ได้จากการทดลองใหม่แต่ละครั้งสะสมมากขึ้นทุกทีจนกระทั่งแนวคิดที่ยอมรับกันแล้วทั้งหลายล้มเหลวเมื่อนำมาใช้ในขอบเขตใกล้เคียงกับศูนย์สัมบูรณ์ ขณะที่ปริมณฑลใหม่ของอุณหภูมิต่ำมากเริ่มจะถูกสำรวจและกำหนดตำแหน่งแล้ว ทัศนียภาพของแบบฉบับทางฟิสิกส์ซึ่งคุ้นเคยกันดีจึงเปลี่ยนไป นับว่ายังเร็วเกินไปที่จะเข้าใจถึงสาเหตุและความหมายของการเปลี่ยนแปลงนี้ แต่การปรากฏโฉมของมันมีอยู่จริงอย่างไม่ต้องสงสัย

เมื่อมองย้อนกลับไปยังการค้นพบความจริง และแนวคิดต่าง ๆ ซึ่งในไม่ช้าจะต้องทำให้โครงสร้างที่ภาคภูมิของฟิสิกส์ "แผนเดิม" สั่นคลอน เราเห็นสิ่งเหล่านี้ผุดขึ้นมาโดยไม่เกี่ยวข้องกันอย่างสิ้นเชิงในรูปแบบซึ่งไม่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างกันใด ๆ ในเวลาเดียวกับที่ดูวาร์ลดพลังงานของสสารด้วยการทำให้เย็นลงจนสูงกว่าศูนย์สัมบูรณ์ยี่สิบองศา แมกซ์ พลังค์ในเบอร์ลินต้องสรุปอย่างที่เขาไม่ชอบว่าพลังงานไม่ใช่ของเหลวเนื้อเดียวกันตามที่เคยสันนิษฐานไว้เสมอมาแต่กลับมีโครงสร้าง วอลเธอร์ เนินสต์ ในกอตติงเกนได้พยายามที่จะหาความคลองจองและเหตุผลสำหรับกระบวนการทั้งหลายที่อุตสาหกรรมเคมีใหม่จะได้ใช้สร้างผลิตภัณฑ์เคมี และหนุ่มน้อยไอน์สไตน์ที่ทำงาน ณ สำนักสิทธิบัตรในเบิร์นได้เริ่มสร้างแนวความคิดต่าง ๆ ซึ่งจะต้องเชื่อมโยงแนวใหม่ ๆ เหล่านี้ที่แยกกันอยู่เข้าด้วยกัน

จากงานบุกเบิกของนักทดลองทั้งหลายในฝรั่งเศส โปแลนด์ อังกฤษ และฮอลแลนด์ นักทฤษฎีชาวเยอรมันก็จะต้องสร้างโครงของแนวคิดใหม่ทั้งหลายทางฟิสิกส์ "ควอนตัม" ซึ่งจำเป็นจะต้องใช้อธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่ได้ค้นพบในอุณหภูมิต่ำ เนินสต์ พลังค์ และไอน์สไตน์ ล้วนเป็นนักสถาปัตย์ที่สำคัญของโครงสร้างนี้ การลงความเห็นของมหาชนใด ๆ ต่อ

ความยิ่งใหญ่ของบุคคลเหล่านี้อาจจะทำให้จัดเรียงลำดับชื่อทั้งหมดนี้กลับกัน แต่ตามความเข้าใจของโลกใกล้ศูนย์สัมบูรณ์แล้ว เราต้องยึดถือตามลำดับของเรา

วอลเธอร์ เนินสต์ เกิดในค.ศ.1864 เป็นบุตรของผู้พิพากษาประจำท้องถิ่นของปรัสเซียในบริสเซ็น ซึ่งเป็นเมืองเล็ก ๆ ใกล้กับชายแดนของจักรวรรดิรัสเซีย เขาเป็นผู้ชายร่างเล็กผู้ซึ่งศีรษะล้านตั้งแต่ยังหนุ่ม แต่เดิมเขาต้องการที่จะเป็นนักประพันธ์และพิสมัยโรงละคร เขาแสดงบทบาทตลอดชีวิตเป็นชายตัวเล็ก ๆ ที่ค่อนข้างไร้เดียงสาและมักจะจริงใจเสียจนค่อนข้างจะน่าประหลาดใจ แต่เบื้องหลังนี้แฝงเร้นไปด้วยความนึกคิดที่คล่องรอบตัว และลึกซึ้งมากที่สุด ทั้งยังมีอารมณ์ขันที่กระทบกระเทียบเปรียบเปรย หนังสือที่มีชื่อเสียงของเขาชื่อ *เคมีเชิงทฤษฎี* ได้ถูกนำเข้ามาสู่ยุคใหม่ของการค้นคว้าวิจัยและวางรูปแบบของความนึกคิดของคนในยุคนั้นทั้งหมด โดยเป็นยุคของคนที่เริ่มเปลี่ยนแนวทางเข้าสู่เคมีจากระดับการทดลองเบื้องต้นมาเป็นระดับของโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ซึ่งยึดมั่นการดำเนินกิจการบนพื้นฐานการคาดคะเนที่ถูกต้อง ชื่อของหนังสือเล่มนี้จึงรวบย่องานตลอดชีวิตของเนินสต์นั่นเอง

ในค.ศ.1871 เมื่อบิสมาร์คสร้างจักรวรรดิโฮเฮนโซลเลิร์นนั้น ไรค์ใหม่ได้เข้าร่วมกลุ่มประเทศมหาอำนาจในภายหลัง อาณานิคมเช่นนี้ให้ผลดีเพียงเล็กน้อยนอกจากความมีศักดิ์ศรีและความยุ่งยากในขณะที่ประเทศซึ่งเป็นแกนนำเองก็ยากไร้ในทรัพยากรสินแร่อย่างไรพิกลยกเว้นถ่านหิน โดยเฉพาะไม่มีไนเตรต แต่มีไนโตรเจนในลักษณะของสารประกอบทางเคมีเป็นสิ่งจำเป็นขั้นมูลฐานสำหรับปุ๋ยในยามสงบ และวัตถุระเบิดในยามสงคราม ไรค์ใหม่อาจจะต้องการสิ่งเหล่านี้สำหรับวัตถุประสงค์อย่างใดอย่างหนึ่ง อีกประการหนึ่ง ไนโตรเจนที่เป็นธาตุแท้ๆ หาได้ทุกหนทุกแห่งอย่างเหลือเฟือ เนื่องจากเป็นส่วนประกอบถึงร้อยละ 80 ของอากาศในบรรยากาศ ส่วนไฮโดรเจนมีมากอยู่พอ ๆ กัน และธาตุทั้งสองนี้รวมกันเป็นแอมโมเนีย เมื่อใดที่ได้แอมโมเนียมาแล้ว เรื่องอื่นก็จะง่ายขึ้น ดังนั้นปัญหาที่นักเคมีชาวเยอรมันทั้งหลายประสบอยู่คือการหาวิธีการรวมก๊าซไนโตรเจนและไฮโดรเจนเข้าด้วยกัน แต่สำหรับการแก้ปัญหานี้ด้วยการเล่นแร่แปรธาตุแบบตามบุญตามกรรมอย่างสมัยก่อนไม่เหมาะสม แม้กระนั้น ก็ลองใช้วิธีนี้กันแต่ไม่ได้ผลใด ๆ

นับว่าปัญหาในลักษณะธรรมดาที่สุดนี้ที่ทำให้เนินสต์หมกมุ่นอยู่ เมื่อเขาได้มาอยู่ที่กอตติงเกนนั้น มหาวิทยาลัยได้สร้างห้องปฏิบัติการทางเคมีฟิสิกส์เป็นครั้งแรกสำหรับเขา เรื่องนี้เป็นวิชาใหม่ที่เกิดขึ้นในทศวรรษก่อน ๆ จากการใช้กรรมวิธีทางกายภาพตลอดมา ทั้งจากการทดลองและการใช้สมองในปัญหาทางเคมี แนวทางสำคัญของการเริ่มต้นในกรณีนี้คือ การใช้อุณหพลศาสตร์ ซึ่งเป็นขอบข่ายของงานในทางแนวคิดที่เริ่มต้นพัฒนาจากความสัมพันธ์กับเครื่องยนต์ความร้อน อุณหพลศาสตร์ได้เจริญรุดหน้าอย่างรวดเร็วไปกว่าขอบเขตในเรื่องเหล่านี้ค่อนข้างแคบ และได้พิสูจน์ตัวเองแล้วว่าเป็นเครื่องมือที่ทรงพลังมากที่สุดในการหาคำตอบของปัญหาใดๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

ก่อนที่เราสามารถดำเนินเรื่องราวทางฟิสิกส์ที่อุณหภูมิต่ำของเราต่อไป เราต้องหยุดพิจารณาอีกครั้งในกฎเบื้องต้นต่าง ๆ ของอุณหพลศาสตร์และการนำไปใช้ กฎเหล่านี้สร้างบันไดขั้นแรกไปสู่การทำความเข้าใจในกรรมวิธีใหม่ทั้งหลาย ซึ่งได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อบรรลุอุณหภูมิต่ำลงไปยิ่งกว่าอุณหภูมิของฮีเลียมเหลวและไปสู่ความเข้าใจในปรากฏการณ์ประหลาดที่พบในการเข้าใกล้ศูนย์สัมบูรณ์ด้วย

อุณหพลศาสตร์ได้รุ่งเรืองอย่างมากจากการหุ่มเทของบุรุษหนึ่งที่มีกรอบของความนึกคิดที่มีชีวิตชีวาและกล้าผจญอันตรายคือ **เบนจามิน ทอมสัน** ซึ่งเกิดในค.ศ.1753 ที่วูเบิร์น แมสซาชูเซ็ตส์ ซึ่งได้เป็นเคานต์ รัมฟอร์ด แห่งบาวาเรีย และเป็นหนึ่งในบรรดาผู้ก่อตั้งราชวิทยาลัยในลอนดอน ภายหลังที่ลาวัวซิเอได้ถูกตัดสินประหารชีวิตด้วยกิโยตินในการปฏิวัติของฝรั่งเศสค.ศ.1794 ความทะเยอทะยานของรัมฟอร์ดได้ผลักดันให้เขาก้าวอย่างไม่ฉลาดไปสู่การแต่งงานกับภริยาหม้ายของนักวิทยาศาสตร์ที่ยิ่งใหญ่ผู้นี้ อนิจจา เขาไม่ใช่ลาวัวซิเอผู้ที่เคยสามารถบังคับเธอให้นั่งอย่างเชื่อฟังข้าง ๆ เขาระหว่างการทดลองต่าง ๆ และคอยจดบันทึกเธอจึงกลับนำท่านเคานต์ผู้นำสงสารไปสู่ห้วงเหวของชีวิต

ขณะที่กำลังเจาะปืนใหญ่ให้กับท่านดยุกแห่งบาวาเรีย รัมฟอร์ดได้สังเกตว่าโลหะนั้นเริ่มร้อนขึ้น แท้ที่จริงมันร้อนขึ้นเรื่อย ๆ ตามความที่ที่เพิ่มขึ้นของเครื่องเจาะ นอกจากนี้ปืนใหญ่นั้นเป็นตำแหน่งที่ร้อนที่สุดใน "การทดลอง" ของเขา และไม่มีการสันดาปที่อาจ

จะสร้างความร้อนให้เกิดขึ้นในที่ใด ๆ จัมฟอร์ดจึงสรุปโดยตรงว่า ความร้อนเกิดจากการเสียดสี และการสร้างความร้อนในกระบวนการนี้เกิดจากงานกลซึ่งเป็นการหมุนของการเจาะหลุมได้ถูกใช้ไป งานกลจึงกำลังถูกเปลี่ยนให้เป็นความร้อน นับเป็นกระบวนการตรงกันข้ามกับที่เกิดขึ้นในเครื่องยนต์ไอน้ำซึ่งความร้อนถูกระบายออกมาจากการเผาไหม้ในหม้อต้มกำลังถูกเปลี่ยนไปเป็นงานซึ่งเป็นการหมุนของเพลาสำหรับขับเคลื่อน

กรณีการสังเกตอื่น ๆ ที่คล้ายกันนี้ได้ค่อย ๆ นำไปสู่ความเข้าใจว่ามีปริมาณหนึ่งทางกายภาพซึ่งสามารถปรากฏในลักษณะที่ต่างกัน แต่เนื่องจากสามารถถูกทำให้เปลี่ยนจากรูปหนึ่งไปสู่รูปอื่น ๆ จึงต้องยังคงเป็นสิ่งเดียวกัน ปริมาณนี้คือพลังงานและนับเป็นเพียงก้าวไปข้างหน้าอีกก้าวหนึ่งที่จะสรุปว่าการเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้เสมอโดยไม่มีการสูญเสีย คำกล่าวที่ว่าพลังงานไม่สามารถสร้างขึ้นได้หรือทำลายได้ กลายเป็นที่รู้จักกันว่าเป็นกฎการคงตัวของพลังงานหรือบางครั้งเรียกว่า กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์

แน่นอนว่าแนวคิดของพลังงาน รู้จักกันดีตั้งแต่สมัยของนิวตันแล้ว เพราะเกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของวัตถุมวล m และเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v เป็น $1/2\ mv^2$ อย่างไรก็ตาม ในกลศาสตร์แบบนิวตัน คำนี้ไม่สำคัญอย่างชัดเจนเท่ากับการประสมกันอีกแบบหนึ่งของมวล และความเร็วคือ mv ที่เรียกว่า โมเมนตัม ซึ่งนิวตันได้ตั้งสมมติฐานสำหรับการอนุรักษ์คำนี้ไว้แล้ว ทั้งพลังงานและโมเมนตัมตามวิธีที่เราเขียนลงไปในที่นี้ แสดงถึงอย่างชัดแจ้งของการเคลื่อนที่ของวัตถุและไม่ได้ก้าวล่วงเข้าไปสู่การอธิบายปรากฏการณ์อื่น ๆ อย่างเช่นในกระแสไฟฟ้า หรือสำหรับกรณีนั้นคือการเจาะปืนใหญ่ แท้ที่จริงขณะที่การอนุรักษ์โมเมนตัมเป็นที่รู้จักในตอนนี้ว่าเป็นหนึ่งในบรรดาหลักเบื้องต้นของฟิสิกส์อนุภาค ประโยชน์ของมันยังคงจำกัดอย่างแท้จริงอยู่ภายในแขนงนี้ อีกประการหนึ่งพลังงานที่แสดงไว้โดยจัมฟอร์ดสามารถปรากฏในรูปของความร้อนหรือดังที่ค้นพบในเวลาต่อมาในรูปของกระแสไฟฟ้าหรือในรูปของปฏิกิริยาเคมี. กฎหนึ่งที่อธิบายพฤติกรรมของพลังงานจึงน่าที่จะเป็นกฎซึ่งมีความสำคัญทั่วไปอย่างใหญ่หลวง การค้นพบว่าพลังงานถูกอนุรักษ์ไว้เสมอทำให้เกิดขีดจำกัดที่สำคัญอย่างหนึ่งทันทีเกี่ยวกับกระบวนการต่าง ๆ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นตามธรรมชาติ นั่นคือ เฉพาะกระบวนการที่พลังงานยังคงไม่เปลี่ยนไปเท่านั้นจึงจะ

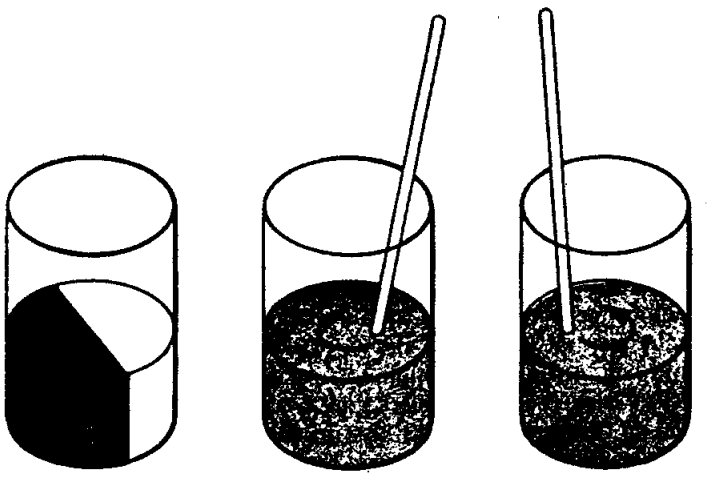
เป็นไปได้

กฎเกณฑ์จำกัดเช่นนี้ซึ่ง น่าจะมีกฎข้อแรกของอุณหพลศาสตร์เป็นกฎที่สำคัญที่สุด นับเป็นสายเลือดแห่งชีวิตของศาสตร์ทั้งปวง โรงงานไฟฟ้าจำหน่ายพลังงานให้เราในรูปของกระแสไฟฟ้าก็ต้องขอบคุณกฎการคงตัวของพลังงานที่ทำให้การไฟฟ้าสามารถรับประกันได้ว่าค่าไฟฟ้าสำหรับปริมาณพลังงานที่เรียกเก็บไปเท่าใดจะปรากฏในรูปของความร้อนหรือแสงในบ้านของเราในปริมาณที่เท่ากันอย่างแท้จริง จากปริมาณที่เป็นไปได้ทั้งหมดของความร้อนซึ่งอาจถูกสร้างขึ้นได้โดยปริมาณของกระแสซึ่งเราใช้ไป ตามกฎการคงตัวของพลังงานได้เลือกปริมาณซึ่งมีพลังงานเท่ากันนั้น การรับประกันของโรงไฟฟ้าเป็นเพียงตัวอย่างหนึ่งของการคาดคะเนที่ถูกต้องเกี่ยวกับความต่อเนื่องของปรากฏการณ์ต่าง ๆ ทางธรรมชาติ ซึ่งกฎข้อนี้อนุญาตให้เรากระทำได้

การทำความเข้าใจให้ถูกต้องในเรื่องการคงตัวของพลังงานจะยุ่งยากโดยเฉพาะในการศึกษาเกี่ยวกับงานกระทำต่อเครื่องยนต์ความร้อนทั้งหลาย ดังที่ได้กล่าวแล้วในบทที่ 1 ซึ่งเริ่มโดยคาร์โนต์ ความยุ่งยากนี้มาจากความจริงที่ว่ามีความไม่สมมาตรบางประการในเรื่องการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ตัวอย่างเช่น ขณะที่ในการทดลองต่างๆที่คล้ายกับการเจาะปืนใหญ่พลังงานกล*ทั้งหมด*สามารถทำให้เปลี่ยนไปโดยไม่เหลือเป็นความร้อน แต่ในทางตรงกันข้ามไม่เคยเป็นเช่นนั้น เมื่อความร้อนถูกป้อนเข้าไปในเครื่องยนต์ไอน้ำ เพียงบางส่วนของพลังงานนี้เท่านั้นที่สามารถทำให้เพลาหมุนไปได้ และส่วนที่จะต้องเหลืออยู่อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้จะถูกระบายออกมาในรูปของพลังงานความร้อนที่สูญเปล่าในเครื่องควบแน่นของเครื่องยนต์นั้น เราได้เลือกใช้คำ "อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้" ด้วยความจงใจเพื่อแสดงว่ายังมีกฎอีกข้อหนึ่งในกฎเกณฑ์จำกัดเหล่านี้ นั่นคือ กฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์

เป็นที่น่าสังเกตว่าขณะที่โดยปกติกฎข้อที่หนึ่งกล่าวได้อย่างชัดเจนมากแม้แต่ในตำราฟิสิกส์เบื้องต้น แต่กฎข้อที่สองจะถูกละเลยไปหรือไม่ก็ถูกขนาบอย่างแน่แก่ใจได้ว่าผู้อ่านจะไม่อาจทำความกระจ่างในเรื่องนี้ไปมากกว่าผู้แต่ง พูดให้สั้นก็คือ เรื่องนี้ถือว่า "ยาก" ซึ่งน่าสังเวชเพราะแท้ที่จริงแล้วกฎนี้เป็นทฤษฎีหนึ่งที่งดงามและถูกต้อง แต่ยอมรับว่าการสร้างในเชิงอุณหพลศาสตร์ของกฎนี้ทั้งที่ชัดเจนอย่างสมบูรณ์และไม่คลุมเครือ ไม่ได้ให้แนวคิดที่จะ

5.1 ทรายสีแดงและสีขาวจะผสมกัน
เมื่อกวนตามเข็มนาฬิกา แต่จะไม่แยก
ออกจากกันเมื่อกวนทวนเข็มนาฬิกา



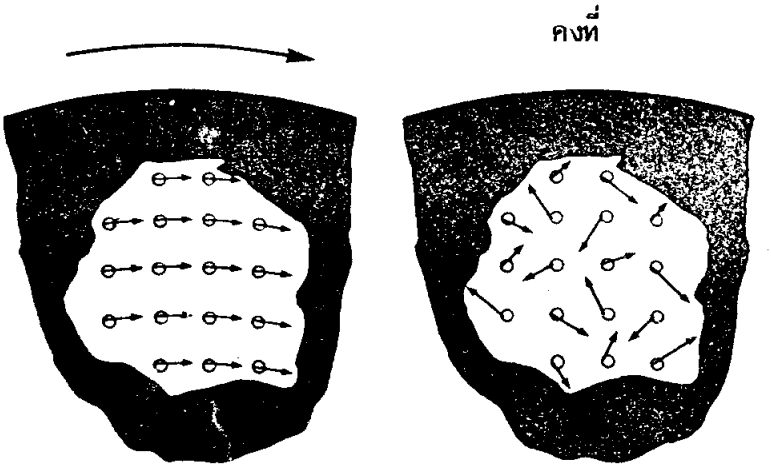
สามารถทำความเข้าใจได้ทันทีจากประสบการณ์ประจำวัน ดังเช่นอุณหภูมิหรือความดัน แต่ดังที่เราจะได้เห็นต่อไปว่าการอธิบายเชิงจลน์จะขจัดความยุ่งยากนี้

การทำความเข้าใจขั้นต่อไปต่อจากคาร์โนต์ในเรื่องการเปลี่ยนแปลงความร้อนไปเป็นพลังงานในรูปอื่นๆ ผู้ที่รับช่วงต่อมาคือชาวเยอรมันชื่อ รูดอล์ฟ เอมมานูเอล เคลาซิอูส เขาสนใจความแตกต่างระหว่างส่วนของความร้อนที่สามารถกลายเป็นพลังงานกลกับอีกส่วนหนึ่งซึ่งต้องทิ้งไปเป็นความร้อนที่สูญเปล่า เขาเรียกส่วนแรกว่า พลังงาน "อิสระ" และพูดถึงส่วนที่สองด้วยศัพท์ใหม่ว่า "เอนโทรปี" นับว่าเอนโทรปีนี้จำเป็นต้องใช้ในการกล่าวถึงกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ กฎข้อนี้กล่าวแต่เพียงว่าเฉพาะกระบวนการที่เอนโทรปีเพิ่มขึ้นหรืออย่างน้อยที่สุดก็ต้องคงที่เท่านั้นจึงจะสามารถเกิดขึ้นได้ อีกนัยหนึ่ง กฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์กีดกันกระบวนการทั้งหมดที่เอนโทรปีลดลงออกไป

แน่นอนว่าการทำความเข้าใจในกฎสำคัญนี้ให้ได้ดีจำเป็นต้องอาศัยการยึดแนวคิดเอนโทรปีเป็นหลักอย่างเหนียวแน่น อุณหพลศาสตร์ไม่ได้ช่วยอะไรมากนักในที่นี้เพราะเพียงแต่บอกเราว่า เอนโทรปีเป็นปริมาณความร้อนหารด้วยอุณหภูมิสัมบูรณ์ ค่านี้เป็นประโยชน์ที่สุดและอันที่จริงง่ายด้วยที่จะนำไปใช้ในสมการใดๆ แต่กลับล้มเหลวในการสื่อความหมายอย่างมาก ความยุ่งยากนี้ยังคงมีอยู่จนกระทั่งสิ้นคริสต์ศตวรรษที่สิบเก้า รูปนัยนิยมของอุณหพลศาสตร์ได้นำไปรวมกับแนวคิดต่างๆที่ได้มาจากทฤษฎีจลน์ของความร้อน จนกระทั่งกลายเป็นกรรมวิธีที่มีประสิทธิภาพอย่างล้นเหลือในการอธิบายทางทฤษฎี ซึ่งเป็นที่รู้จักกันในชื่อว่าอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ ผู้ที่นำกรรมวิธีทางสถิติมาใช้ส่วนใหญ่คือชาวเวียนนาชื่อ ลุดวิก โบลต์ซมันน์ ได้เผยให้เห็นสมบัติที่แท้จริงของเอนโทรปี ปรากฏว่าเอนโทรปีได้กลายเป็นระดับของ *ความไม่เป็นระเบียบของระบบ*

ในทันทีนั้นไม่แต่เพียงความหมายของเอนโทรปีเท่านั้นที่แจ่มชัดขึ้นมา แต่กฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ที่คลุมเครืออยู่ได้กลายเป็นหลักการซึ่งรู้จักดีในประสบการณ์ประจำวัน สิ่งต่างๆที่อยู่ในสถานะหนึ่งอย่างเป็นระเบียบเมื่อเราเริ่มต้น เช่น หนังสือทั้งหลายบนชั้นวางหนังสือของห้องสมุดจะยุ่งเหยิงเมื่อห้องสมุดเปิดให้เข้าไปใช้กัน สำหรับตัวอย่างที่เห็นได้ชัดเจนอีกตัวอย่างหนึ่งคือ เราสามารถนำเหยือกแก้วใบเล็กๆมาเติมทรายขาวลงไปครึ่งหนึ่งและทรายแดงครึ่งหนึ่ง(รูปที่ 5.1) คราวนี้เรานำช้อนมากวนสิ่งที่บรรจุอยู่ในเหยือกนี้สักร้อยครั้งในทิศทางเข็มนาฬิกาและผลที่ได้จะกลายเป็นทรายสีชมพู รูปแบบที่เป็นระเบียบของทรายแดงและทรายขาวที่แยกกันอยู่ถูกทำลายไป นั่นคือการกวนทำให้เอนโทรปีเพิ่มขึ้นแล้ว ผู้ที่อาจจะไม่เห็นด้วยกับการสรุปนี้อาจแย้งว่าเรายังไม่ได้พิสูจน์กฎที่ว่าเอนโทรปีต้องเพิ่มขึ้นในกระบวนการ *ใดๆ*เพราะเราเพียงบังเอิญเลือกเฉพาะตัวอย่างที่เป็นเช่นนั้น ดังนั้น ขอให้ตอนนี้เราย้อนทวนกระบวนการของเราด้วยการกวนทรายนั้นร้อยครั้งในทิศทวนเข็มนาฬิกา แน่นอนว่าผลที่ได้จะไม่ทำให้แยกออกจากกันกลับสู่รูปแบบซึ่งมีทรายขาวและทรายแดงไม่ปะปนกันตามเดิม แต่ทรายของเราจะยิ่งผสมกันอย่างทั่วถึง และกลายเป็นสีชมพูมากขึ้นอยู่บ้างอะไรเช่นนั้น อีกนัยหนึ่งเอนโทรปีได้เพิ่มขึ้นอีกตามที่กำหนดไว้โดยกฎข้อที่สองนั่นเอง สิ่งที่น่าเลื่อมใสที่สุดก็คือ เราไม่จำเป็นแม้แต่จะต้องทำการทดลองเล็ก ๆ น้อย ๆ นี้ เพราะว่าเราตระหนักอย่างเต็มที่ในสิ่งที่จะเกิดขึ้นนี้มาก่อนแล้ว

5.2 การใช้ห้ามล้อทำให้การเคลื่อนที่อย่างเป็นระเบียบของอะตอมทั้งหลายในล้อรถไฟเปลี่ยนเป็นการเคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบ



การตัดสินเกิดจากประสบการณ์ประจำวัน และเป็นที่น่ายินดีที่รู้ว่าความหมายที่ถูกต้องของกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ซึ่ง "ยุ่งยาก" นี้ แท้ที่จริงยังอยู่อย่างลึกซึ้งในรูปแบบธรรมดาของชีวิตของเราจนเราไม่จำเป็นต้องหยุดคิดเลย

ตอนนี้เราสามารถเข้าใจความไม่มีสมมาตรที่แปลกประหลาดในการเปลี่ยนแปลงระหว่างพลังงานกลและความร้อน รถไฟที่กำลังเคลื่อนที่อยู่ถูกทำให้จอดสนิทด้วยความเสียดทานของห้ามล้อที่ต้านต่อล้อรถ ในกรณีนี้ก้านห้ามล้อและล้อจะร้อนขึ้น นั่นคือ พลังงานของการเคลื่อนที่ของรถไฟได้เปลี่ยนไปเป็นความร้อน ในทางตรงข้าม ถ้าเราทำให้ล้อของรถไฟที่จอดอยู่ร้อนขึ้น แต่เราจะไม่ทำให้รถไฟเคลื่อนที่ได้ ครั้งนี้อีกเช่นกันที่การอธิบายเชิงจลน์จะช่วยให้เรื่องราวต่างๆ ชัดเจนขึ้น ล้อนั้นและอะตอมของเหล็กที่ประกอบกันขึ้นมา กำลังเคลื่อนที่อยู่ในทิศเดียวกัน ถ้าเราสร้างภาพจุลภาคขึ้นในส่วนใดๆของล้อซึ่งเราสามารถเห็นแต่ละอะตอม เราสามารถแสดงการเคลื่อนที่ของอะตอมเหล่านี้ด้วยลูกศรเล็ก ๆ(รูปที่ 5.2) เนื่องจากอะตอมทั้งหมดมีส่วนในการ

เคลื่อนที่ของล้อนั้นในลักษณะเดียวกัน ลูกศรเล็ก ๆ จะมีขนาดและทิศทางเดียวกัน ลูกศรเหล่านี้แสดงถึงความเร็วของแต่ละอะตอมและรวมกันเป็นพลังงานจลน์ของล้อทั้งหมด เมื่อรถไฟถูกทำให้หยุดลงด้วยความเสียดทานในห้ามล้อพลังงานนี้ถูกเปลี่ยนเป็นความร้อน ในระดับอะตอมจะมีความหมายเป็นเพียงการเคลื่อนที่ของอะตอมแบบสะเปะสะปะเพิ่มขึ้นและในภาพของเราจะแสดงได้ด้วยการแจกแจงอีกครั้งหนึ่งของขนาดและทิศทางของลูกศร ผลรวมทั้งหมดของลูกศรต่างๆยังคงเท่าเดิม แต่ตอนนี้ขนาดและทิศทางของมันถูกกระจัดกระจายอย่างไม่แน่นอน รูปแบบที่เป็นระเบียบของพลังงานกลได้เปลี่ยนไปเป็นรูปแบบที่ไม่เป็นระเบียบของการกระจายความร้อน นั่นคือเอนโทรปีได้เพิ่มขึ้นแล้ว

ในทำนองเดียวกันกับในกรณีของเหยือกที่บรรจุทรายไว้ อาศัยจินตนาการเพียงเล็กน้อยจะเห็นว่ากระบวนการไม่สามารถย้อนกลับได้ อย่างน้อยก็ไม่สมบูรณ์จึงเป็นไปไม่ได้ด้วยการทำให้ล้อร้อนขึ้นเท่านั้น จากความร้อนที่เราเพียงแต่ให้ไปแก่ล้ออาจทำให้เกิดความเป็นระเบียบขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่เป็นเพียงส่วนน้อยของพลังงานที่ได้เปลี่ยนไปเป็นความร้อนขณะห้ามล้อตั้งแต่แรก ถ้าเราต้องการใช้ความร้อนเพื่อทำให้รถไฟเริ่มเคลื่อนอีกเราต้องผ่านกลไกที่ซับซ้อนของเครื่องยนต์ไอน้ำ แม้กระนั้น ดังที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้แล้วว่าพลังงานความร้อนที่ผ่านเครื่องยนต์นี้ไปจะต้องยิ่งมากกว่าพลังงานกลซึ่งเราสามารถดึงออกมาได้ ในการปล่อยให้พลังงานความร้อนผ่านจากอุณหภูมิสูงของหม้อต้มไปสู่อุณหภูมิต่ำของเครื่องควบแน่นโดยกลไกของเครื่องยนต์เราสามารถดึงมาได้เพียงส่วนน้อยในรูปของพลังงานกลที่ทำให้รถไฟแล่น ที่เป็นไปได้เช่นนี้เพราะว่าความร้อนที่อุณหภูมิสูงค่อนข้างจะไม่เป็นระเบียบน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า เอนโทรปีทั้งหมดจึงย่อมเพิ่มขึ้นตลอดกระบวนการทั้งหมด ดังที่กำหนดไว้โดยกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์

ตัวอย่างของเราอธิบายให้เห็นภาพว่า ในเมื่อพลังงานความร้อนคือการเคลื่อนที่อย่างสะเปะสะปะของอะตอมทั้งหลาย จึงไม่สามารถเปลี่ยนให้เป็นพลังงานกลโดยปราศจากส่วนที่เหลือ เพราะไม่มีกระบวนการใดสามารถเกิดขึ้นได้ในระบบใดๆที่จะยอมให้ความไม่เป็นระเบียบของส่วนรวมลดลง ยกตัวอย่างของเหยือกที่มีทรายขาวและทรายแดงหรือตัวอย่างของการหมุนล้อที่กลายเป็นการเคลื่อนที่อย่างไร้ทิศทางแน่นอนของอะตอมของเหล็ก เราสามารถเห็นการขยายตัว

ของความไม่เป็นระเบียบอย่างชัดเจนพอควร ในการเดินเครื่องยนต์ไอน้ำเกือบจะเห็นได้ไม่ชัดเจนนักและมีหลายกรณีที่รูปแบบเชิงสถิติซึ่งใช้อธิบายได้ดีกลับไม่สามารถยอมรับได้แต่อย่างใด ถ้าเช่นนั้นเราจะต้องทำอะไรอีก? เราจะสามารถใช้ฌูการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปีได้อย่างไรถ้าเราไม่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงใดๆในสถานะของความเป็นระเบียบ? ในที่นี้เรารอดตัวได้ด้วยการหวนกลับไปหาอุณหพลศาสตร์ สำหรับคำจำกัดความที่ว่าเอนโทรปีเป็นปริมาณความร้อนหารด้วยอุณหภูมิสัมบูรณ์ที่ความร้อนนี้เกิดขึ้นอาจจะไม่สื่อความหมายของเอนโทรปีแก่เรา แต่ก็ช่วยให้เราวัดเอนโทรปีได้ เมื่อใดที่ปริมาณเชิงกายภาพสามารถหาได้อย่างถูกต้องโดยการวัด เราสามารถใช้ได้ด้วยความมั่นใจ

ในที่สุดการสัญจรไปสู่ฌูมูลฐานต่างๆของอุณหพลศาสตร์ได้จบลงแล้ว เราสามารถย้อนกลับไปยังปัญหาซึ่งเผชิญหน้านักฟิสิกส์-เคมีทั้งหลายในยุคเปลี่ยนศตวรรษซึ่งแก้ได้โดยเนินสต์ ขอให้เราทบทวนปัญหานั้นอีกครั้งคือการทำนายการเกิดปฏิกิริยาเคมี นักเคมีผู้ยิ่งใหญ่ชาวฝรั่งเศสชื่อแบร์เธโลต์ คิดว่าเขาพบคำตอบแล้วในกลางคริสต์ศตวรรษที่สิบเก้า เขาตั้งสมมติฐานว่ากิริยาใดๆจะดำเนินต่อไปเสมอในทางที่ทำให้เกิดความร้อนมากที่สุด ปรากฏว่าไม่ถูกต้อง แต่ก็ไม่ใช่ไม่ถูกต้องเสียเลยทีเดียว กระบวนการส่วนใหญ่ซึ่งเกิดขึ้นเองจะทำให้มีความร้อนเกิดขึ้นจริง เช่น การเผาถ่านหินหรือการคายพลังงานอะตอม อย่างไรก็ดี มีส่วนน้อยที่ทำให้เกิดความเย็นขึ้นมาเอง เช่น การละลายของน้ำแข็งเมื่อเทเกลือลงไปในน้ำแข็งนั้น ความมุ่งหมายของกระบวนการนี้คือการละลายน้ำแข็งที่เกาะอยู่ตามรอยต่อของรางรถไฟ ขณะที่ช่วยให้บรรลุจุดประสงค์ในการละลายน้ำแข็ง สารละลายของเกลือในน้ำที่เราได้ในตอนสุดท้ายแท้ที่จริงเย็นกว่าน้ำแข็งในตอนแรกเสียอีก คราวนี้เห็นได้โดยง่ายว่าแบร์เธโลต์ผิดตรงไหน ไม่ใช่ว่าความร้อนที่จะมีค่าสูงสุดแต่เป็นเอนโทรปีต่างหาก ซึ่งหมายถึงระดับของความไม่เป็นระเบียบ เราต้องยอมรับว่าได้สูญเสียความไม่เป็นระเบียบบางประการไปในปฏิกิริยาของน้ำแข็งกับเกลือ เนื่องจากเราเสียความร้อนไป อย่างไรก็ตาม เรื่องนี้ยังกว่าทำให้สมดุลโดยการเพิ่มความไม่เป็นระเบียบจากการผสมน้ำกับเกลือ ดังนั้น ความไม่เป็นระเบียบทั้งหมดได้เพิ่มขึ้นตามที่กำหนดไว้โดยกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ ดังเช่นในกรณีของทรายที่มีสีต่างกัน น้ำและเกลือจะผสมกันแต่ไม่แยกจากกันได้เอง

นั่นคือ ไม่ใช่อย่างที่แบร์เธโลต์คิดไว้ว่าพลังงานทั้งหมดควบคุมทิศทางของกระบวนการแต่เป็นพลังงานอิสระเท่านั้น เนื่องจากเอนโทรปีกำหนดความแตกต่างระหว่างพลังงานทั้งสองนี้ ความจริงที่สำคัญนี้ค้นพบในค.ศ.1883 โดยชาวดัทช์ชื่อ จาโคบัส เฮนดริคัส วาน'ท์ ฮอฟฟ์ซึ่งได้อาศัยความจริงนี้ ให้คำจำกัดความที่ชัดเจนสำหรับความเข้าใจดั้งเดิมเชิงเล่นแร่แปรธาตุใน "สัมพรรคภาค" ระหว่างสารต่างๆ สมการที่เชื่อมระหว่างพลังงานทั้งหมดและพลังงานอิสระกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ได้สร้างขึ้นไม่กี่ปีก่อนหน้านี้จากการรวมกันของกฎข้อที่หนึ่งและข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ โดยนักฟิสิกส์-เคมีชาวอเมริกันผู้ยิ่งใหญ่ชื่อ โจเซียห์ วิลลาร์ด กิบบส์และชาวเยอรมันชื่อ เฮอร์มัน ฟอน เฮล์มโฮลท์ส ถ้าทราบว่าพลังงานอิสระเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจะสามารถคาดคะเนความสมดุลทางเคมีสำหรับสารคู่ผสมต่าง ๆ ในปฏิกิริยาเคมี เช่น ไฮโดรเจน ไนโตรเจนและแอมโมเนีย

พลังงานทั้งหมดของสารสามารถหาได้โดยการวัดค่าความร้อนจำเพาะของสาร อย่างไรก็ตาม น่าเสียดายที่รูปแบบทางคณิตศาสตร์ของสมการกิบบส์-เฮล์มโฮลท์ส ไม่ได้ช่วยให้เราคำนวณพลังงานอิสระจากพลังงานทั้งหมด โดยไม่ต้องตั้งสมมติฐานเพิ่มเติมขึ้นอีก สมมติฐานนี้ตั้งขึ้นโดยเนินสต์ผู้ซึ่งอาศัยการเดาที่เปรื่องปราดของเขาจากความจริงที่เกือบจะถูกต้องของแบร์เธโลต์ นั่นคือ ที่อุณหภูมิปกติพลังงานทั้งหมดและพลังงานอิสระไม่อาจจะต่างกันมากได้ เนินสต์จึงตั้งสมมติฐานว่า ขณะที่เข้าใกล้ศูนย์สัมบูรณ์พลังงานทั้งสองนี้จะเสมอภาคกัน

เวลาผ่านไปกว่าครึ่งศตวรรษตั้งแต่เนินสต์ได้กล่าวถึงสมมติฐานของเขาในค.ศ. 1906 และหลักฐานจากการทดลองมากมายที่รวบรวมไว้ตั้งแต่นั้นมาได้พิสูจน์อย่างเพียงพอว่าการเดาของเขาถูกต้อง เพียงทศวรรษเดียวหลังจากการพิมพ์เผยแพร่ครั้งแรก ทฤษฎีของเนินสต์จึงเป็นที่ยอมรับกันให้เป็นกฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์

ในไม่ช้ากฎข้อที่สามได้พิสูจน์คุณค่าของมันในการทำนายความสมดุลต่างๆทางเคมี และต่อมาอีกแปดปีเมื่อสงครามเกิดขึ้น ไนเตรทสังเคราะห์เริ่มทะลักจากโรงงานลูนาขนาดมหึมาไปสู่อุตสาหกรรมอาวุธยุทโธปกรณ์ของเยอรมัน อย่างไรก็ดี ก่อนหน้านั้นความสำคัญในเชิงปฏิบัติของกฎข้อที่สามถูกบดบังเนื่องจากความสนใจทั้งหมดมุ่งไปที่การไปสู่ศูนย์สัมบูรณ์ ความสำคัญของกฎนี้ในทางฟิสิกส์อุณหภูมิต่ำจะเห็นได้จากการสร้างสูตรเพิ่มขึ้นสองประการ ซึ่งทฤษฎีของเนินสต์สา-

มารถอธิบายได้ในขณะที่คนหนึ่งอาจจะพูดว่าศูนย์สัมบูรณ์สามารถเข้าไปใกล้ได้ในระดับอุณหภูมิขนาดหนึ่ง แต่ยังไม่เคยบรรลุได้ อีกคนหนึ่งก็อาจจะพูดว่าที่ศูนย์สัมบูรณ์เอนโทรปีจะกลายเป็นศูนย์

แม้ว่าคำกล่าวแรกของคำกล่าวทั้งสองนี้ดูจะน่าดื่นเต้นกว่า แต่ก็มีความสำคัญน้อยเสียยิ่งกว่าคำกล่าวที่สอง นับแต่สมัยกาเยเต เมื่อการบรรลุอุณหภูมิต่ำกลายเป็นสิ่งที่เป็นไปได้ทางปฏิบัติแล้ว ไม่มีใครที่อยู่ในงานนี้กล่าวอ้างถึงความเป็นไปได้ของการบรรลุศูนย์สัมบูรณ์อย่างแท้จริง ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับไฮโดรเจนเหลว และต่อมากับฮีเลียมเหลว การเข้าไปใกล้ศูนย์สัมบูรณ์ได้รับการกล่าวขวัญถึงบ่อยครั้ง แต่เป็นการทึกทักว่าในที่สุดที่อุณหภูมิต่ำเพียงพอ สารทั้งหลายจะแข็งตัวจนเป็นของแข็งด้วยเหมือนกัน และไม่มีประโยชน์อันใดที่จะทำการลดอุณหภูมิต่อไป ดูเหมือนว่าแม้แต่ก่อนหน้าเนินสต์นักทดลองทั้งหลายได้ยอมรับว่ากระบวนการทำความเย็นของเขาเหล่านี้จะเป็นผลก่อนที่จะถึงศูนย์สัมบูรณ์ โดยไม่จำเป็นต้องอาศัยการพิสูจน์อย่างจริงจังในเรื่องนี้ ดูเหมือนว่าไม่มีการบันทึกในเอกสารทางวิทยาศาสตร์ก่อนค.ศ.1906 ของผู้ใดที่พิจารณาอย่างจริงจังในเรื่องการบรรลุศูนย์สัมบูรณ์โดยการวิเคราะห์วิจารณ์ความเป็นไปได้ทางทฤษฎี แต่เท่าหากว่าเคยทำมาก่อน ผลที่ออกมาน่าจะไม่ต่างกันมากนัก ในการทบทวนย้อนกลับไปเราต้องสรุปว่าผู้ใดที่ค้นคว้าอย่างแข็งขันในปัญหานี้สักเมื่อค.ศ.1960 เป็นต้น น่าจะได้ตัดสินว่าศูนย์สัมบูรณ์ไม่สามารถบรรลุได้โดยขั้นตอนต่าง ๆ ของการลดอุณหภูมิ แม้ว่าเหตุผลของความล้มเหลวจะแตกต่างไปจากที่ให้ไว้โดยกฎข้อที่สามอย่างสิ้นเชิงก็ตาม อาจจะมียุคมืดสลัวสั้น ๆ ประมาณห้าปีก่อนหน้าเนินสต์เมื่อหลักการ "ตามแผนเดิม" เริ่มจะน่าเคลือบแคลง แต่ปรากฏการณ์ควอนตัมต่าง ๆ ยังไม่ยอมรับกันอย่างถูกต้อง ขณะที่ความหวังของการบรรลุศูนย์สัมบูรณ์น่าจะสมหวังแล้ว แต่ก็อีกนั่นแหละ ดูเหมือนไม่มีใครวุ่นวายที่จะสร้างความหวังเช่นนี้ ขั้นตอนนี้จึงไม่มีผลต่อการพัฒนาในลำดับต่อไปของแนวคิดทั้งหลาย

ขณะที่การสร้างทฤษฎีของเนินสต์เป็นกฎของการไม่สามารถบรรลุศูนย์สัมบูรณ์ได้แพร่สะพัดอยู่ในตำราต่าง ๆ เพราะว่าเป็นคำกล่าวที่ชัดเจนซึ่งง่ายต่อการจดจำ จึงไม่แตกต่างจากความพยายามของบุคคลต่าง ๆ อย่างดูวาร์ หรือคาเมอร์ลิงห์ ออนเนสมากนัก อย่างไรก็ตามแต่มีผลทำให้เปลี่ยนแปลงในการวัดนัยสำคัญบางประการของศูนย์สัมบูรณ์ที่เป็นขีดต่ำสุดของสเกลอุณหภูมิของเรา สเกลนี้ไม่มีขีดจำกัดบนเนื่องจากเราสมมติอย่างแยบยลว่าเมื่อใดก็ตามที่เราวัด

อุณหภูมิสูงมาก ๆ ระดับหนึ่ง จะยังคงมีอุณหภูมิที่สูงกว่าอยู่และสามารถบรรลุได้อย่างน่าจะเป็นไปได้ นับว่าแตกต่างไปจากศูนย์สัมบูรณ์เพราะไม่มีอุณหภูมิซึ่งต่ำกว่านี้ที่จะนึกคิดได้อีกแล้ว โดยสาระนี้ คำกล่าวของกฎข้อที่สามว่ายิ่งลดอุณหภูมิให้ต่ำลงไปเท่าใดจะยังคงมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าลงไปอีก ซึ่งเราสามารถบรรลุได้แต่ไม่ถึงศูนย์สัมบูรณ์ จึงดูไม่น่าพอใจ นอกจากนี้ การเข้าไปสู่ศูนย์สัมบูรณ์ยิ่งขึ้นแต่ละครั้งจะยิ่งทำให้ช่วงห่างที่กั้นระหว่างเราให้ออกไปจากจุดที่ไม่สามารถบรรลุได้นี้ลดลง และในที่สุดจะต้องกลายเป็นเศษส่วนที่น้อยอย่างไม่น่าเชื่อของหนึ่งองศา

นับว่าเป็นผลดีหลายประการในการคิดเป็นเศษส่วน แทนที่จะมีสเกลองศาของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีกสเกลหนึ่ง อันที่จริง เศษส่วนเช่นนี้นั่นเองที่อุณหภูมิถูกกำหนดขึ้นโดยกฎข้อที่สองของอุณหพลศาสตร์ นั่นเพียงแต่หมายความว่าแทนที่จะนับจำนวนองศาขึ้นไปเช่นระหว่าง 1 ค กับ 10 ค ซึ่งแน่ละจะเป็นเก้า หรือระหว่าง 10 ค กับ 100 ค ซึ่งเป็นเก้าสิบ เราพิจารณา 10 ค ว่าร้อนกว่า 1 ค เป็นสิบเท่า และพิจารณา 100 ค ว่าร้อนกว่า 10 ค เป็นสิบเท่า ดังนั้น เราจึงแจกแจงนัยสำคัญที่เท่ากันให้กับช่วงระหว่าง 1 ค กับ 10 ค เท่ากับช่วงระหว่าง 10 ค กับ 100 ค หรือเท่ากับช่วงระหว่าง 100 ค กับ 1,000 ค และต่อ ๆ ไป ตามสเกลลอการิทึมนี้เราว่าด้วยกำลังต่างๆของสิบและเขียน 100 ค = 10^2 ค สำหรับ 1,000 ค = 10^3 ค และสำหรับล้านองศาเคลวินคือ 10^6 ค นั่นคือ ตอนนี้ 1 ค จะเป็น 10^0 ค ส่วน 0.1 ค จะเป็น 10^{-1} ค และหนึ่งในล้านองศาสัมบูรณ์คือ 10^{-6} ค โดยวิธีนี้ศูนย์สัมบูรณ์จึงเลื่อนไปเป็นลบอนันต์($10^{-\infty}$ ค) ซึ่งดูจะเหมาะสมที่สุดสำหรับอุณหภูมิซึ่งไม่สามารถบรรลุได้เลย นอกจากลักษณะที่ต่างไปในการนับและวิธีที่สะดวกกว่าในการพิจารณาศูนย์สัมบูรณ์ว่าเป็นระยะอนันต์แล้ว สเกลอุณหภูมิแบบลอการิทึมไม่ใช่ขั้นตอนที่พลิกแพลงใหม่แต่อย่างใด นัยสำคัญเชิงกายภาพของแนวคิดสำหรับอุณหภูมิยังคงไม่เปลี่ยนแปลงอย่างแท้จริง

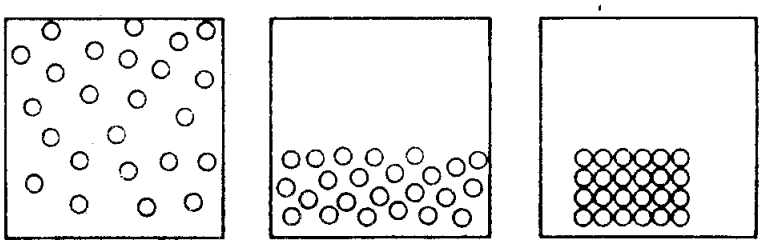
ขณะที่ศูนย์สัมบูรณ์ไม่สามารถบรรลุได้เป็นเรื่องที่ไม่สำคัญมากนักในการทำความเข้าใจโลกฟิสิกส์ แต่ความหมายอีกแบบหนึ่งของกฎข้อที่สามซึ่งบอกเราว่าเอนโทรปีจะต้องเป็นศูนย์ นับว่าเป็นคำกล่าวที่มีความสำคัญเบื้องต้น การแจกแจงสู่ผลซึ่งค่อยๆตระหนักกันทีละน้อยๆได้หยุดแนวคิดทางกายภาพของคริสต์ศตวรรษที่สิบเก้าอย่างสมบูรณ์ ยิ่งกว่านั้น ความไม่เป็นระเบียบ

สูญหายไปขณะที่ศูนย์สัมบูรณ์กำลังคืบใกล้เข้ามากลายเป็นค่าเฉลี่ยสำหรับปรากฏการณ์ที่ผิดปกติซึ่งสังเกตได้ครั้งแรกโดยดูวาร์และคาเมอร์ลิงห์ ออนเนส

ปฏิกิริยาครั้งแรกต่อทฤษฎีของเนินสต์คือความประหลาดใจประการหนึ่งที่ว่าเอนโทรปีต่างหากไม่ใช่พลังงานซึ่งจะกลายเป็นศูนย์ ในเวลานั้นแนวความคิดที่ว่าศูนย์สัมบูรณ์เป็นสถานะหนึ่งของการหยุดนิ่งอย่างสมบูรณ์ ซึ่งสร้างขึ้นครั้งแรกโดยอามองตองส์เป็นเรื่องที่คาดหวังกันอยู่แล้ว โดยเฉพาะเมื่อทฤษฎีจลน์อธิบายอุณหภูมิว่าเป็นพลังงานเฉลี่ยของการเคลื่อนที่ของโมเลกุล จึงดูเหมือนจะเลี่ยงไม่ได้ที่การเคลื่อนที่นี้จะต้องหยุดลงอย่างเด็ดขาดที่อุณหภูมิเป็นศูนย์ ครานั้นปรากฏว่าตามกฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ บางส่วนของพลังงานยังคงมีอยู่แม้ที่ศูนย์สัมบูรณ์และธรรมชาติของ "พลังงานที่ศูนย์สัมบูรณ์" ยังคงคลุมเครือและเข้าใจได้ยากเป็นเวลานาน ในที่สุดได้กลายเป็นคำสำแดงโดยตรงของหลักเบื้องต้นของกลศาสตร์ควอนตัม

นอกจากปรากฏการณ์ใหม่และผิดปกติจำนวนหนึ่งซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำเป็นผลของการเดือดโดยตามลำดับทางสถิติ การลดลงของเอนโทรปียังทำให้รูปแบบทางกายภาพที่ใช้กันมาแต่เดิมเปลี่ยนไปในทางที่แจ่มใสขึ้นด้วย ตัวอย่างหนึ่งคือการเรียงลำดับอย่างต่อเนื่องของทั้งสามสถานะซึ่งรวมกันอยู่ตลอดเวลาในสารเมื่อลดอุณหภูมิลงตามที่ทราบกันทั่วไป เช่น เริ่มจากก๊าซที่ถูกทำให้เย็นลงจนเริ่มควบแน่นเป็นของเหลว เมื่อลดอุณหภูมิต่อไปจะกลายเป็นผลึกของแข็ง เท่าที่ผ่านมาโดยทั่วไปจะพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเหล่านี้ว่า เป็นผลมาจากอุณหภูมิเป็นเครื่องวัดพลังงานจลน์ของอะตอมหรือโมเลกุลโดยตรง เมื่อพลังงานนี้ลดลงจะสามารถทำให้สมดุลได้ด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม และแทนที่จะกระดอนกลับไปทุกครั้งที่มีการชนกัน อะตอมทั้งหลายจะยึดติดกัน โดยในตอนแรกยึดกันอยู่อย่างหละหลวมในสถานะของเหลว และในที่สุดยึดกันอย่างแน่นแฟ้นในสถานะของแข็ง แน่นอนว่า นับเป็นความต่อเนื่องของเหตุการณ์เดียวกันกับที่เราได้กล่าวแล้วก่อนหน้านี้ในการอธิบายสมการแวนเดอร์วาลส์ อย่างไรก็ตาม ความต่อเนื่องโดยลำดับนี้แฝงลักษณะอีกประการหนึ่งซึ่งเท่าที่ผ่านมาเราได้ละเลยไป ในสถานะก๊าซนั้นอะตอมหรือโมเลกุลทั้งหลายอยู่ในที่ว่างซึ่งมีอยู่ทั้งหมดจนเต็มในลักษณะของการเคลื่อนที่ไม่เป็นระเบียบ (รูปที่ 5.3) ในสถานะของเหลวอนุภาคเหล่านี้ยังคงเคลื่อนที่ไปรอบๆ แต่คราวนี้สารจะจำกัด

5.3 เมื่อก๊าซถูกทำให้เป็นของเหลวและของเหลวนั้นถูกแช่แข็ง การเรียงตัวของอะตอมทั้งหลายจะเป็นระเบียบเพิ่มขึ้นตามลำดับ



ก๊าซ ของเหลว ของแข็ง

บริเวณด้วยขนาดของมันเองโดยอยู่เพียงส่วนหนึ่งของปริมาตรที่มีอยู่ ท้ายที่สุดในผลึกของแข็งอะตอมทั้งหลายถูกตรึงอยู่ในตำแหน่งต่างๆตามแนวที่เป็นระเบียบเรียกว่า แลตทิซ

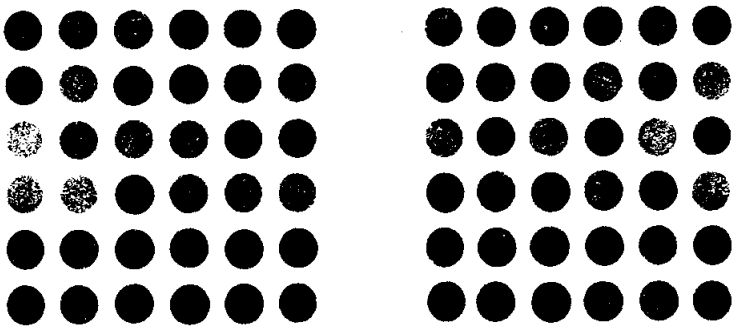
ดังนั้น ในการทำให้สารเย็นลง ไม่ได้มีแต่เพียงพลังงานจลน์เท่านั้นที่ลดลง ยังมีเรื่องอื่นเกิดขึ้นด้วย นั่นคือ รูปแบบดังกล่าวมีความเป็นระเบียบเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เอนโทรปีได้ลดลง และเราสามารถพิจารณาได้บ้างว่าการเรียงลำดับต่อเนื่องที่รู้จักกันดีจากก๊าซเป็นของเหลวและเป็นของแข็ง ตามกระบวนการที่คุ้นเคยต่างๆของการควบแน่นและการเยือกแข็งจัดเป็นคำสำแดงประการหนึ่งของกฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์

ขณะที่โดยวิธีนี้ทำให้เกิดนัยสำคัญใหม่แก่สถานะต่างๆของการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อเราพิจารณาการเปลี่ยนแปลงในความเป็นระเบียบซึ่งเกิดขึ้นกับสถานะเหล่านี้แล้ว ยังมีปรากฏการณ์อื่นเนื่องจากกฎข้อที่สามเช่นกันที่ไม่เผยโฉมออกมาทันที ทำให้น่าฉงนยิ่งขึ้น เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีขนาดเดียวกันกับระยะห่างของอะตอมในแลตทิซของผลึก รังสีเอกซ์จึงกลายเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพยิ่งสำหรับการสำรวจอย่างละเอียดในแลตทิซเหล่านี้ ช่วงตอนต้นระหว่างคริสต์ศตวรรษ 1920 - 1929 ได้ใช้วิธีนี้ตรวจสอบตัวอย่างโลหะผสมที่ได้จากการหลอมทองแดงและสังกะสีเข้าด้วยกัน ผลของการตรวจสอบนี้แสดงว่าผลึกของโลหะผสมนี้มีอะตอมของ

สังกะสีและทองแดงผสมกันอยู่อย่างไม่เป็นระเบียบ (รูปที่ 5.4) ในปีต่อมาตัวอย่างเดียวกันนี้ได้นำไปให้นักศึกษาผู้หนึ่งใช้ทดลองฝึกการใช้อุปกรณ์รังสีเอกซ์ของเขา ผลการทดลองคราวนี้นับว่าแปลกออกไปจนทุกคนประหลาดใจทีเดียว เพราะปรากฏรูปแบบที่เป็นระเบียบโดยอะตอมของสังกะสีและทองแดงสลับเรียงตัวกันอยู่อย่างสม่ำเสมอ แท้ที่จริง ผลึกนี้ได้คลายการผสมตัวเองด้วยการแลกเปลี่ยนการกระจายอย่างสะเปะสะปะของอะตอมทั้งสองชนิด เพื่อจะได้เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบในตอนสุดท้าย แต่เดิมมันถูกผสมขึ้นที่อุณหภูมิสูงซึ่งเอนโทรปีมีค่าสูงจึงไม่เป็นระเบียบในเชิงสถิติ เมื่ออยู่ที่อุณหภูมิห้องซึ่งใกล้เคียงกับศูนย์สัมบูรณ์มากกว่า เอนโทรปีจะต่ำลง จึงหมายความถึงความเป็นระเบียบกว่า และรูปแบบที่ไม่แน่นอนจำเป็นต้องหลีกทางให้กับการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ อย่างไรก็ดี การจัดเรียงตัวอีกครั้งหนึ่งของอะตอมในผลึกเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้ช้า จึงเป็นเหตุผลว่าทำไมการเปลี่ยนแปลงจึงสังเกตได้ในอีกปีหนึ่งต่อมา

การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้จากรูปแบบที่ไม่เป็นระเบียบไปสู่รูปแบบที่เป็นระเบียบของการจัดเรียงตัวของอะตอมเช่นนี้ เป็นการสำแดงของทฤษฎีของเนินสต์ที่โดดเด่นและตรงมากที่สุด แต่น่าเสียดายว่าโดยปกติจะสังเกตได้ยาก เพราะต้องใช้เวลานานมากสำหรับการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตาม การสาธิตที่น่าชมและประทับใจของการใช้กฎข้อที่สาม ได้แสดงไว้เมื่อหลายปีก่อนหน้านี้ไม่นานโดยเปชคอฟ และ ซิโนเวียฟวา ในมอสโกว์ เขาทั้งสองตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ สำหรับของผสมระหว่างไอโซโทปฮีเลียมที่มีน้ำหนักอะตอมสี่กับสาม ชนิดแรกเป็นฮีเลียมในธรรมชาติจากบ่อแร่หรือก๊าซ แต่ในปฏิกิริยานิวเคลียร์อะตอมฮีเลียมที่เสถียร จะมีนิวตรอนน้อยไปหนึ่งตัว จึงทำให้มีน้ำหนักเป็นสามได้ ของผสมเชิงไอโซโทปนี้ยังคงเป็นของเหลวอยู่จนถึงอุณหภูมิต่ำสุด และแม้แต่ที่ 1 ค จะมีเอนโทรปีมาก เนื่องจากทั้งสองแบบของอะตอมผสมกันอย่างสะเปะสะปะ ตามกฎข้อที่สามจึงได้ว่าเอนโทรปีนี้ต้องหายไปเมื่อเข้าใกล้ศูนย์สัมบูรณ์ ขณะที่ยังคงไม่มีแนวโน้มของการแยกออกจากกันได้เองที่ 1 ค แต่เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิถูกลดลงจนถึง 0.8 ค และของเหลวเริ่มแยกออกเป็นสองสถานะ โดยสถานะหนึ่งมีไอโซโทปเบาอยู่มาก และอีกสถานะหนึ่งมีไอโซโทปหนักอยู่มาก ที่ 0.5 ค การแยกของผสมออกจากกันนี้ได้ดำเนินไปจนกระทั่งของเหลวทั้งสองแยกออกจากกันอย่างเด็ดขาด โดยรอยต่อระหว่างของเหลว

5.4 ในชั้นส่วนหนึ่งของทองเหลือง อะตอมของทองแดง(วงทึบ) และสังกะสี(วงโปร่ง) ที่อุณหภูมิสูง กระจายอยู่อย่างสะเปะสะปะ (ซ้าย) แต่จะมีรูปแบบที่เป็นระเบียบเมื่อถูกทำให้เย็นลง (ขวา)



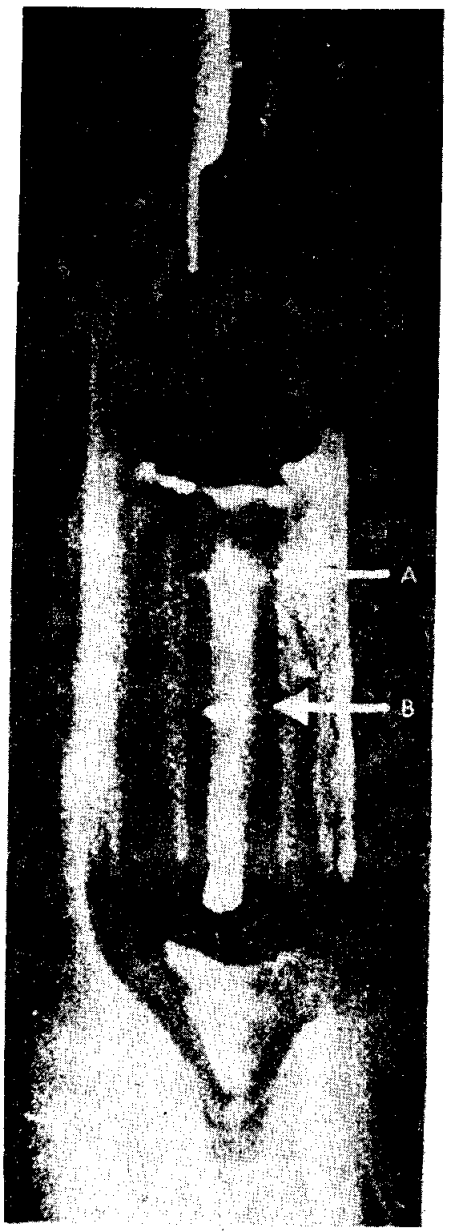
สามารถเห็นได้ชัดในภาพถ่ายของนักวิทยาศาสตร์รัสเซียทั้งสอง(รูปที่ 5.5) ปรากฏการณ์แปลกประหลาดนี้ดูราวกับว่าเราได้เห็นทรายแดงและทรายขาวในเหยือกของเราแยกออกจากกันอยู่ตรงหน้า

จากความพยายามในการที่จะอธิบายความหมายของกฎข้อที่สาม เราได้กล่าวถึงผลึกผสมและซีเลียมเหลวที่ต่ำกว่า 1 ค ซึ่งกระโดดข้ามเรื่องของเราไปก่อนล่วงหน้า ทั้งนี้เนื่องจากขีดจำกัดพิเศษของสมองคน ขณะที่เรารู้จักและกำหนดความหมายของสถานะของความเป็นระเบียบใน*ตำแหน่ง*สัมพัทธ์ของวัตถุต่างๆได้ไม่ยาก แต่เราไม่สามารถทำเช่นเดียวกันกับ*การเคลื่อนที่* ของมัน ตามความเป็นจริงแล้วในมโนภาพของ "ความเป็นระเบียบ" กับ "ความไม่เป็นระเบียบ" อยู่ในความนึกคิดของเราที่ผูกพันไว้กับสถานที่ต่างๆซึ่งวัตถุเหล่านี้ครอบครองเนื้อที่อยู่ ตัวอย่างเช่น หนังสือต่างๆบนชั้นวางหนังสือ หรือ เก้าอี้ทั้งหลายในห้องเรียนรวม ด้วยเหตุผลนี้เราจึงเลือกความเป็นระเบียบของอะตอมให้อยู่ในแลตทิชของผลึกและการแยกจากกันของไอโซโทปของซีเลียมเหลวเป็นของเหลวสองชนิดสำหรับการสาธิตการใช้กฎข้อที่สาม แต่อย่างไรก็ตาม ยังมีรูปแบบอื่นๆที่มีความสำคัญเท่าเทียมกันในความเป็นระเบียบที่ปรากฏตามธรรมชาติ โดยรูปแบบตามปกติไม่ใช่รูปแบบของตำแหน่ง แต่เป็นรูปแบบของการเคลื่อนที่

5.5 ตามทฤษฎีของเนินสต์ ของผสมระหว่างไอโซโทปสองชนิด ของธีเลียมจะแยกออกเป็นของเหลวสองชนิดที่ใกล้ศูนย์สัมบูรณ์

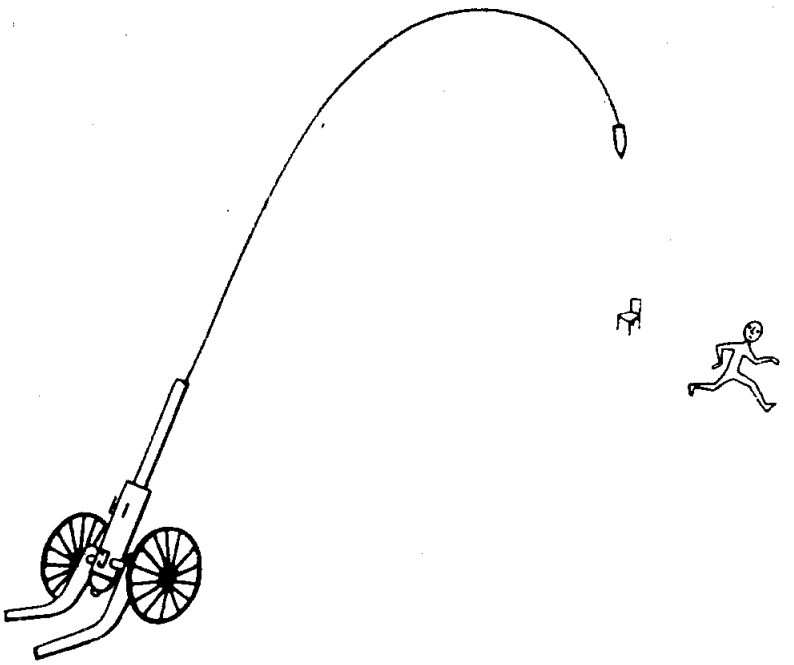
รอยต่อ A ระหว่างของเหลวและไอ

รอยต่อ B ระหว่างของเหลวทั้งสอง



5.6 การสร้างภาพ "ก่อนและหลัง"

ยากกว่า "พร้อมกันไป"



ขีดจำกัดที่ทำให้สมองของเราต้องกังวลก็คือ เราไม่สามารถสร้างภาพของ "ก่อนและหลัง" ได้ใดยง่ายเท่ากับเราสามารถสร้างภาพ "พร้อมกันไป" อย่างไรก็ดี เราประสบความยากลำบากในการจัดหาที่ทางให้กับเวลาให้เท่าเทียมกันกับมิติของสถานที่ ไม่ว่าขีดจำกัดที่น่าฉงนนี้

จะคิดค้นมาแต่กำเนิด หรือเป็นเรื่องของประสบการณ์ก็ไม่อาจกล่าวได้ แต่ดังเราจะเห็นว่าเรื่องนี้สามารถกำจัดได้ด้วยการฝึกฝนเป็นส่วนใหญ่

เรามักจะเลี่ยงจากการที่เราไม่สามารถนำเวลามาใช้แทนโลกทางกายภาพโดยการสร้างชุดของภาพตามลำดับเหตุการณ์ต่างๆ เราสามารถแม้แต่ทำให้เกิดความรู้สึกของความต่อเนื่องด้วยการทำให้ความต่อเนื่องที่กำลังศึกษาอยู่ง่ายมากขึ้นจนชุดของภาพติดต่อกันไป ตัวอย่างเช่น วิถีกระสุนที่ถูกยิงออกจากปืนสามารถสามารถสร้างเส้นโค้งขึ้นแทนได้ในภาพที่มิฉะนั้นแล้วจะเป็น "ภาพนิ่ง" (รูปที่ 5.6) เราสามารถแม้แต่จะก้าวไปข้างหน้าอีกก้าวหนึ่งด้วยการแสดงพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในเวลาเดียวกันสำหรับผู้ที่ตกเป็นเป้ากระสุน ขณะกำลังวิ่งหนีในทันทีที่เขาแลเห็นปืนยิงมา แต่เหตุการณ์ที่เกี่ยวข้องต่อไปซึ่งอยู่ระหว่างตำแหน่งต่างๆของลูกปืนและเป้าในเวลาที่แตกต่างกันไม่สามารถแต่งเติมเสริมต่อในรูปภาพได้

อันที่จริงก่อนหน้านี้เล็กน้อยเราได้ใช้การอธิบายแบบนี้มาแล้วเมื่อกล่าวถึงการห้ามล้อรถไฟ ตอนนั้นเราแสดงการเคลื่อนที่ของอะตอมทั้งหลายด้วยเส้นต่างๆ แต่ละเส้นคือชุดของจำนวนที่ไม่จำกัดของตำแหน่งต่อๆมา ทั้งนี้ ได้ต่อเติมรายละเอียดต่อไปด้วยการทำให้เส้นเหล่านี้กลายเป็นลูกศรเล็กๆ ซึ่งเป็นสัญญนิยมแบบหนึ่งที่เราใช้แสดงว่าเรากำลังกล่าวถึงการเคลื่อนที่ และทำให้แตกต่างกันในระหว่างทิศทางที่เป็นไปได้สองทางของการเคลื่อนที่ตามเส้นนี้ด้วย ขั้นสุดท้าย จากที่เราได้กำหนดให้เส้นทั้งหมดคลุมช่วงเวลาเดียวกัน จึงให้ลูกศรสั้น ๆ แสดงถึงการเคลื่อนที่ช้า ๆ และลูกศรยาว ๆ แสดงถึงการเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วของอะตอมที่เคลื่อนที่ช้าหรือเร็วต่างกัน การนึกภาพด้วยสถานะของการเคลื่อนที่พร้อมกันของอนุภาคจำนวนหนึ่งด้วยวิธีนี้จะดูง่ายยิ่งขึ้นอีกหากให้ลูกศรทั้งหมดเริ่มต้นที่จุดหนึ่ง คราวนี้การแทนเหตุการณ์เช่นนี้จะไม่สัมพันธ์กับรูปแบบ "พร้อมกันไป" ใด ๆ อย่างสิ้นเชิง เนื่องจากตำแหน่งสัมพัทธ์ของอนุภาคต่าง ๆ ได้สูญหายไป ขณะนี้เรากลับพิจารณาถึงปริภูมิของความเร็วในสามมิติแทน ซึ่งเป็นแนวคิดที่เราจะย้อนกลับมาในภายหลัง และเราจะพบว่ามีประโยชน์มากเมื่อพยายามที่จะเข้าใจลำดับสถานะของการเคลื่อนที่แทนที่จะเป็นตำแหน่ง

แม้ว่าในที่สุดจะได้ตระหนักว่า สมมติฐานของเอนโทรปีซึ่งกลายเป็นศูนย์ที่ศูนย์สัมบูรณ์ของอุณหภูมิเป็นลักษณะเบื้องต้นที่สุดของกฎข้อที่สามนั้น แต่ในตอนแรกความสนใจพุ่งไปที่พลังงานอิสระ ดังที่เราได้เห็นแล้วว่าสามารถบรรลุได้ด้วยการใช้ทฤษฎีของเนินสต์ จากพลังงานทั้งหมดของสาร เมื่อไม่คำนึงถึงจุดที่พลังงานเป็นศูนย์อย่างน่าฉงนซึ่งยังคงอยู่ในสารตลอดไปแล้ว พลังงานของสารจะสามารถหาได้โดยตรงพอควร พลังงานทั้งหมดที่มีอยู่ในท่อนเหล็กหรือแก้วน้ำที่อุณหภูมิห้องเป็นเพียงปริมาณความร้อน ซึ่งต้องให้กับสารเพื่อทำให้ร้อนขึ้นจากศูนย์สัมบูรณ์ เราได้พบการวัดแบบนี้มาก่อนแล้วเมื่อศึกษาพลังงานในรูปของ "ปริมาณความร้อน" และกำหนดหน่วยที่เรียกว่า แคลอรี ว่าเป็นปริมาณความร้อนซึ่งต้องการเพื่อเพิ่มอุณหภูมิของน้ำหนึ่งกรัมให้สูงขึ้นหนึ่งองศา

เราพบว่าความร้อนค่อนข้างน้อยกว่านั้น นั่นคือ เพียงประมาณครึ่งหนึ่งของหนึ่งจูลเพื่อทำให้เหล็กหนึ่งกรัมร้อนขึ้นหนึ่งองศา และอีกปริมาณหนึ่งประมาณหนึ่งจูลสำหรับหนึ่งกรัมของอลูมิเนียม เนื่องจากปริมาณความร้อนเหล่านี้เป็นค่าจำเพาะอย่างชัดเจนสำหรับสารที่เลือกมา จึงเรียกว่า ความร้อนจำเพาะของสารนั้น ความสัมพันธ์ที่น่าสนใจระหว่างความร้อนจำเพาะของสารต่างๆ พบเมื่อค.ศ.1820 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศสชื่อ ปิแอร์ ลุยส์ ดูลอง และ อเลกซิส เธเรส เปติต์ เมื่อแทนที่จะพิจารณาน้ำหนักเป็นจำนวนกรัมแต่คิดเป็นจำนวนกรัมที่เท่ากับจำนวนอะตอม ปรากฏว่าค่าความร้อนจำเพาะของสารทั้งหลายตรงกันหมด

นักเคมีหลายคนของคริสต์ศตวรรษที่ 18 ได้พบว่าสารประกอบต่าง ๆ เกิดจากปฏิกิริยาของธาตุตามสัดส่วนที่แน่นอน เช่น สังเกตได้ว่าก๊าซไฮโดรเจนสองส่วนจะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนหนึ่งส่วน ทำให้เกิดน้ำเสมอ ความจริงข้อนี้อธิบายถึงสูตรเคมีสำหรับน้ำ คือ H_2O ถ้าใช้ไฮโดรเจนมากกว่านี้ในปฏิกิริยาจะเหลือก๊าซนี้อยู่อีก และจะเกิดเช่นเดียวกันนี้กับออกซิเจนที่มากเกินพอด้วย น้ำหนักของปริมาตรทั้งสองของไฮโดรเจนและออกซิเจนจะเป็นสัดส่วน 2 ต่อ 16 ซึ่งหมายความว่า สองกรัมของไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับ 16 กรัมของออกซิเจนเสมอเมื่อกลายเป็นน้ำ 18 กรัม เนื่องจากดังที่เห็นได้อย่างชัดเจนจากสูตรเคมีทั้งหลายโดยแต่ละโมเลกุลของน้ำจะเกิดขึ้นจากการรวมตัวกันของไฮโดรเจนสองอะตอมกับออก-

ซิเจนหนึ่งอะตอม จึงได้ว่าออกซิเจนหนึ่งอะตอมจะต้องหนักกว่าเป็น 16 เท่าของ 1 อะตอมของไฮโดรเจน ทั้งยังได้ว่าหนึ่งกรัมของก๊าซไฮโดรเจนจะมีจำนวนอะตอมเท่ากับ 16 กรัมของก๊าซออกซิเจน จากกรณีนี้เราจึงได้วิธีการชั่งปริมาณของสารซึ่งแต่ละหน่วยมีจำนวนอะตอมเท่ากัน

ตามธรรมเนียมทั่วไปจะเริ่มนับจากอะตอมที่เบาที่สุด ซึ่งได้แก่อะตอมของไฮโดรเจน เราจึงมีน้ำหนักอะตอมของไฮโดรเจน = 1 และของออกซิเจน = 16 โดยการชั่งสารประกอบในปฏิกิริยาเคมีต่างๆจะสามารถนำวิธีนี้ไปใช้หาน้ำหนักอะตอมของธาตุทั้งหมดได้ ตัวอย่างเช่นเราได้ตัวเลข 56 สำหรับเหล็ก 27 สำหรับอลูมิเนียม 64 สำหรับทองแดง 197 สำหรับทอง และ 238 สำหรับยูเรเนียม

คูลองและเปติต์พบว่าความร้อนที่ต้องใช้ไปในการทำให้เหล็ก 56 กรัมร้อนขึ้นหนึ่งองศา เท่ากับที่ต้องใช้ไปสำหรับอลูมิเนียม 27 กรัม หรือทองแดง 64 กรัม หรือทอง 197 กรัม ฯลฯ อีกนัยหนึ่ง กฎของเขาทั้งสองกล่าวว่าความร้อนจำเพาะของธาตุต่อน้ำหนักอะตอมมีค่าเท่ากัน นั่นคือ สำหรับจำนวนอะตอมที่เท่ากัน จะมีค่าความร้อนจำเพาะเท่ากัน เมื่อใช้หน่วยกรัม-อะตอม เช่น 56 สำหรับเหล็ก หรือ 238 สำหรับยูเรเนียม เขาทั้งสองพบว่าความร้อน-จำเพาะนี้มีค่าประมาณ 25 จูลต่อองศา

การมีกฎของคูลองและเปติต์ไว้ใช้ในกรณีนี้ทำให้การคำนวณพลังงานต่างๆสำหรับกฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ดูเป็นเรื่องง่ายเสียจริง กล่าวคือ ถ้าเราต้องการที่จะหาพลังงานทั้งหมดของเหล็กหนึ่งกรัม-อะตอมที่ 0 °ซ (=273 ค) เราก็จะทำแต่เพียงคูณจำนวนองศา (273) ที่เหล็กถูกทำให้ร้อนขึ้นจากศูนย์สัมบูรณ์ด้วยจำนวนจูลที่ต้องใช้ในแต่ละองศา(25) และเราจะได้ผลลัพธ์เป็น 273x25 = 6,825 จูล นอกจากนี้ โดยวิธีการคำนวณทำนองเดียวกันเราจะสามารถหาพลังงานได้ทั้งหมดไม่ว่าจะเป็นที่อุณหภูมิใดๆ ทั้งที่ต่ำกว่าและสูงกว่า 0 °ซ ด้วย

ในปี ค.ศ.1906 เมื่อเนินสต์ได้แถลงทฤษฎีของเขานั้น เขารู้แล้วว่าการคำนวณอย่างง่ายเช่นนี้จะต้องได้ผลลัพธ์ที่ไม่ถูกต้อง ดูวาร์ได้แสดงว่าที่อุณหภูมิต่ำจะมีค่าความร้อนจำเพาะน้อยกว่า 25 จูล มาก และว่ากฎของคูลองและเปติต์ไม่ถูกต้องเมื่อเข้าใกล้ศูนย์สัมบูรณ์ ในปีต่อมา

ไอน์สไตน์ได้เฉลยคำตอบสำหรับปริศนานี้ นับว่าเป็นการล้มล้างระบบของฟิสิกส์แผนเดิมครั้งสำคัญเป็นครั้งแรก