

2 กราโรว์ 1883

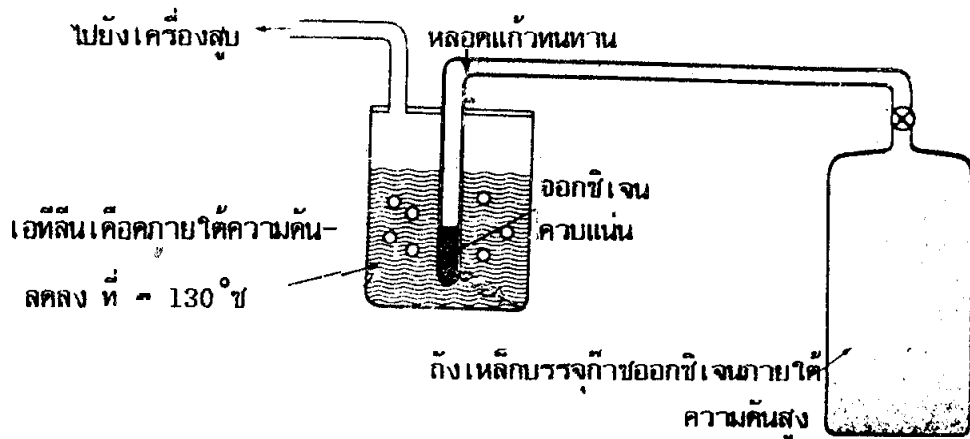
สิ่งที่กาเบเตลสังเกตเห็นได้ส่งผลต่อการพัฒนาในงานทางวิทยาศาสตร์ ดังจะเห็นได้
 อย่างชัดเจน ในปีค.ศ. 1883 นักวิทยาศาสตร์ชาวโปแลนด์ซึ่งกำลังทำงานอยู่ในปารีสได้อ้างอิง
 ถึงอุปกรณ์หลายชิ้นของกาเบเตล ซึ่งประกอบขึ้น ณ ที่นั้นโดยบริษัทผู้ประกอบเครื่องมือหนังสือของ
 อี. คูเครเตค เขาได้ชี้ให้เห็นว่ากาเบเตลไม่ได้มีบัญชีรายละเอียดเกี่ยวกับการทดลองแก่เพื่อนร่วมงาน
 ของเขาแต่ประการใดเลย หลายคนในบรรดาบุคคลเหล่านี้มีความกระตือรือร้นที่จะหาข่าวและขยาย
 งานของกาเบเตล ชาวโปแลนด์คนหนึ่งเป็นหนึ่งในกลุ่มเหล่านี้ และเขาได้ขออุปกรณ์ชิ้นหนึ่งจาก
 คูเครเตคเพื่อนำกลับไปยังกราโรว์ซึ่งเขาเพิ่งจะได้รับแต่งตั้งให้เป็นหัวหน้าภาควิชาฟิสิกส์ ชื่อของ
 เขาคือ ซิกมันด์ ฟลอเรนติ ฟอน วาร์บิลสกี มหาวิทยาลัยวาซิลโลเนียที่เก่าแก่ในกราโรว์เป็นของ
 ราชวงศ์ฮابسเบิร์กในเวลานั้น ซึ่งแสดงถึงฐานะนครศักดิ์สิทธิ์สูงในเยอรมันของชื่อว่าวาร์บิลสกีที่ควร
 เป็นชื่อชาวโปแลนด์ธรรมดา เมื่อไปถึงกราโรว์วาร์บิลสกีได้พบว่าในภาควิชาเคมีมีชายอายุรุ่นราว
 คราวเดียวกับเขา ซึ่งอยู่ในวัยสามสิบเศษ และมีความสนใจในเรื่องการทำก๊าซเหลวเช่นเดียวกัน
 เขาผู้นี้คือ เค. ออลชุกส์ ซึ่งตลอดเวลา 13 ปีที่ผ่านมาได้ขบเคี้ยวกับเครื่องมือเก่าๆและไม่สมบูรณ์
 แบบ แนนอนว่าเขายอมตั้งใจกับการมาไม่แต่เพียงของวาร์บิลสกีเท่านั้น แต่กับการมาของอุปกรณ์การ
 ทำก๊าซเหลวสมัยใหม่ด้วย เขาทั้งสองได้เริ่มทำงานในเดือนกุมภาพันธ์ปีค.ศ. 1883 และในวันที่
 9 เมษายน เขาทั้งสองก็ประสบความสำเร็จทั้งกาเบเตลและคนอื่นๆ พบกับความล้มเหลวมาแล้ว
 โดยที่ออกซิเจนเหลวกำลังเดือดอย่างแรงๆ ในหลอดทดลองของอุปกรณ์ของเขาทั้งสอง
 การบรรลุผลในเวลาสองเดือนหรือน้อยกว่านั้นเกือบเป็นเรื่องที่ไม่น่าเชื่อ นับเป็น
 ความสามารถที่น่าอัศจรรย์ของนักวิจัยสมัยใหม่จำนวนมากซึ่งอาศัยเงินทุน เครื่องมือและความช่วยเหลือ
 เหลือมากมาย การที่จะอธิบายเรื่องหนึ่งที่เราต้องนึกถึงปัจจัยมากมายด้วยกันหลายประการ กล่าว
 คือ วาร์บิลสกีมีความคุ้นเคยกับการทดลองต่าง ๆ ในปารีสที่เขาเคยอยู่ ส่วนออลชุกส์ซึ่งได้ปลูกปลู
 เครื่องมือที่ใช้ความดันสูงอันคร่ำครวและไม้ส้อมประกอบมาตลอดเวลากว่าสิบปี ทำให้เกิดประสบการณ์
 ในทางปฏิบัติอย่างไม่เป็นสองรองใคร ดังที่อุปกรณ์ของกาเบเตลเพิ่งสร้างเมื่อปีก่อนจึงสามารถนำ

รูปที่ 2.1 อุปกรณ์ที่วอร์บลูสกีและออลยัสกีผลิตออกซิเจนเหลวซึ่งเค็ดอย่างเงียบๆในหลอดทดลองเป็นครั้งแรก

มาัดค้แปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นก็ทำให้ออกซิเจนเหลวในสถานะเสถียรได้ อันที่จริงกาเยเตเกือบจะประสบกับความสำเร็จแล้วถ้าหากเกิดความคิดใหม่ขึ้นตอนนั้น อย่างไรก็ตามสำหรับกรณีชาวโปแลนด์ทั้งสองกลายเป็นผู้ที่ได้รับความดีความชอบไปทั้งหมด เพราะเขาทั้งสองประสบผลสำเร็จเนื่องจากความเข้าใจในหลักการทางฟิสิกส์ที่เกี่ยวข้องได้ดีกว่า

สำหรับการค้แปลงสองประการที่เขาทั้งสองได้นำมาใช้ั้น ประการแรกเป็นเรื่องเทคนิคเดียว เพื่อไม่ให้ออกซิเจนเหลวใดๆซึ่งสะสมไว้ได้แล้วไหลออกไปทางค้ำที่ขยายออก เขาทั้งสองจึงห้งอหลอดแก้วรูเล็กนั้นเสีย ทำให้กักไว้ได้ทางค้ำล่างสุดของหลอดนั้น(รูปที่ 2.1) ส่วนการค้แปลงประการที่สองนั้นวามีความสำคัญ เพื่อทำให้หลอดเย็นลงจึงใช้เอทิลีนเหลวเช่นเดียวกับกาเยเต แต่แทนที่จะให้มันเค็ดภายใต้ความค้ำบรรยากาศเขาทั้งสองได้สูบล้อที่อยู่เหนือของเหลวออกไปจนความค้ำลดลงถึง 2.5 เซนติเมตรของปรอท นั่นคือถึง 1 ใน 30 ของบรรยากาศ ค้ำยวีนนี้่จะลดลงถึงราว -130°C และเมื่อก๊าซออกซิเจนภายใต้ความค้ำสูงในหลอดรูเล็ก เขาทั้งสองเห็นหยดเล็ก ๆ ก่อตัวเกาะอยู่บนผนังหลอดแก้วและรวมกันเป็นของเหลวตกสู่เบื้องล่างของหลอดรูเล็กทั้งสองจึงทำให้ออกซิเจนกลายเป็นของเหลวโดยไม่ได้ใช้อุปกรณ์ตั้งเค็ดของกาเยเตสำหรับขยายค้ำขึ้น

เพื่อที่จะให้เข้าใจหลักการที่อยู่เบื้องหลังของการทำก๊าซเหลวแบบนี้ เราจึงต้องย้อนกลับไปยังการทดลองต่าง ๆ ก่อนหน้านั้น ซึ่งได้อธิบายอย่างชัดเจนถึงบทบาทหน้าที่ของทั้งความ



ค้นและอดุณหภูมิในกาทำก๊าซเหลว และธรรมชาติของความสมดุลระหว่างไอของเหลวและก๊าซ แต่ก่อนอื่นจำเป็นจะต้องกล่าวเพิ่มเติมอีกเล็กน้อยเกี่ยวกับการพัฒนาของสถานศึกษาอดุณหภูมิคำที่กราโกว์

บันทึกฉบับแรกเกี่ยวกับการทดลองที่มึ่งนั้น ซึ่งได้เสนอต่อบัณฑิตยสภาฝรั่งเศสเมื่อวันที่ 16 เมษายน ค.ศ. 1883 ปรากฏชื่อผู้ทำกาทดลองทั้งสองนี้ และรายงานฉบับสมบูรณ์ใน Annalen der Physik und Chemie ก็เช่นเดียวกัน เราจึงไม่มีอะไรที่จะช่วยบ่งบอกว่าคนไหนในสองคนนี้ได้ความคิดของการสูบไอเอทิสันออกไป แต่น่าสังเกตว่าชื่อทั้งสองไม่ได้เรียงตามลำดับอักษรโดยใช้ชื่อของวาร์อบลูสกีเป็นชื่อผู้ประพันธ์คนแรก คำว่าทั้งสองโดยปกติอ้างชื่อออลซุสกีและวาร์อบลูสกีเป็นหัวหน้าของสถาบันกราโกว์ แต่คำที่เป็นจริงการร่วมงานของสองคนนี้มีอยู่ไม่นานกว่าหกเดือน ต่อมาเราพบว่าออลซุสกีก็ได้กลับไปยังภาควิชาเคมีเพื่อทำงานทดลองทางอดุณหภูมิคำของเขาเองในเดือนตุลาคม ค.ศ. 1883 ในขณะที่วาร์อบลูสกีได้ดำเนินงานอย่างคึกคักนั้นคือไปที่ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์ ในช่วงนี้ไม่สามารถชอกแซกได้ง่ายนักว่าจะอะไรเกิดขึ้นจริง ๆ บ้าง แต่ก็หลายปีต่อมาออลซุสกีได้กล่าวพาดพิงอย่างเสียดแทงถึง "การแตกแยกของความร่วมมือ" ดูเหมือนว่าทั้ง ๆ ที่ทำงานในเรื่องเดียวกันนั้นเองภายในมหาวิทยาลัยเดียวกัน เขาทั้งสองยังคงแยกห่างกันเหมือนอยู่คนละขั้วโลกจนกระทั่งถึงการตายของวาร์อบลูสกีก่อนวัยอันสมควรในอีก 5 ปีต่อมา ขณะที่ทำงานจนคึกคักในห้องทดลอง เขาได้ทำตะเกียงน้ำมันก๊าดล้มลงบนโต๊ะทำงานของเขาและถูกไฟครอกจนเสียชีวิต ปัจจุบันกระดานบันทึกที่ถูกไฟไหม้เกรียมของเขาได้นำมาแสดงในห้องโถงโบราณของมหาวิทยาลัยวาจิโลเนียนซึ่งวางอยู่ไม่ไกลจากบันทึกที่ลงนามโดยนักศึกษาผู้มีชื่อเสียงกว่า 400 ปีก่อนหน้านั้น

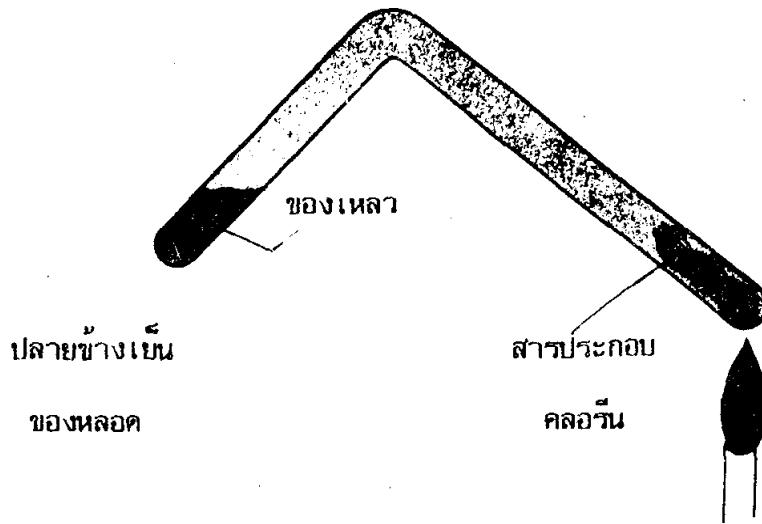
ผู้หนึ่งชื่อ นิโคลัส โคเปอร์นิค

ในรายละเอียดของเราเกี่ยวกับเครื่องขยายกาที่ไดให้ไว้ในบทก่อน เราได้พบกับคำอธิบายทางทฤษฎีจลน์และในทางอดุผลศาสตร์สำหรับกระบวนการลคอดุณหภูมิ แต่ไม่ได้กล่าวถึงกลไกของการทำก๊าซเหลว คำทำนายของลาวัชเชอร์ในการทำอากาศเหลวซึ่งได้นำมากล่าวในบัณฑิตยสภาระหว่างวันประชุมเมื่อวันที่ก่อนวันคริสต์มาสปี ค.ศ. 1877 ได้คาดการณ์ว่า ความเย็นเป็นคัวการสำคัญ อย่างไรก็ตามแม้แต่ในยุคของลาวัชเชอร์ก็เพิ่งเริ่มจะตระหนักความจริงว่าความดันก็

มีบทบาทเช่นกันในการเปลี่ยนก๊าซให้เป็นของเหลว ทั้งหมดนี้ซับซ้อนและสับสน แต่ในทางตรงกันข้าม การศึกษาค้นคว้าของโรเบิร์ต บอยล์ ใน "ความยืดหยุ่นของอากาศ" ได้เผยความสัมพันธ์แบบง่าย อิงตงมาระหว่างความดันและปริมาตรของก๊าซ ในปลายคริสต์ศตวรรษที่ 18 เอ็ม.แวน มาร์วม แห่งฮาร์เล็ม ได้คลุกคลีกับการทดลองเพื่อมุ่งหมายจะพิสูจน์ว่ากฎของบอยล์เป็นจริงสำหรับก๊าซทุกชนิด หรือว่าใช้ได้ถูกต้องเฉพาะกับในกรณีของอากาศเท่านั้น หนึ่งในบรรดาสารที่เขาได้เลือกมาสำหรับการค้นคว้าของเขาคือก๊าซแอมโมเนียและตรงนี้เขาได้ค้นพบสิ่งสำคัญสิ่งหนึ่ง เมื่อเขาใช้ความดัน สูงขึ้น ๆ ปริมาตรของก๊าซไม่ลดลงเป็นสัดส่วนกันตามที่คาดการณ์โดยกฎของบอยล์ ในที่สุดเมื่อเขา เพิ่มถึงราว 7 บรรยากาศ ความดันไม่สูงขึ้นอีกในการอัดต่อไปแต่ปริมาตรยังคงลดลงต่อไป สิ่งที่กำลังเกิดขึ้นก็คือ แทนที่จะถูกอัดต่อไปก๊าซแอมโมเนียที่ความดันนี้ได้กลายเป็นแอมโมเนียเหลว ต่อจากนั้นผลทั้งหมดที่จะได้จากการลดปริมาตรต่อไปก็คือ ปริมาตรของเหลวภายในกระบอกเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาตรก๊าซลดลง การทำแอมโมเนียเหลวสำเร็จลงได้โดยอาศัยความดันเท่านั้นและไม่ต้องการอาศัยการลดอุณหภูมิแต่อย่างใด

การสังเกตของแวน มาร์วม ครั้นกับความพยายามอีกนับครั้งไม่ถ้วนในเวลาต่อมา ที่จะเปลี่ยนก๊าซซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีทั้งหลายโดยการอัดให้กลายเป็นสถานะของเหลว บางชนิดได้กลายเป็นของเหลวอย่างแท้จริง แต่ก๊าซอื่น ๆ ยังคงเป็นก๊าซอยู่แม้ภายใต้ความดันสูงสุดเท่าที่จะทำได้ หนึ่งในบรรดาการทดลองเหล่านี้มีบทบาทที่สำคัญต่อประวัติศาสตร์การทำก๊าซเหลวในภายหลัง ถึงแม้ว่าจะไม่ได้มีความมุ่งหมายเดิมเพื่อจุดประสงค์ก็ตาม ที่ราชวิทยาลัยในลอนดอน ฮัมฟรีย์ เดวี ซึ่งเป็นหนึ่งในบรรดาผู้ประสบความสำเร็จที่โดดเด่นทั้งหลายที่ได้รับการระลึกถึงเช่นกันจากการประดิษฐ์ตะเกียงนํ้ายี่ห้อของเขาสำหรับคนชุกเมืองถ่านหิน ได้กำลังค้นคว้าคุณสมบัติของสารประกอบคลอรีน ให้สำเร็จลุล่วงอยู่ในระหว่างปีค.ศ. 1823 ไมเคิล ฟาราเดย์ ซึ่งในเวลานั้นเป็นผู้ช่วยปฏิบัติการของเดวีได้เผาหนึ่งในบรรดาสารประกอบเหล่านี้ภายในหลอดแก้วที่ปิดสนิท เพื่อที่จะศึกษาการสลายตัวของมัน เขาและเพื่อนคนหนึ่งของเดวี ชื่อ คร.ปารีส ผู้ซึ่งกำลังดูการทดลองนี้อยู่พากันนั่งงีบหลับเล็กน้อย ๆ จำนวนหนึ่งในของเหลวที่มีลักษณะคล้ายน้ำมันปรากฏทางปลายหลอดข้างที่ทำให้เย็นลง (รูปที่ 2.2) คร.ปารีสกลับไปด้วยความสงสัยว่าสารที่ให้ทดลองนั้น ไบบริลหรือไฮโดรเจน

รูปที่ 2.2 การทำคลอรีนเหลวโดยฟาราเดย์



รุ่งเช้าเขาได้รับบันทึกจากฟาราเดย์แจ้งว่าหยดเล็ก ๆ นั้นคือก๊าซคลอรีนที่ถูกทำให้เป็นของเหลว ฟาราเดย์รู้นอกจากความดันซึ่งเขาได้สร้างขึ้นในหลอดที่ปิดสนิทด้วยการเผาแล้ว อุณหภูมิยังแสดงบทบาทด้วยเนื่องจากของเหลวมันได้สะสมอยู่ทางปลายข้างที่เย็นจัด เมื่อเขาย้อนกลับไปทำการทดลองเหล่านี้อีกในปีค.ศ. 1826 และอีกครั้งหนึ่งในปีค.ศ. 1845 ขณะที่ตอนนี้เป็นผู้อำนวยการราชวิทยาลัย เขาได้เปลี่ยนแปลงการทดลองโดยจุ่มปลายข้างที่ไม่ได้เผาของหลอดนั้นไว้ในของผสมสำหรับทำความเย็น แทนที่จะปล่อยให้มันอุ่นขึ้น ค่ายุบายนี้พิสูจน์ได้ว่าให้ผลสำเร็จเป็นอย่างสูงและเขาสามารถทำก๊าซหลายชนิดให้กลายเป็นของเหลวได้ ซึ่งก๊าซเหล่านี้ไม่เคยยอมกลายเป็นของเหลวในความพยายามครั้งก่อน ๆ อย่างไรก็ตามออกซิเจน ไนโตรเจนและไฮโดรเจนไม่ได้แสดงท่าทีใดๆ ที่จะกลายเป็นของเหลว และนักวิทยาศาสตร์หลายคนเชื่อว่าก๊าซทั้งสามชนิดนี้เป็นประเภทที่เรียกกันว่า "ก๊าซถาวร"

แนวคิดเรื่องก๊าซถาวรได้รับการยืนยันจากการทดลองซึ่งทำต่อๆมาที่ให้ผลเป็นลบ แม้จะน่าค้นงใจ ถ้าอากาศไม่กลายเป็นของเหลวที่ความดันสูง ซึ่งสามารถทำให้เกิดขึ้นได้ในการทดลองแล้ว ความดันที่ยิ่งสูงขึ้นไปกว่านั้นก็จะต้องสร้างขึ้นไป อุปกรณ์ที่ประดิษฐ์ขึ้นมาอย่างหลัก-

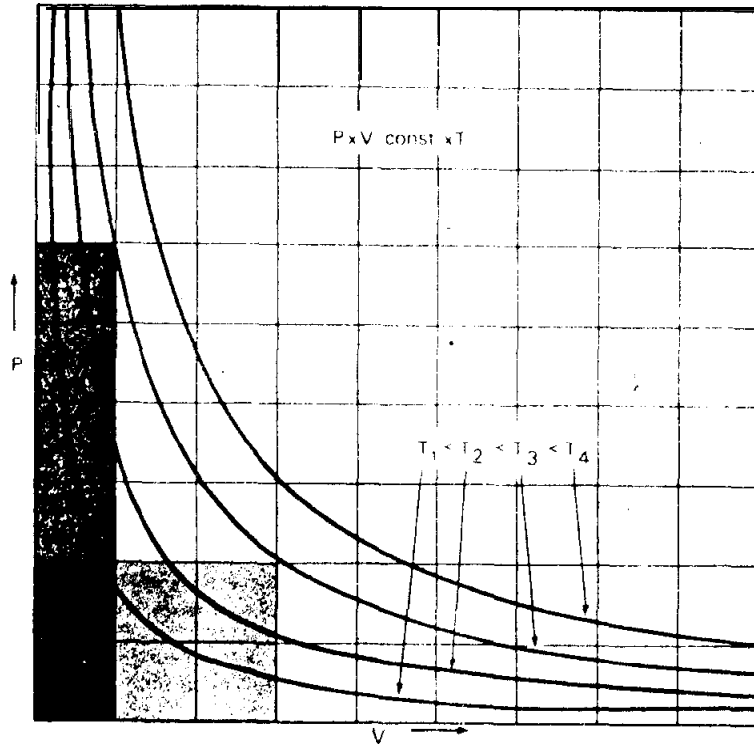
แหลมได้ถูกนำมาทดลองเพื่อให้บรรลุผลนี้ โดยเอเมได้อັคก้าชอออกซิเจนและไนโตรเจนถึงกว่า 200
 บรรยากาศทีเดียว ด้วยการนำไปไว้ใต้มหาสมุทรลึกกว่าหนึ่งไมล์ภายในกระบอกที่ได้ออกแบบไว้
 อย่างเหมาะสม และแนตเตอเรอร์ จากวงการแพทย์ที่อาจจะไม่เค้นดั่งในเวียนนาหากไม่ได้กลายเป็น
 เป็นผู้บุกเบิกที่สำคัญในการสร้างเครื่องคอมเพรสเซอร์ที่มีความดันสูง ในปีค.ศ.1844 เขายังได้
 จัดเตรียมการประกอบเครื่องเหล่านี้โดยนายช่างที่มีชื่อเสียงชื่อ แฮร์ คราฟท์ "เพื่อช่วยเพื่อน"
 ทางฟิสิกส์และเคมีให้รอดพ้นจากการค้นพบสิ่งที่เป็นอุปสรรคทั้งหมด และเพื่อการประดิษฐ์สิ่งนี้ออก-
 แบบไว้ได้อย่างได้เปรียบที่สุด เหมาะที่สุดและปลอดภัยที่สุดในบรรดาเครื่องมือที่ปวง" เครื่องนี้
 มีราคา 100 ฟลอริน และได้ถูกทดสอบแล้วที่ 200 บรรยากาศ แนตเตอเรอร์เองกลับจะก้าวหน้า
 ยิ่งกว่าลูกค้ำของเขาเสียอีกเมื่อก้าวว่าเขา "กอรปด้วยความตั้งใจจะทำการอัดต่อไปให้ถึง
 2,000 บรรยากาศ" ความความจริงเขาได้เกินกว่าที่คาดหวังไว้ในอีกไม่กี่ปีต่อมาเมื่อทำได้ถึง
 ขนาดใกล้เคียง 3,000 บรรยากาศ นับว่าเป็นความสำเร็จทางวิศวกรรมที่น่าทึ่งทีเดียวในแขนง
 ใหม่ของกลวิธีที่มีความดันสูง สถิติของเขาไม่เคยถูกลบล้างเลยเป็นเวลาอันยาวนานต่อมา และสี่ปี
 ภายหลังจากนั้นเราพบว่าออลชู้ก็ประสบความสำเร็จในการทดลองหลายครั้งโดยอาศัยคอมเพรส-
 เซอร์เก่าแก่ของแนตเตอเรอร์ ซึ่งเขาได้ค้นพบในห้องปฏิบัติการกราโกว์ หากไม่เช่นนั้นก็จะมิแต่
 อุปกรณ์ไม่พร้อมตอนเขาไปถึงที่นั่นในฐานะนักศึกษาทางด้านวิจัย แนตเตอเรอร์เองได้แสดงให้เห็น
 อย่างน้อยสิ่งหนึ่งว่า แม้แต่ความดัน 3,000 บรรยากาศ อากาศก็ไม่กลายเป็นของเหลว
 ออกซิเจนและไนโตรเจนดูเหมือนจะเป็นก๊าซถาวรที่แท้จริง

ฟาราเดย์ไม่ได้เป็นคนแรกที่เข้าใจว่าทางความดัน และ อุณหภูมิ มีส่วนในการ
 เปลี่ยนก๊าซให้เป็นของเหลว ในค.ศ.1822 ชาร์ลส์ คายอิอาร์ด เดอ ลา คูร์ เจ้าหน้าที่ในกระ-
 ทรวงมหาดไทยในปารีส ได้คลี่คลายไปสู่การค้นพบว่าอะไรจะเกิดขึ้นกับของเหลวที่ถูกกักไว้ภายใน
 บริเวณที่มีขีดและถูกเผาให้ร้อนขึ้น ครั้งแรกเขาเลือกแอลกอฮอล์ว่าเป็นสารที่เหมาะสมสำหรับการ
 ศึกษาค้นคว้า และบรรจุไว้อย่างมีขีดในลักษณะเดียวกับภาชนะหุงต้มอัดความดันนั่นเองตามแบบอย่าง
 ลากลองเป็นที่แข็งแรงและปิดปากไว้ โดยวิธีนี้เขารู้สึกว่าจะช่วยให้ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิ
 แต่แน่นอนว่าเขาไม่สามารถเห็นสิ่งที่เกิดขึ้นภายใน ดังนั้น เขาจึงต้องใช้การฟังเสียงโดยบรรจุ

แอลกอฮอล์ไว้ในลูกแก้วและพบว่าเวลานั้นกลิ้งในของเหลวทำให้เกิดเสียงที่ต่างไปจากเวลาที่กลิ้งในอากาศ เขาจึงปิดภาชนะนั้นและเผามันให้ร้อนขึ้นโดยการสังเกตเสียงไว้ตลอดเวลา เขาพบว่าในที่สุดที่ความดันสูงพอเพียงแอลกอฮอล์นั้นได้เปลี่ยนไปอยู่ในสถานะก๊าซอย่างสิ้นเชิง และไม่มีของเหลวเหลืออยู่เลยในภาชนะนั้น เนื่องจากในตอนนี้เขาต้องการที่จะดูว่าจะอะไรเกิดขึ้นและมันเกิดขึ้นได้อย่างไร เขาได้ทำการสังเกตในครั้งต่อไปโดยใช้หลอดแก้วที่ปิดสนิทซึ่งเขาเผาให้ร้อนและได้บรรจุของเหลวนั้นไว้ในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น ถึงแม้เขาใช้หลอดที่แข็งแรงแต่หลอดนั้นก็ระเบิดเสมอเมื่อของเหลวมีปริมาณมากถึงครึ่งหลอด แม้กระนั้นก็ตามในที่สุดเขารู้สึกสมเหตุสมผลที่จะสรุปว่าที่ความดันเหนือ 199 บรรยากาศ แอลกอฮอล์ไม่สามารถอยู่ในลักษณะของเหลว และว่าเมื่อการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นของเหลวในหลอด ได้กลายเป็นก๊าซไปในทันทีทันใดต่อหน้าของเขา

ด้วยข้อสรุปที่หนักแน่นนี้เราต้องยกย่อง คายอาร์ด เดอ ลา ตูร์ ว่าเป็นผู้ค้นพบลักษณะที่เด่นชัดของก๊าซกับของเหลวในสภาวะสมดุล ซึ่งก็คือที่เรียกว่า จุดวิกฤติ อย่างไรก็ตามธรรมชาติของความสัมพันธ์ยังคงไม่กระจ่างชัด และการอธิบายที่ถูกต้องจะได้จากชุดของการทดลองที่พิเศษเท่านั้นโดยโทมัส แอนดรูส์ แห่งวิทยาลัยควีนส์เบลฟาสต์ระหว่างปี.ศ. 1861-1869 แอนดรูส์ คิดว่างานของเขาเป็นการสืบทอดการค้นคว้าของเดอ ลา ตูร์ อย่างไรก็ตามตอนนั้นเขามีอุปกรณ์ดีกว่าของชาวฝรั่งเศสผู้หามาาก่อนเขาค้นพบมาก ด้วยการเตรียมของเขาเองและเขายังได้ตั้งเอาบทเรียนจากข้อผิดพลาดของรายนั้นได้ คายอาร์ด เดอ ลา ตูร์ ประสบความสำเร็จพอควรกับแอลกอฮอล์ แต่ไม่ใช่กับน้ำหมจุดเดือดสูงที่จำเป็นต้องใช้ความดันสูงเกินกว่าหลอดแก้วทั้งหลายของเขาจะทนทานได้ ฉะนั้น แอนดรูส์จึงเลือกคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) สำหรับงานของเขาซึ่งเป็นก๊าซที่อุดมภูมิปกติ และตามที่เขาคาดหวังความดันที่ต้องใช้จะค่อนข้างต่ำสำหรับการศึกษาตลอดช่วงทั้งหมดที่ก๊าซและของเหลวอยู่ในสภาวะสมดุล แนวการวัดทั้งหลายซึ่งเขากระทำไปเป็นแบบเดียวกับที่แวน มาร์มกระทำกับแอมโมเนีย เขาหาการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารในปริมาณหนึ่งที่อุดมภูมิต่างๆในขณะที่ความดันเปลี่ยนแปลงไป เส้นโค้งที่ได้แต่ละเส้นเรียกว่า ไอโซเทอรั่ม เพราะหมายถึงอุณหภูมิตรงกันค่าหนึ่ง

รูปที่ 2.3 เส้นไอโซเทอรั่มของก๊าซ "อุดมคติ" สำหรับอุณหภูมิที่ต่างกันสี่ระดับ ตามกฎของบอยล์ ผลคูณของความดันกับปริมาตรต้องเท่ากันสำหรับค่าใดๆของ P และ V ที่อุณหภูมิคงที่ ดังนั้น พื้นที่บนแนวตั้งและในแนวระนาบ (แรงดัน x ปริมาตร) มีขนาดเท่ากัน



ทั้งหมดนี้เป็นการวัดอย่างเดียวกันกับที่บอยล์และมารีออตต์ได้เคยทำไว้กับอากาศที่อุณหภูมิห้องเมื่อ 200 ปีก่อนหน้านี้ เราได้กล่าวถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน P และปริมาตร V ซึ่งเขทั้งสองได้ค้นพบและสามารถเขียนอยู่ในรูปของสมการอย่างง่าย $P \times V = \text{ค่าคงที่}$ ดังนั้น ถ้าอากาศถูกกักไว้ครึ่งหนึ่งของปริมาตรเดิมต้องใช้ความดัน 2 เท่าของเดิม สำหรับ 1 ใน 3 ของปริมาตรเดิม ความดันจะเป็น 3 เท่า เป็นต้น เราได้เห็นแล้วด้วยว่า ความสัมพันธ์อย่างง่ายนี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีจลน์ คราวนี้เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ และแล้วหาไอโซเทอรั่มอีก

เราจะ ได้ผลตามที่เรามองตองส์ได้สังเกตเห็นไว้เป็นคนแรก และต่อมาอีกโดยชาวรัสเซีย และ เกย์-ลูสแซก ซึ่งสามารถเขียน ได้ง่ายเหมือนกันเลยทีเดียว เป็น $PV = \text{ค่าคงที่} \times T$ โดย T เป็นอุณหภูมิที่วัดจาก ศูนย์องศาขึ้นมา การสร้างแผนภูมิที่ให้ P และ V อยู่ในแกนตั้งและแกนระนาบตามลำดับและกำหนด ตำแหน่งทั้งหมดที่ผลคูณของ PV มีค่าเดียวกัน เราได้เส้นโค้งที่สมมาตรซึ่งเป็นไฮโปเธอร์มของ อากาศสำหรับอุณหภูมิหนึ่งที่กำหนดไว้ T (รูปที่ 2.3) สำหรับอุณหภูมิที่สูงขึ้นเราจะ ได้เส้นโค้งใน ลักษณะเดียวกัน แต่เนื่องจาก PV ตอนนี้มีค่ามากกว่า มันจึงทอดอยู่เหนือเส้นไฮโปเธอร์มแรก ใน ทำนองเดียวกันไฮโปเธอร์มสำหรับอุณหภูมิต่ำกว่าจะทอดอยู่ต่ำกว่าลงไป

ไฮโปเธอร์มเหล่านี้ล้วนเป็นเส้นโค้งเรียบและนักคณิตศาสตร์เรียกเส้นโค้งเช่นนี้ว่า เส้นไฮเปอร์โบลามุมฉาก สิ่งที่ทำให้เราสะดุดใจก็คือเส้นเหล่านี้ไม่แสดงความผิดปกติใด ๆ พอที่จะ ทำให้เราอาจคาดได้ว่าอากาศเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ใดที่หนึ่งในแผนภูมิของเราจากสถานะก๊าซไป เป็นสถานะของเหลว แม้กระนั้น กายเราก็สามารถทำให้อากาศเป็นของเหลว และข้อสรุปอย่าง หลีกเลียงไม่ได้คือบางสิ่งบางอย่างในแผนภูมิของเราต้องผิดอย่างแน่นอน กล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า เราต้องคาดไว้ว่ากฎของบอยล์ ไม่ถูกต้องเสมอไปทุกกรณี และว่าภายใต้สภาวะการณหนึ่งมันจะต้อง ใช้การไม่ได้ ความมุ่งหมายของแอนดรูส์คือ การค้นหาสภาวะการณที่แท้จริงเหล่านี้ว่าคืออะไรบ้าง

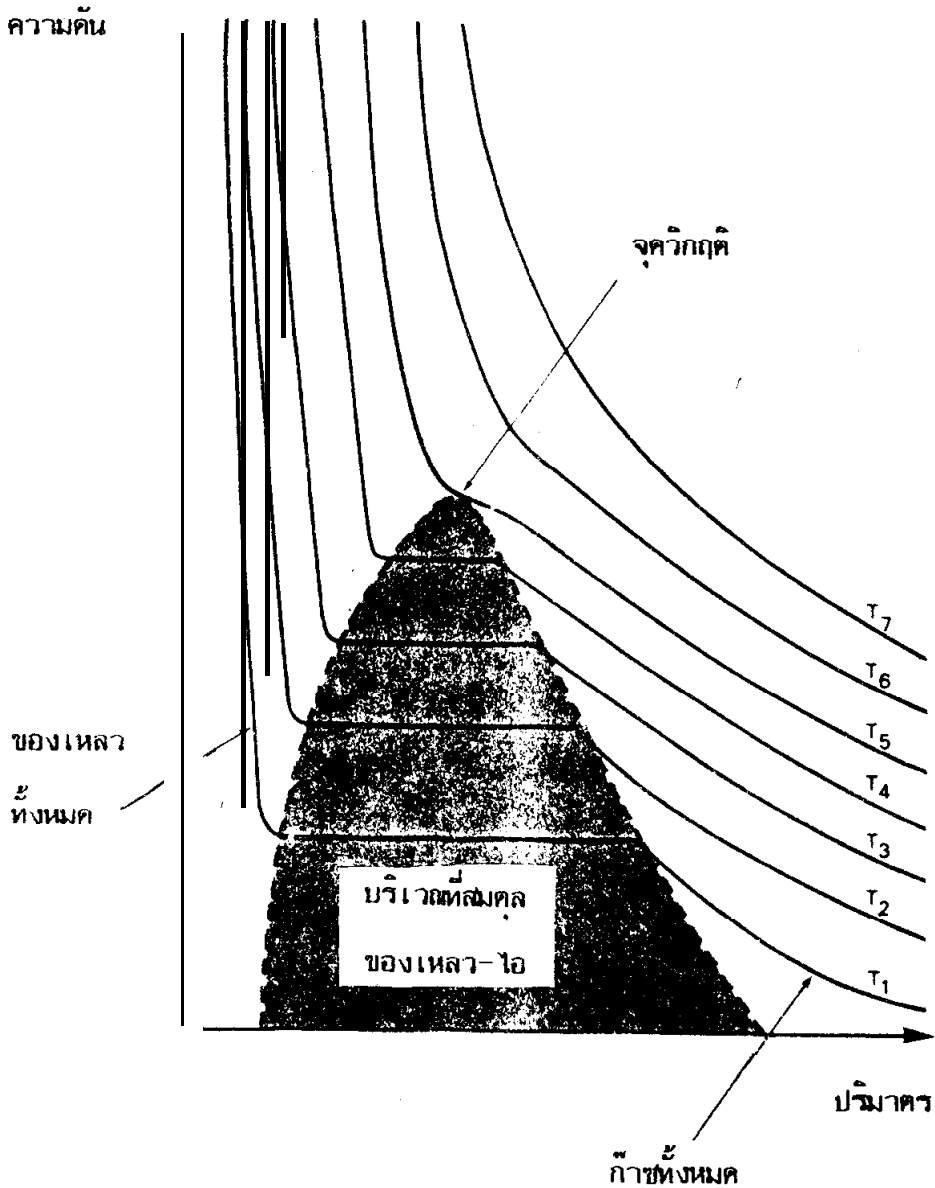
การขึ้นและประการหนึ่งสำหรับสิ่งที่เขาอาจจะคาดไว้แล้วมาจากการสังเกตของ แวน มาร์ม และเขาเองมีความสนใจปัญหาเดียวกันอย่างแท้จริงนั่นคืออยากจะรู้ว่ากฎของบอยล์ ใช้ได้ถูกต้องสำหรับแอมโมเนียหรือไม่ จากการที่ แวน มาร์ม ได้กำลังดำเนินการไปตามหนึ่งใน บรรดาไฮโปเธอร์มเหล่านี้ (เส้นที่อุณหภูมิห้อง) และได้พบว่าเมื่อเขาเพิ่มความดันปรากฏว่า ปริมาตรได้ลดลงเป็นครั้งแรกมากกว่าที่ควรจะเป็นไปตามกฎของบอยล์ ในที่สุดเขาบรรลุความค้น ที่ถ้าหากลดปริมาตรต่อไปจะ ไม่ทำให้เกิดผลอย่างใดต่อการอัดเพิ่มขึ้นของก๊าซแอมโมเนียแต่กลับ ทำให้แอมโมเนียเหลว แอนดรูส์พบว่า การสังเกตของ แวน มาร์ม ถูกต้องทีเดียว แต่เขาได้ขยาย ขอบเขตของการค้นคว้าออกไปต่อมนี้ด้วยการวัดไฮโปเธอร์มต่าง ๆ กันจำนวนมาก ชุดของเส้น โค้งซึ่งเขาได้มานั้นต่างออกไป (รูปที่ 2.4) จากชุดของบอยล์เป็นอันมาก บรรดาเส้นโค้งที่ ตรงกับอุณหภูมิค่าใดแสดงพฤติกรรมที่ได้พบแล้วโดยแวน มาร์ม เส้นทั้งหมดนี้มีส่วนหนึ่งที่ราบเรียบซึ่ง

ตรงกับบริเวณของ เหลวกลั่นตัวจากก๊าซขึ้น พิจารณาตาม เส้นโค เส้นหนึ่งของบรรดา ไอโซเทอรั่ม เหลวนี้จากปริมาณมาก ไปยังปริมาณน้อยกว่า นั่นคือ เริ่มจากทางด้านขวามือ เราจะพบกับการขึ้น ขึ้นเรื่อย ๆ และแล้วกลายเป็นการหงิกงอ ซึ่งส่วนที่เป็นแนวราบเริ่มขึ้น ณ ที่หยดเล็ก ๆ หยดแรก ๆ ของของเหลวปรากฏขึ้น ตอนที่เมื่อปริมาณถูกลดลงต่อไป ก๊าซจะกลายเป็นของเหลวมากขึ้น ๆ จนกระทั่งถึงปลายของ เส้นที่ยืดออกในแนวราบจะ ไม่มีก๊าซเหลืออยู่เลย ต่อจากนั้นไปการเพิ่มความดัน โค ๆ ต่อไปเกือบจะไม่ทำให้ปริมาณเปลี่ยนไปแต่อย่างใด แสดงถึงว่าในสถานะของเหลวมีความ ไม่สามารถในการอัดสูง

ส่วนที่ราบเรียบของ ไอโซเทอรั่มเผยให้เห็นความจริงที่สำคัญประการหนึ่ง นั่นคือ เนื่องจากความดันยังคงมีค่าคงที่ขณะที่ก๊าซกลั่นตัวเป็นของเหลวเพิ่มขึ้น ๆ ใน ความดันของก๊าซ ที่ของเหลวอยู่ด้วยต้องเท่าเดิมเสมอ ไม่ขึ้นอยู่กับว่าปริมาณที่ของเหลวครอบครองนั้นน้อยหรือ มาก ทั้งยังจะเห็น ได้อีกด้วยว่าจากแผนภาพของแอนดรูส์ ความดันที่สถานะสมดุลสูงขึ้นขณะที่เรา พิจารณา ไอโซเทอรั่มที่อยู่สูงกว่ายิ่งขึ้น นั่นคือที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น นอกจากนี้เรายังสังเกตด้วยว่าส่วน ที่ราบเรียบกลับสั้นลง ๆ จนกระทั่งถึง ไอโซเทอรั่มสำคัญที่ไม่เหมือนเส้นโคเส้นหนึ่งที่ไม่มีส่วนราบ เรียบอย่างแท้จริงเลย นอกจากเพียงจุดเดียวที่ทิศทางของเส้นโค้งเปลี่ยนแปลงเครื่องหมาย ไอโซเทอรั่มที่สูงกว่าขึ้น ไปอีกสั้นแต่พุ่งขึ้นอย่างสม่ำเสมอตลอดช่วงของความดันและปริมาตรทั้งหมด และถ้าเราพิจารณาอุณหภูมิที่สูงขึ้นอีก เส้นไอโซเทอรั่มจะมีลักษณะแบบ ไฮเปอร์โบลามากกว่าที่แท้จริงยิ่งขึ้น บริเวณนี้คือส่วนที่กฎของบอยล์ใช้ได้ถูกต้องทีเดียว

ผลการทดลองของแอนดรูส์ไม่เพียงแต่ให้ความจริงใหม่ ๆ มากมายเท่านั้น ยัง มอภาพที่สมบูรณ์และน่าพอใจอย่างยิ่งของความสัมพันธ์ระหว่างสถานะก๊าซและของเหลวที่รวม กลุ่มกันกันด้วย นอกจากนั้นผลการทดลองที่วางแผนและขัดแย้งกันที่ได้ในอดีตตอนนี้กลับเข้ารูปปรอย แล้ว หุ่อกอย่างกำลังมีความหมายสมเหตุสมผลขึ้นมาเห็นโคตามรูปแบบที่เผยโฉมใหม่นี้ สิ่งสำคัญที่สุด เหนือสิ่งอื่นใดก็คือ การวัดอย่างรอบคอบของแอนดรูส์ได้เบี่ยงทาง ไปสู่ความเข้าใจในเรื่องแรง ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม ซึ่งตามปกติไม่สามารถสังเกตได้ในระดับมหภาค ทั้งนี้ ควรสังเกต ด้วยอีกว่าขณะที่การสังเกตของแอนดรูส์จำกัดเฉพาะคาร์บอน ไดออกไซด์เท่านั้น แต่รูปแบบนี้ใช้ได้

รูปที่ 2.4 ไอโซเทอรั่มของก๊าซจริง (CO_2) ที่วัดโดยแอนดรูส์ใกล้เคียงกับกฎของบอยล์เฉพาะเพียงที่อุณหภูมิสูง (T_7) แต่ที่อุณหภูมิต่ำจะซับซ้อนกว่าและที่ต่ำกว่าจุดวิกฤติจะเป็นบริเวณที่กลายเป็นของเหลว



ทั่วไปทีเดียว แม้ว่าอุณหภูมิ ความดันและปริมาตรทั้งหลายที่แท้จริงแตกต่างกันไปในแต่ละสาร แต่การเปลี่ยนแปลงของไอโซเทอมทั้งหลายกับอุณหภูมิเหมือนกันมากไม่ว่าเราจะพิจารณา น้ำ ไอโคโรเจน หรือ เหล็ก

ในส่วนล่างของแผนภาพของแอนดรูส์เราสามารถกำหนดคบริเวณต่าง ๆ ที่สารอาจเป็นก๊าซทั้งหมดหรือของเหลวทั้งหมดหรือเป็นของเหลวบางส่วนและเป็นสถานะก๊าซบางส่วน ดังในช่วงที่ราบเรียบ บริเวณทั้งสองสถานะนี้อยู่ติดกันอย่างสมคณันคือครั้งที่เราสามารถเห็นรอยต่อที่แยกของเหลวและก๊าซออกจากกัน อย่างไรก็ตามบริเวณนี้จะแคบลงเมื่อเราเลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้น ในที่สุดเมื่อมาถึงไอโซเทอมสำคัญที่ไม่เหมือนใครของเรา ช่วงที่เป็นเส้นราบนั้นจะหายไปอย่างสิ้นเชิง ที่อุณหภูมิสูงขึ้นส่วนที่ราบเรียบจะกำลังหายไป และไม่มีบริเวณใดในไอโซเทอมที่เราสามารถเห็นรอยต่อ ดังที่แอนดรูส์เองได้กล่าวถึงสภาวะการนี้ "ถ้าใครถามว่าคอนเน็มนอยู่ในสถานะก๊าซหรือในสถานะของเหลว ข้าพเจ้าเชื่อว่าคำถามนั้นไม่ยอมมีคำตอบในเชิงบวก" ในทางตรงกันข้าม แผนภาพของแอนดรูส์ไม่ได้ทิ้งข้อสงสัยว่าที่ใครรอยต่อสามารถปรากฏและที่ใดไม่สามารถปรากฏได้ ไอโซเทอมใดที่มีส่วนราบเรียบแสดงถึงของเหลวและก๊าซในภาวะสมคณันที่จุดซึ่งเส้นสำคัญไม่เหมือนเส้นใดเส้นเปลี่ยนทิศทาง ร่องรอยสุดท้ายของความสมคณันหายไป จุดนี้คือ "จุดวิกฤติ" ของสาร นอกไปจากความดันวิกฤติและปริมาตรวิกฤติแล้วจุดนี้ยังกำหนดสิ่งที่สำคัญกว่าค่าใดค่าหนึ่งในสองค่านี้คือ "อุณหภูมิวิกฤติ" ด้วย

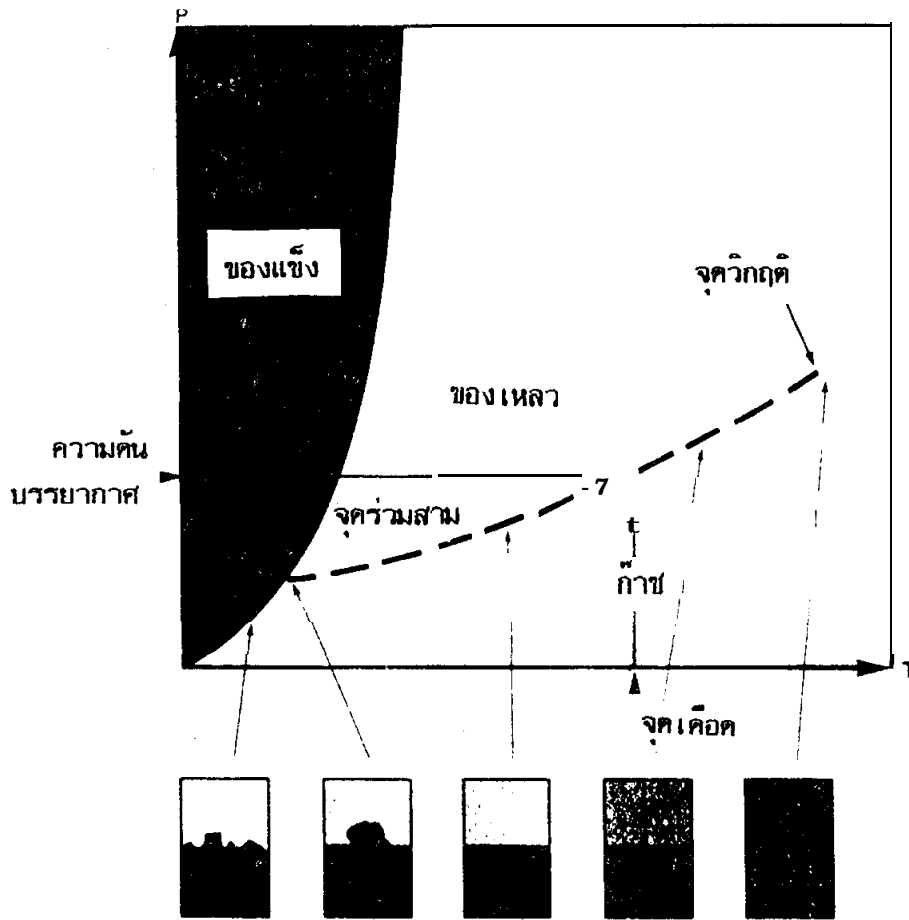
อุณหภูมิวิกฤติของคาร์บอน ไดออกไซด์ที่แอนดรูส์ค้นพบคือ 31°C และเห็นได้ชัดเจนจากผลการทดลองของเขาว่า เหนืออุณหภูมินี้ขึ้นไปแม้จะใช้ความดันที่สูงสักก็ไม่เคยให้สถานะที่มีรอยต่อได้เลย จึงอธิบายได้ทันทีว่าทำไมแวนเดอเวอริงจึงประสบความสำเร็จในการทำออกซิเจนให้เป็นของเหลวทั้งหมด ที่นำความค้นพบมาศึกษาใช้ ดังที่วอร์บลูสกีได้แสดงต่อมานั้น อุณหภูมิวิกฤติของออกซิเจนคือ -118°C และความดันวิกฤติ 50 บรรยากาศ ตอนนั้นปรากฏชัดเจนด้วยว่าทำไมความพยายามของกาเยเตครั้งที่สองในปี ค.ศ. 1882 ที่จะได้ออกซิเจนเหลวในสถานะเสถียรไม่สำเร็จ และทำไมชาวโปแลนด์ทั้งสองจึงบรรลุเป้าหมายได้ คำทำความเย็นของกาเยเตคือ เอทิลีนเหลว ซึ่งคือที่ความดันบรรยากาศนั้นช่วยให้เขามีอุณหภูมิเริ่มต้นที่ -105°C ซึ่งเป็น 13 องศาเหนือจุด

รูปที่ 2.5 แผนภาพระหว่างความดันกับอุณหภูมิของสถานะแสดงถึงเส้นโค้งซึ่งสถานะของแข็ง ของเหลวและก๊าซของสารชนิดเดียวกันอยู่ในสภาวะสมดุล ขอให้สังเกตว่าของเหลวไม่แยกจากกัน อย่างเด็ดขาดแต่ปะปนกันอยู่เหนือจุดวิกฤติ

วิกฤติที่แน่น 3,000 บรรยากาศของแวนเดอเวอรัก็ไม้อาจทำให้เหลวได้ ในการทดลองที่กราโวกัวหลายครั้งเฮลิอัมเหลวเดือดอยู่ภายใต้การลดความดันที่ -130°C ซึ่งต่ำกว่าจุดวิกฤติเป็นอย่างมาก และต้องใช้ความดันเพียงราว 25 บรรยากาศเท่านั้นก็จะช่วยให้การกลั่นตัวเป็นของเหลวอย่างสม่ำเสมอเกิดขึ้นได้ ชาวโปแลนด์ทั้งสองจึงบรรลุไอโซเทอรั่มตรงส่วนที่ราบเรียบได้

เราได้ใช้แผนภาพของแอนดรูว์สมาในตอนนี้ไม่ใช่เพียงเพราะความน่าสนใจเชิงประวัติศาสตร์ของมันเท่านั้น แต่เพราะมันอธิบายด้วยภาพประกอบที่ชัดเจนและน่าเชื่อถือในความสำคัญและขอบเขตทั้งหลายของสถานะของเหลว และเราจะต้องย้อนกลับไปใช้น้ำมันอีกในภายหลังอย่างไรก็ดี เพื่อจุดมุ่งหมายหลายประการยังมีอีกรูปแบบหนึ่งที่จะนำมาใช้แทนกันได้สะดวกกว่าและให้รายละเอียดได้มากกว่า และด้วยรูปแบบนี้เราจะต้องใช้บ่อยครั้ง ในขั้นแรกไม่สร้างกราฟความดันและปริมาตร แต่เป็นความดันและอุณหภูมิในแกนตั้งและแกนระนาบแทน

เราสามารถถือโอกาสสร้างความสะดวกขึ้นซึ่งจะช่วยให้วิถีชีวิตง่ายขึ้น เมื่อเราต้องเข้าไปเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิค่าทั้งหลาย ทั้งนี้เพื่อปลดปล่อยตัวเราให้เป็นอิสระจากจุดเริ่มต้นใด ๆ ที่สร้างขึ้นสำหรับสเกลอุณหภูมิที่ใช้กันอยู่ ซึ่งถ้าผู้ใดดำเนินรอยตามเซลเซียสจะมีจุดเริ่มต้นอยู่ที่จุดเยือกแข็งของน้ำ ในขณะที่สำหรับบรรดาผู้ที่ถือในฟาเรนไฮต์จุดนั้นจะถูกยกไว้ที่ของผสมระหว่างน้ำแข็งกับเกลือ โดยที่อำนาจของสและเกย์-ลูสแซกได้ให้อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์แก่เราที่ -273°C เราอาจจะเริ่มต้นการนับจากจุดนี้ด้วย โดยที่ไม่ใช่เพื่อเหตุผลอื่นใดนอกจากเพียงแต่ต้องการนับไปในทิศทางเดียว นั่นคือสูงขึ้นไป แม้กระนั้นก็ดีเราต้องกลับไปหาสัญลักษณ์ในการเลือกขนาดขององศาที่เรานับ และตรงนี้โดยการตกลงยอมรับอย่างไม่เจาะจงใช้องศาตามสเกลเซนติเกรด เนื่องจาก $^{\circ}\text{F}$ และ $^{\circ}\text{C}$ ใช้เป็นสัญลักษณ์ของสเกลทั้งสองที่ใช้กันมาก่อน จึงให้ $^{\circ}\text{C}$ แทนสเกลสัมบูรณ์ เพื่อเป็นเกียรติแก่ ลอร์ดเคลวิน



ผู้ซึ่งเปลี่ยนแนวคิดจากซิกจังก์คของอุณหภูมิที่ขึ้นอยู่กับเทอร์มอมิเตอร์มาเป็นอุณหพลศาสตร์ล้วน ๆ ในระบบเอสไอนั้น หน่วยของอุณหภูมิยังคงเป็นองศาเซลเซียส ซึ่งปัจจุบันเรียกว่าเซลเซียสเฉยๆ และให้ ค แทน °ค โดยจุดศูนย์อยู่ที่ศูนย์สัมบูรณ์และอุณหภูมิของน้ำแข็งที่หลอมเหลว (0°ซ), อยู่ที่ 273 ค น้ำจึงเดือดที่ 373 ค ซึ่งแน่นอนก็คือ +100°ซ ทั้งนี้ได้เลิกใช้เครื่องหมายลบและการลบที่นำว่าความเสียด และนับแต่นั้นไปเราจะถือว่าอุณหภูมิวิกฤติของออกซิเจนไม่ใช่ -118°ซ แต่เป็น (273-118=) 155 ค

ในแผนภาพความดัน-อุณหภูมิของเรา(รูปที่ 2.5) เส้นทั้งหลายแสดงถึงแนวร่วมของสถานะที่ต่างกันอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล เส้นที่ล้อมรอบสถานะของแข็งนั้นมรรจบกับแกนอุณหภูมิที่ความดันเป็นศูนย์ที่ศูนย์สัมบูรณ์ ต่อจากนั้น ไปจะขึ้นขึ้นคอนแรกอย่างช้า ๆ แล้วพุ่งขึ้นอย่างรวดเร็วไปสู่คอนบนของแผนภาพใดๆที่เราสามารถสร้าง ได้จนถึงปัจจุบันนี้ แสดงว่าที่ความดันสูงสุดซึ่งเราสามารถบรรลุได้ในห้องปฏิบัติการจะมีอุณหภูมิหนึ่งที่แน่นอนเสมอ ซึ่งสารจะหลอมเหลว เราไม่สามารถ

กล่าวได้ว่าอะไรจะเกิดขึ้นกับ "เส้นลอมเหลว" นอกขีดจำกัดของการค้นคว้าเชิงปฏิบัติการนั้น เราไม่สามารถกล่าวได้ นับเป็นหนึ่งในบรรดาปัญหาที่แก้ไม่ตกของฟิสิกส์ซึ่งเราต้องละทิ้งไว้ อย่างไรก็ตาม เรื่องนี้อาจทำให้เราพิศวงอยู่มากเพราะการค้นคว้าของเรา นำเราไปสู่ในทิศทางตรงกันข้าม ที่อุณหภูมิค่าเพียงพอสถานะของแข็งมีขอบเขตติดกับสถานะก๊าซ เสมอและไม่ติดกับสถานะของเหลว อย่างไม่ใคร ๆ อาจคิดกันไว้ต้น ๆ

เราสามารถทำให้แผนภาพคุณสมบัติจริงขึ้นได้โดยพิจารณาจากรณีของน้ำ และดูว่าอะไร จะเกิดขึ้นกับสถานะที่บรรจุด้วยน้ำเต็มเปี่ยมขณะที่เราเปลี่ยนอุณหภูมิ เพื่อหลีกเลี่ยงความยุ่งยากที่มาจากอากาศในบรรยากาศ ก่อนอื่นเราสู้อากาศออกให้หมดและเราทำให้มันแข็งแรงพอที่จะทนความดันได้โดยไม่ระเบิดด้วย ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็งลงไป เราจะ ไม่เห็นอะไรนอกจากน้ำแข็ง เครื่องวัดความดันที่ติดอยู่กับภาชนะบันทึกความดันเล็กน้อย ซึ่งแสดงว่าที่ว่างเหนือน้ำแข็ง ไม่ได้ว่างเปล่า ตามความเป็นจริงกลับเต็มไปด้วยไอน้ำในสถานะก๊าซนั่นคือ ไอน้ำและความดันของไอน้ำนั้นค้ำยันบนเส้นโค้งที่บในแผนภาพแสดงสถานะสมดุลของเรา ขณะนี้เราอยู่ในบริเวณที่สถานะของแข็งและก๊าซอยู่กันอย่างสมดุล เมื่อเราทำให้ภาชนะของเราร้อนขึ้นความดันจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ แสดงว่า น้ำแข็งบางส่วนกำลังกลายเป็นไอ ในที่สุดถึงอุณหภูมิที่น้ำแข็งละลายและคอนเดนมาแข็งและน้ำปรากฏให้เห็นได้ในภาชนะนั้น นอกจากนั้นยังมีไอที่เราไม่สามารถเห็นได้ อุณหภูมินี้ เรียกว่าจุดสามสถานะ เพราะทั้งสามสถานะ คือ ของแข็ง ของเหลวและก๊าซอยู่กันอย่างสมดุล ที่อุณหภูมิต่ำกว่านั้นไปจะไม่ม่าน้ำและที่อุณหภูมิสูงกว่านั้นไปจะไม่ม่าน้ำแข็ง

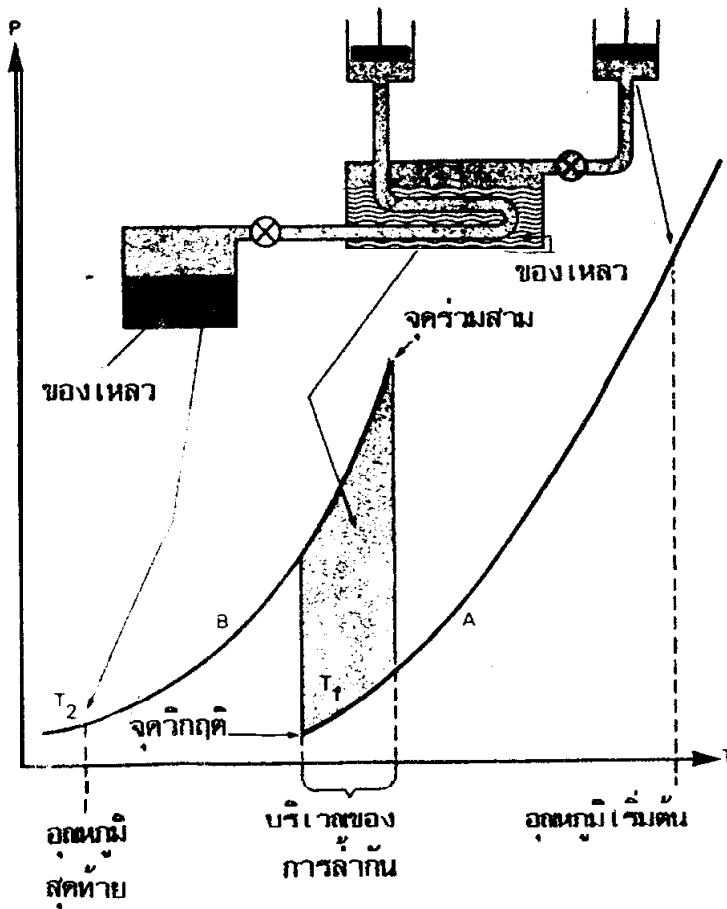
การทำให้ภาชนะร้อนขึ้นเหนือจุดสามสถานะจะเห็นแต่เพียงน้ำ แต่เราสังเกตได้ด้วยว่าระดับน้ำลดลงไปตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ข้อสรุปที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้คือว่าบางส่วนของน้ำจะเหวกลายเป็นไอ นั่นคือ การเปลี่ยนแปลงนี้พิสูจน์ได้แต่เพียงจากความจริงที่ว่าความดันไอเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอ คราวนี้เราจะพิจารณาไปตามเส้นโค้งประบาง การพุ่งขึ้นทีละน้อย ๆ ของเส้นนี้ตรงกับ การพุ่งขึ้นของส่วนที่ราบเรียบของไอโซเทอรั่มทั้งหลายในรูป 2.4 ในที่สุดบางสิ่งบางอย่างที่พิเศษที่สุดก็เกิดขึ้น เกือบจะทันทีทันใดที่อุณหภูมิต่ำ รอยค้ำซึ่งแยกระหว่างน้ำออกไปจากไอของมันได้หายไป จากสายตา การลอคอุณหภูมิต่ำไปอีกเล็กน้อยจะปรากฏระดับของน้ำขึ้นมาให้เห็นอีกที่ตำแหน่งเดียวกัน

อย่างแท้จริงที่ซึ่งมันหายวับไปรวดเร็วมากจนน่าประหลาด เราได้มาถึงที่จุดวิกฤติแล้ว

ถึงแม้การเลื่อนหาย ไปของรอยค่อนนี้อาจจะดูเหมือนแปลกประหลาด แต่ไม่ยากที่จะอธิบาย ขณะที่ถ้าขณะนั้นถูกทำให้ร้อนขึ้น น้ำในนั้นกำลังมีความหนาแน่นน้อยลง เช่นเดียวกับสารที่ถูกทำให้ร้อนขึ้นใดๆ นอกจากนั้นจะแยกกลายเป็นไอ ไม่น่าแปลกใจที่ ซึ่งหมายความว่า ไอ นั้นมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจนกระทั่งในที่สุดถึงอุณหภูมิที่ความหนาแน่นของ ไอ มีค่าเดียวกับค่าของของเหลวนั้น ช่วงขณะนั้นความแตกต่างทั้งหมดระหว่างสถานะของเหลวและสถานะก๊าซหายไป ทั้งสองสถานะได้กลายเป็นสถานะเดียวกัน สถานะที่หมายถึงคอนคือสิ่งที่แอนครุส์ได้อธิบายไว้แล้ว เมื่อเขาพูดว่าคำถามที่ว่าสารนั้นเป็นของเหลวหรือก๊าซอย่างใดกันแน่ไม่มีคำตอบ ฉะนั้น จึงไม่มีความหมายในการพูดถึงการทำก๊าซให้เป็นของเหลวถ้าไม่บรรลุถึงอุณหภูมิหนึ่งซึ่งรอยค่อปรากฏขึ้นระหว่างสถานะทั้งสอง แผนภูมิของเราแสดงว่า ไม่มีรอยค่อ เช่นนั้นที่สามารถก่อดาวขึ้น ได้ เลยที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดวิกฤติ

แผนภาพระหว่างความดันกับอุณหภูมิ ได้ช่วยให้เราดูสถานะที่เป็นไปได้ของสารชนิดหนึ่ง ณ อุณหภูมิที่กำหนดไว้ใด ๆ ก่อนที่เราจะใช้แผนภาพนี้ในการวิจารณ์การทำก๊าซให้เป็นของเหลว จึงจำเป็นต้องอธิบายว่าทำไมค่าที่คุ้นเคยกันคือ "จุดเดือด" จึงได้ถูกละเลยไปจากการพิจารณาของเราแม้จนถึงขณะนี้ เหตุผลก็คือว่าถึงแม้จะมีความสำคัญในทางปฏิบัติมากมายแต่จุดเดือดนั้นไม่มีความสำคัญใด ๆ ในขั้นพื้นฐาน แต่จะมีอยู่เฉพาะ เมื่อเหนือของเหลวมีอากาศอยู่ด้วยเท่านั้น จุดเดือดเป็นเพียงอุณหภูมิที่ความดันไอของสามมีค่าเท่ากับความดันของบรรยากาศ เนื่องจากความดันบรรยากาศเปลี่ยนแปลงตามระดับความสูง เช่น น้ำจะเดือดในกรุงเม็กซิโกที่ 93 ฟุต แทนที่จะเป็น 100 ฟุต ในลอนดอน และจุดเดือดของออกซิเจนเหลวอยู่ที่ 87 ค และ 90 ค ในสถานที่ทั้งสองแห่งนี้ตามลำดับ แต่ในทางตรงข้ามจุดรวมสามและจุดวิกฤติของน้ำหรือออกซิเจนมีค่าเท่าเดิมเสมอไม่ว่าจะวัด ณ ที่ใด

ตอนนี้จะย้อนกลับ ไปยังกรณีง่าย ๆ ที่สารบรรจุอยู่ในภาชนะที่มิดชิดจึงอยู่ภายใต้ความดัน ไอของสารเท่านั้น แผนภาพนั้นแสดงว่าการเปลี่ยนแปลงความดันต้องทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่สอดคล้องกัน ตัวอย่างเช่น จะเห็นได้อย่างชัดเจนในตอนนี้น้ำ ทำไมว่ารอบลูกลีและออกลูกลีจึงบรรลุถึงอุณหภูมิที่ต่ำกว่ากาเยเต เขาทั้งสอง ได้ลดความดัน ไอของเอทิลีนเหลวใน



ภาชนะของเขาในขณะที่กาเยเตยังคงให้มันเค็ดอยู่ภายใต้ความดันบรรยากาศ จากแผนภาพนั้นยัง
 ได้ผลตามมามากกว่าสารใด ๆ ที่จุดวิกฤติของมันอยู่เหนืออุณหภูมิห้องสามารถทำให้เหลวได้เพียง
 แต่ใช้ความดันเท่านั้น ถ้าทำให้ความดันลดลงไปในเวลาต่อมา ของเหลวนั้นจะเป็นลงตามเส้น
 (ประ) ความดันไอ นับเป็นหลักการทำงานของตู้เย็นที่ใช้ตามบ้านส่วนใหญ่ ถ้าใช้เครื่องสูทที่แข็ง
 แรงพอควรสำหรับลดความดันไอ สารนั้นสามารถถูกทำให้เย็นลงต่ำกว่าจุดรวมสามด้วย ดังนั้น
 จะสามารถบรรลุสถานะของแข็งด้วยกรรมวิธีนี้ แต่ตามวัตถุประสงค์ส่วนใหญ่ในทางปฏิบัติ วิธีนี้ไม่
 นิยมใช้กันเพราะว่า เมื่อสารถูกทำให้เย็นลงจนแข็งตัวแล้วสารจะไม่สามารถไหลผ่านวัฏจักรการทำ
 ความเย็นได้โดยตลอด

รูปที่ 2.6 การลดอุณหภูมิ "แบบลดหลั่น" ซึ่งใช้สาร 2 ชนิด ที่มีข้อมูลสำหรับจุดวิกฤติต่างกัน ความสำคัญอยู่ที่บริเวณสมมูลระหว่างของเหลวและก๊าซจะต้องซ้อนล้ำกันในบางส่วน

นอกจากนี้ เราสามารถจัดวัฏจักรการทำความเย็นเช่นนี้สองวัฏจักรหรือมากกว่าขึ้นไปให้ต่อเนื่องกันแบบอนุกรม (รูปที่ 2.6) โดยการใช้อุปกรณ์ A ซึ่งสามารถอัดให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง เราสามารถทำให้สารนี้ระเหยที่อุณหภูมิต่ำกว่าได้สักระยะหนึ่งที่ T_1 ก๊าซอีกชนิดหนึ่ง B ซึ่งจุดวิกฤติของมันต่ำกว่าอุณหภูมิห้องอยู่แล้วแต่เหนือกว่า T_1 สามารถทำให้เหลวได้ในตอนนี้โดยการอัดที่ T_1 และทำให้ระเหยต่อไปที่อุณหภูมิที่ลดลงไปอีกกว่านั้นอีกคือ T_2 วิธีนี้ได้ชื่อซึ่งอธิบายอยู่ในคำว่า "การลดหลั่น" และนับเป็นการลดหลั่นซึ่งพิชิตทำให้อากาศเป็นของเหลวในค.ศ. 1877 โดยการใช้น้ำแข็งเพื่อระบายความร้อนในวัฏจักรที่สองและออกซิเจนในวัฏจักรที่สาม อย่างน้อยก็เป็นความเชื่อของเขาในขณะที่ทำการทดลองนั้น ซึ่งได้ออกแบบไว้อย่างละเอียดคล่องกว่าและด้วยความเข้าใจในปัจจุบันที่เกี่ยวข้องที่อาจจะดีกว่าแบบของกาเยเต อย่างไรก็ตาม ภายหลังจากวิเคราะหาค่าในการทดลองของเขาพบว่าไม่น่าเป็นไปได้ในวัฏจักรที่สามนั้น ออกซิเจนจะถูกทำให้เป็นของเหลวได้ภายใต้ความดันและอุณหภูมิของเหลวที่พุ่งออกมาซึ่งเขาสังเกตได้จากเครื่องมือของเขาเป็นออกซิเจนเหลวโดยวิธีเดียวกับการเตรียมของกาเยเตด้วยการลดความดัน

แม้ว่าการลดหลั่นครั้งแรกของพิชิตทำงานได้ผลบางส่วน แต่เขาและคนอื่นๆ ได้แสดงต่อมาว่าวิธีนี้ให้ผลดีที่สุด และเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสำหรับการทำออกซิเจนเหลวหรืออากาศเหลว การลดหลั่นที่ใช้วัฏจักรต่อเนื่องสามช่วงกับเมธิลคลอไรด์ เอทิลีนและออกซิเจนสร้างขึ้นระหว่างค.ศ. 1892 กับ 1894 โดยนักฟิสิกส์ชาวคัทซ์ชื่อ คาเมอร์ลิงห์ ออนเนส ที่ห้องปฏิบัติการของเขาในไลเดิน พร้อมกันนี้เขายังเพิ่มวัฏจักรที่สี่เพื่อทำให้อากาศควบแน่นด้วย อุปกรณ์ทั้งหมดซึ่งเวลานั้นเป็นตัวอย่างที่ดีที่สุดสำหรับวิศวกรรมทางด้านอุณหภูมิต่ำสามารถผลิตอากาศเหลว 14 ลิตรต่อชั่วโมง และยังคงใช้งานอยู่เป็นเวลาหลายปีจนกระทั่งหลังจากการเสียชีวิตของอนเนสในค.ศ. 1926 นับเป็นการวางรากฐานให้แก่ห้องทดลองไลเดินที่มีชื่อเสียงซึ่งปัจจุบันใช้ชื่อของคาเมอร์ลิงห์ ออนเนส และได้เน้นการค้นคว้าวิจัยที่อุณหภูมิต่ำเป็นเวลามากกว่าสามทศวรรษ อย่างไรก็ตาม

เรื่องนั้นว่าเป็นโฉมหน้าในเวลาต่อมาสำหรับเรื่องของเรา

ในทันทีหลังจากการทำให้อากาศเหลวสำเร็จลงแล้ว กาเยเตได้พยายามใช้วิธีการเดียวกันที่จะทำให้ไฮโดรเจนเป็นของเหลว แต่ความพยายามทั้งหมดของเขากลับล้มเหลว พิศเคตส์ก็เช่นเดียวกันที่ได้ลองพยายามดูเหมือนกันแต่ความกระตือรือร้นของเขา ได้ก้าวล้ำหน้าความระแวงระวังในเชิงวิทยาศาสตร์ไปอย่างน่าเสียดาย เขารู้สึกแน่ใจเสียจนกระทั่งว่าอุปกรณ์ของเขาได้กำลังผลิตไฮโดรเจนเหลว เขาได้ให้ข้อความบางอย่างซึ่งได้พิสูจน์ในเวลาต่อมาว่าไม่สามารถแก้ต่างได้เลย บนพื้นฐานของการคาดคะเนทางเคมีที่ผิดพลาดจึงทำให้คาดหวังว่าไฮโดรเจนเหลวมีสมบัติเหมือนโลหะหลายประการ ดังนั้น เขาจึงรายงานว่าได้เห็นลำแสงสีฟ้าหม่นอย่างโลหะของไฮโดรเจนเหลวซึ่งพุ่งชนผนังอุปกรณ์ของเขาด้วยเสียงกระทบแบบโลหะ

ปีค.ศ. 1884 ว่าบอลลุสกีและออลชุกส์ซึ่งตอนนั้นกำลังแยกกันทำงานอยู่ที่กราโกว์ โดยแต่ละคนได้ทำการทดลองเพื่อทำให้ไฮโดรเจนเป็นของเหลวโดยวิธีการขยายของกาเยเต หังคูได้แลเห็นหมอกบางซึ่งแต่ละคนหวังว่าจะเป็นหยดเล็กๆของไฮโดรเจนเหลว แต่ไม่มีใครพ้นจากความสงสัยว่ามันอาจจะมีสิ่งปลอมปนบางอย่างในรูปของแข็งอยู่ก่อนแล้ว อย่างไรก็ตาม วันของกาเยเตและพิศเคตส์จบลงไปแล้วตอนนี้ และผู้ใดที่อ้างอย่างซิงซิงว่าได้ทำไฮโดรเจนให้เป็นของเหลวแล้วก็เป็นที่คาดหวังกันว่าจะสำคัญบางสิ่งบางอย่างที่แน่นอนชัดเจนยิ่งขึ้นกว่าการปรากฏเพียงชั่วครู่เดียวของหมอกควัน ความล้มเหลวของการทดลองที่กราโกว์เหล่านี้แสดงถึงที่สุดของการออกแรงอย่างไร้ผล และความพยายามแบบเสีงๆในการทำก๊าซเหลว

การเน้นเบี่ยงหลังการทดลองได้เปลี่ยนไปแล้วในตอนนี้ นิยายปรัมปราเรื่อง "ก๊าซถาวร" จึงถูกทำลายไปและการคาดคะเนของลาวัซซีเยร์ ได้พิสูจน์แล้วว่าถูกต้อง หลังจากนี้กาเยเตทำให้ออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นของเหลวได้แล้วไม่มีใครสงสัยอย่างจริงจังว่าไฮโดรเจนสามารถกลายเป็นของเหลวได้ด้วย เรื่องนี้ไม่ได้เป็นปัญหาว่าก๊าซสุดท้ายนั้นสามารถเป็นของเหลวได้หรือไม่ แต่ได้กลายเป็นคำถามว่าที่อุณหภูมิใดจึงจะเกิดขึ้นได้ บทที่สำคัญของการได้ส่วนเชิงวิทยาศาสตร์ได้นำไปสู่ข้อสรุปที่ประสบความสำเร็จ ความสัมพันธ์ระหว่างสามสถานะที่รวมกันอยู่ได้เป็นที่เข้าใจกันแล้ว สำหรับสารใด ๆ เราสามารถสร้างกราฟที่แสดงถึงของแข็ง ของเหลว

และก๊าซซึ่งมีลักษณะเหมือนดังแผนภาพของรูปที่ 2.5 เสมอ ยกเว้นความคลาดเคลื่อนเล็ก ๆ น้อย ๆ

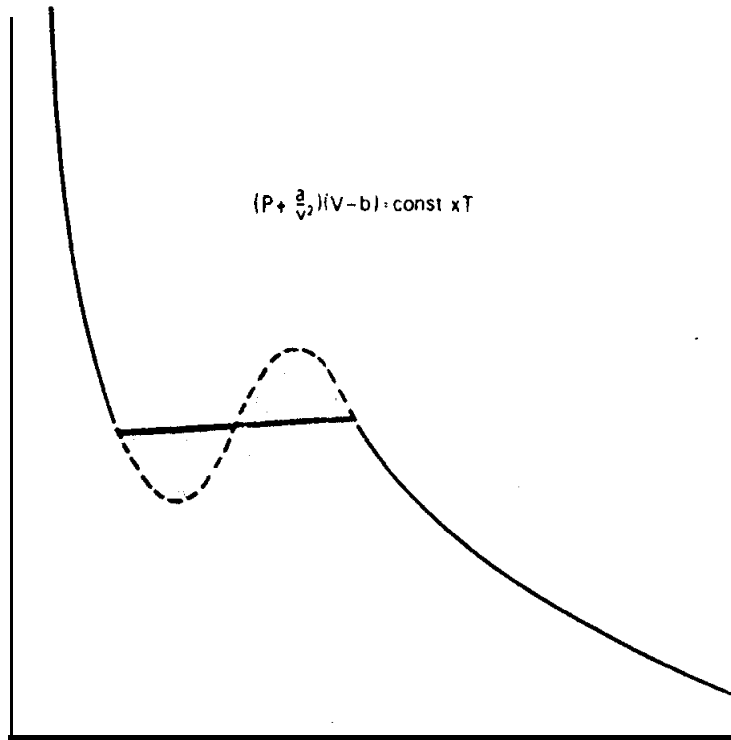
ฉากใหม่ซึ่งกำลังเริ่มขึ้นในตอนปลายของช่วงระหว่างปีค.ศ. 1880-1889 จึงเป็นการเสาะแสวงหาอุณหภูมิค่า ก่อนหน้านั้นการใช้อุณหภูมิค่าเป็นเครื่องช่วยนำไปสู่ชัยชนะในก๊าซถาวร และสิ่งที่เราได้เห็นแล้วว่า ไม่ค่อยเข้าใจ บทบาทของอุณหภูมิค่าเหล่านั้นเป็นอย่างดีเสมอไป ต่อมาหลังจากความค้นพบครั้งแรกในเรื่องทำก๊าซเหลว ได้มลายลงแล้ว โฉมหน้าของอุณหภูมิค่าจึงได้เข้ามาแทนที่ เมื่อนักฟิสิกส์ชาวโปแลนด์ทั้งสองแสดงวิธีควบคุมออกซิเจนเหลวในห้องทดลองได้เป็นครั้งแรก ก็เริ่มเป็นที่เข้าใจกันว่าวิทยาศาสตร์ได้นำไปสู่หนทางของศูนย์สัมบูรณ์และด้วยความพยายามสักพักหนึ่ง ก็ได้ครอบคลุมนานี้ถึงสองในสามไว้เรียบร้อยแล้ว ของเหลวสีฟ้าๆ เพียงสองสามกรัมเกิดขึ้นภายในอุปกรณ์ที่ถาวรโกวัฒน์เป็นครั้งแรกในเขตแดนใหม่ที่กว้างใหญ่ไพศาลซึ่งยังไม่ได้สำรวจอย่างสมบูรณ์ จากนั้นเป็นต้นมาความก้าวหน้าได้บังเกิดขึ้นตามวิถีทางสองสาย ซึ่งถึงแม้จะขึ้นแก่กันและกันตลอดเวลา แต่มีความมุ่งหมายต่างกัน สายหนึ่งเป็นการเดินทางวนไปสู่ศูนย์สัมบูรณ์ซึ่งในไม่ช้าจะกลายเป็นการแข่งขันที่ตื่นเต้น อีกสายหนึ่งเป็นการค้นคว้าสารในแขนงใหม่สำหรับอุณหภูมิค่า ความมุ่งหมายประการที่สามจะต้องเพิ่มเติมขึ้นมาในไม่ช้า นั่นคือ การนำการค้นพบใหม่ ๆ ทางวิทยาศาสตร์ไปประยุกต์ในเชิงเทคโนโลยี

นักทฤษฎีคนแรกของการค้นคว้าวิจัยทางด้านอุณหภูมิค่าคือนักวิทยาศาสตร์ชาวคัทซ์ ชื่อโจฮานเนส คีเคอริค แวนเคอร์วาลส์ ซึ่งในค.ศ. 1872 ขณะอายุ 35 ปี ได้แสดงผลการทดลองของแอมครูล์ในรูปแบบฟิสิกส์เชิงโมเลกุล ตามทฤษฎีเจสันถือว่าก๊าซที่เป็นไปตามกฎของบอยล์เสมือนกลุ่มโมเลกุลซึ่งเล็กมากเสียจนไม่คำนึงถึงขนาดของก๊าซ เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของปริมาตรที่ก๊าซอยู่ นอกเหนือจากมวลของก๊าซแล้วสิ่งที่เกี่ยวข้องเพียงประการเดียวคือความเร็วที่เคลื่อนไปและที่ทำให้กระแทกกัน เนื่องจากการกระแทกนี้เป็นแบบยืดหยุ่น เราอาจคาดว่ากฎทางฟิสิกส์ง่าย ๆ จะอธิบายพฤติกรรมของ "ก๊าซอุดมคติ" เช่นนี้ได้ ซึ่งความจริงก็เป็นเช่นนั้น เราได้พบก่อนหน้านั้นแล้วว่า การทำให้ร้อนโดยการอัดและการทำให้เย็นโดยการขยายสามารถอธิบายได้ง่ายและตรงไปตรงมาโดยอาศัยแบบจำลองง่าย ๆ นี้ เมื่อออกแบบเครื่องลดอุณหภูมิซึ่งอาศัยการขยายตัวโดยการทำงานด้านลูกสูบหรือในกังหัน กฎทั้งหลายของบอยล์และของเกย์-ลูสแซกกลายเป็นสิ่งจำเป็นทั้งหมด อย่างไรก็ตาม

รูปที่ 2.7 การแก้ไขสำหรับกฎของบอยล์โดยแวนเดอร์วาลส์คำนึงถึงปริมาตรซึ่งครอบคลุมโดยโมเลกุลเองและแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล นับว่าใกล้เคียงอย่างคึกกับไอโซเทอรั่มที่สังเกตเห็นได้โดยแอนดรูส์ (รูปที่ 2.4)

ก็ตาม กฎเหล่านี้ไม่ได้บอกอะไรแก่เราเกี่ยวกับกาทำก๊าซเหลว ถ้าหากเป็นไปตามกฎนี้เสมอไป เครื่องขยายที่สามารถสร้างให้เริ่มทำงานที่อุณหภูมิห้องจะนำเราไปสู่ศูนย์สัมบูรณ์โดยตรงที่สุดในเวลาที่ผู้คนต่างเชื่อว่าก๊าซบางชนิดเป็นก๊าซถาวรความสามารถนี้ต้องเป็นที่ประจักษ์แล้วว่า เป็นได้ถึงแม้เราไม่รู้ว่ามีใครเคยคิดถึงความเป็นไปได้หรือไม่ แม้แวนเดอร์วาลส์ได้ตีพิมพ์รายงานที่มีชื่อเสียงของเขาเรื่อง "บนความต่อเนื่องของสถานะก๊าซและของเหลว" ห้าปีก่อนที่ออกซิเจนจะถูกทำให้เป็นของเหลว เขาตระหนักอยู่ก่อนแล้วว่า ไม่มีก๊าซใดจะถาวรได้ ความมุ่งหมายของเขาคือค้นหาเหตุผลสำหรับความล้มเหลวของกฎของบอยล์ที่สังเกตได้เป็นครั้งแรกโดยเพื่อนร่วมชาติของเขาชื่อ แวน มาซิม และต่อมาได้ค้นคว้าอย่างละเอียดโดยแอนดรูส์ เนื่องจากไอน้ำจะควบแน่นเมื่อลดอุณหภูมิลงกลายเป็นน้ำเหลวก่อนแล้วจึงแข็งตัวเป็นน้ำแข็ง จึงจำเป็นต้องขยายความเพิ่มเติม สำหรับแนวคิดที่ว่าโมเลกุลก๊าซมีแค่เพียงพลังงานของการเคลื่อนที่เท่านั้น

แบบจำลองเชิงจลน์อย่างง่าย ไม่สมบูรณ์เพียงพอจะเห็นได้อย่างชัดเจน จากแง่คิดสองประการกล่าวคือ โมเลกุลทั้งหลายต้องมีขนาดแน่นอนและออกแรงกระทำซึ่งกันและกันอย่างชัดเจน แวนเดอร์วาลส์นำสิ่งที่ได้ละเลยสองประการนี้มาพิจารณาโดยการเขียนกฎของก๊าซด้วย $(P+a/V^2)$ แทนที่จะเป็นความดัน P และ $(V-b)$ แทนที่จะเป็นปริมาตร V ในการแก้ไขประการแรกของเขาได้คำนึงถึงความจริงที่ว่า แรงดึงดูดระหว่างกันจะนำโมเลกุลให้เข้ามาใกล้กันทั้งหมด และดังนั้นจึงมีผลเช่นเดียวกับความดันที่เพิ่มขึ้นซึ่งควบคุมโดยค่าคงที่ a "ความดัน" นี้จะต้องรุนแรงยิ่งขึ้นเมื่อโมเลกุลยิ่งเข้าใกล้กันมากขึ้น เขาจึงหาร a ด้วย V^2 การแก้ไขประการที่สอง เขาได้ลดปริมาตรทั้งหมดด้วยค่าคงที่ b ซึ่งหมายถึงส่วนที่เป็นปริมาตรของโมเลกุลเอง



สมการใหม่นี้ซึ่งแทนของเดิม $PV = \text{ค่าคงที่} \cdot T$ จึงกลายเป็น $(P + a/V^2)(V-b) = \text{ค่าคงที่} \cdot T$ เมื่อนำมาสร้างกราฟจะมีรูปร่างบิดเบี้ยวขบกล(รูปที่ 2.7) ซึ่งอย่างไรก็ตาม ไม่ต่างไปจากเส้นไฮโปเทอซที่แอนดรูส์วัดได้ ถึงจะ ไม่มีส่วนที่ราบเรียบแต่เป็นหน้าสังเกตุว่า ในบริเวณที่คดเคี้ยวนี้สมการของแวนเดอร์วาลส์มีค่าของปริมาณสามค่า สำหรับความดันที่กำหนดให้หนึ่ง ๆ ถ้าลากเส้นตรงเชื่อมโยงระหว่างสามค่านี้จะได้เส้นโค้งซึ่งคล้ายกับไฮโปเทอซของแอนดรูส์มาก ยิ่งไปกว่านั้นยังเป็นไปได้ที่จะเลือกค่าทั้งสามค่าที่ถูกต้องโดยการคำนวณที่ไม่ยุ่งยากจนเกินไป ในไม่ช้าก็ต้องตระหนักกันว่าธรรมชาติของแรงระหว่างโมเลกุลซับซ้อนเกินกว่าที่จะเขียนอย่างหนักแน่นโดยอาศัยสูตรอย่างง่ายดังเช่นสูตรของแวนเดอร์วาลส์เช่นนี้ ในปัจจุบันจึงปรากฏอย่างชัดเจนว่าไม่มีสมการอย่างง่ายของสถานะใด ๆ ที่สามารถใช้ได้ทุกกรณี อย่างไรก็ตาม ความยุ่งยากเหล่านี้เกิดขึ้นเฉพาะเมื่อเราต้องการค่าที่ถูกต้องอย่างแท้จริงของไฮโปเทอซ

และไม่เป็นที่สงสัยว่าวิธีการของแวนเคอร์วัลส์นั้นถูกต้องในแนวคิดที่กว้าง เมื่อใดก็ตามที่เราไม่กังวลกับรายละเอียดมากนัก สมการแวนเคอร์วัลส์จะแสดงถึงสภาวะการก่อกำเนิดที่ซับซ้อนใด ๆ ได้ อย่างถูกต้องทีเดียว ยิ่งไปกว่านั้นบทบาทของแรงยึดเหนี่ยวในการเปลี่ยนแปลงจากสถานะหนึ่งของการรวมตัวกัน ไปสู่อีกสถานะหนึ่งมีความชัดเจนแล้ว แรงเหล่านี้สามารถละทิ้งได้ที่อุณหภูมิสูง เมื่อนั้นน้อยกว่าพลังงานสูงของการเคลื่อนที่มาก ขณะที่ก๊าซถูกทำให้เย็นลงพลังงานจลน์ลดลง และแรงระหว่างโมเลกุลทำให้ตัวโมเลกุลเองรู้สึกถึงความคลาดเคลื่อนไปจากกฎของบอยล์ เมื่อในที่สุดที่อุณหภูมิต่ำเพียงพอแรงนี้จะมีอำนาจมากกว่าพลังงานจลน์ที่ลดลงและแทนที่โมเลกุลจะกระดอนกลับหลังจากการชนกันแต่ละครั้งโมเลกุลก็จะเข้ามาเกาะกัน นั่นคือบรรลุถึงสถานะของเหลวแล้ว ในสถานะนี้โมเลกุลยังคงมีอิสระในการเคลื่อนที่ได้บ้างแต่ไม่เคยห่างออกไปจากตัวอื่นเท่าใดนัก ยิ่งอุณหภูมิต่ำลง ไปอีกพลังงานจลน์จะน้อยลงมากจนกระทั่งแม้แต่ความอิสระนั้นก็สูญหายไป และต่อจากนั้นไปแต่ละโมเลกุลจะ เกาะติดกันไปกับโมเลกุลข้างเคียงตลอดไป และโมเลกุลทั้งหมดจะแข็งตัวอย่างแน่นหนากลายเป็นสถานะของแข็ง

คุณค่าที่ยิ่งใหญ่ของสมการแวนเคอร์วัลส์ก็คือ สามารถใช้กับสารใด ๆ ได้ทั้งสิ้น เมื่อรักษาให้อยู่ในสภาวะการก่อกำเนิดที่เพิ่งได้กล่าวไปแล้ว เพียงแต่ใส่ประสิทธิ์สองตัวคือ a และ b แทนที่ค่าต่างกันไปในแต่ละกรณี เมื่อใดก็ตามที่ค่าเหล่านี้หาได้แล้วจากการวัดสำหรับ ไอโซเทอร์มหนึ่ง ๆ แผนภูมิทั้งหมดของสถานะสำหรับสารนั้นสามารถคาดคะเนได้ โดยเฉพาะอุณหภูมิวิกฤติปรากฏว่าใกล้เคียงพอควรกับค่าที่กำหนดให้เป็น $0.15 a/b$ เพื่อที่เมื่อรู้ค่าสัมประสิทธิ์ทั้งสองสำหรับก๊าซหนึ่งจะช่วยให้การหาจุดวิกฤติของก๊าซนั้นเป็นไปได้ เนื่องจากสมการแวนเคอร์วัลส์ใช้ได้ในบริเวณเหนืออุณหภูมิวิกฤติด้วย ดังนั้น a และ b สามารถหาได้จากกราฟอย่างรอบคอบสำหรับ ไอโซเทอร์มเหนือบริเวณการทำให้อกลายเป็นของเหลวเป็นไปได้

หลังจากได้ผลไม่เป็นที่พอใจในค.ศ. 1884 รัวอบลูสกี ได้อุทิศช่วงชีวิตที่เหลืออีกสี่ปีเกือบทั้งหมดกับการหาค่าสัมประสิทธิ์ a และ b สำหรับไฮโดรเจน คิซย์ของเขาผู้หนึ่งได้นำต้นฉบับที่เป็นหลักการสังเกตและข้อสรุปของเขา ไปเสนอต่อสถาบันวิทยาศาสตร์ในเวียนนาหลังจากที่เขาเสียชีวิตไปแล้ว ผลการทดลองทั้งหมดนี้ปรากฏว่าทำให้พอใจ เพราะเขาประเมินอุณหภูมิ

วิกฤติของไฮโดรเจนได้ประมาณ 30 ค และงานค้นคว้าต่อมาภายหลังแสดงให้เห็นจริงว่าข้อสรุป
 ของเขาถูกต้องด้วย แต่อดุมมีค่าสุดซึ่งสามารถบรรลุได้โดยง่ายด้วยอากาศเหลวประมาณ 55 ค
 ดังนั้น จึงไม่มีความหวังที่จะได้ไฮโดรเจนเหลวโดยการอัดก๊าซที่อุณหภูมิของอากาศเหลว เนื่อง
 จากยังคงมีอุณหภูมิต่างกันอยู่ 25 องศา ระหว่างเส้นความดันไอต่างๆของอากาศและ ไฮโดรเจน
 ด้วยเหตุที่ไม่มีการข้อนใดที่จะนำมาใช้ได้ในการทำก๊าซเหลวโดยวิธีการลั่น ความก้าวหน้าจึงต้อง
 สะดุดหยุดลงอย่างแท้จริง

อีกเจ็ดปีต่อมาในปี ค.ศ. 1895 แอมป์สันในประเทศอังกฤษและลินด์ ในประเทศ
 เยอรมันอีกเช่นกันที่ต่างคนต่างทำอย่างอิสระ และในเวลาเดียวกันก็ได้พบกรรมวิธีใหม่สำหรับ
 การทำก๊าซให้เป็นของเหลว ซึ่งเปิดทางไปสู่ประตูที่จะนำไปสู่ความก้าวหน้าที่ยิ่งใหญ่ยิ่งขึ้น
 ปรากฏผลในทันทีว่าให้ผลดีเนื่องจากความง่ายของมันเมื่อพิจารณาในแง่ปัญหาเชิงวิศวกรรม
 แต่ไม่ค่อยจะคิดตรงหลักการทางฟิสิกส์หรือทฤษฎี ไม่ได้ง่ายเหมือนกันด้วย วิธีการนี้อาศัย
 การสังเกตที่กระทำโดยจุลและทอมป์สัน(ต่อมาเป็นลอร์ด เคลวิน)กว่า 40 ปีก่อนหน้านั้น ในส่วน
 ที่เกี่ยวข้องกับงานของเขา เรื่องการเปลี่ยนแปลงพลังงานนั้นจุลได้สนใจในการขยายตัวของก๊าซ
 ภายใต้สภาวะที่ไม่มีการกระทำในการขยายตัว เมื่อตอนที่ได้วิจารณ์การทดลองของกาเยเตเรา
 ได้เห็นแล้วว่าแม้ไม่มีลูกสูบเป็นส่วนประกอบในกระบวนการนั้น แต่ยังมีงานกระทำขึ้นได้ดังใน
 ตัวอย่างกรณีของเขาด้วยการขยายตัวของโลกขึ้นไป หากดูที่ภาพเชิงจลน์จะเห็นได้ชัดเจน
 ที่เดียวว่าจะมีงานกระทำเกิดขึ้นเสมอเมื่อโมเลกุลก๊าซที่ขยายตัวออกกระดอนกลับมา หึ่งจากลูกสูบ
 หรือจากโมเลกุลข้างเคียงกัน ด้วยอัตราเร็วที่น้อยลงกว่าที่มีอยู่เดิม ในการทดลองของจุลปรากฏ
 ว่า เพียงแต่ปล่อยให้ขยายตัวจนมีปริมาตรเพิ่มขึ้น และภายใต้สภาวะเหล่านั้นจะ ไม่มีความร้อนมา
 เกี่ยวข้องเพราะ ไม่มีการทำงานในที่ใด ๆ ในกระบวนการนั้น การทดลองครั้งแรกของเขาไม่
 ได้ข้อสรุปใด ๆ แต่ในปี ค.ศ. 1852 เขาได้ร่วมมือกับทอมป์สันสร้างเครื่องมือทดลองที่ตอบสนอง
 การเปลี่ยนแปลงได้ดียิ่งกว่าเดิม เขาทั้งสองทำให้อากาศไหลผ่านไปตามหลอดที่มีจุกพุน
 เนื่องจากจุกนี้สร้างความต้านทานต่อการไหลของก๊าซ ความดันของอากาศข้างหน้าของจุกจึงสูงกว่า

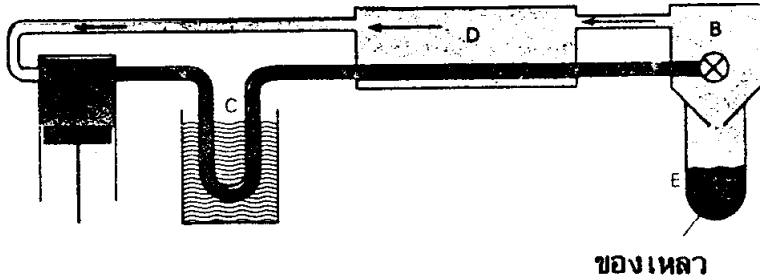
ข้างหลัง อากาศจึงขยายตัวผ่านจุดไปแต่ไม่มีการทำงาน ถึงแม้จะมีการกระแทกเกิดขึ้นขณะที่อากาศ
 ซึมผ่านเข้าไปในช่องเล็ก ๆ ภายในจุดๆ นั้น แต่โมเลกุลจะไม่มีการกระดอนกลับด้วยอัตราเร็วซึ่ง
 ลดลงในทิศ ๆ ใดเลย

ผลการทดลองมีความน่าประหลาดใจอยู่สองประการ คือ ประการแรก อากาศรวม
 ถึงส่วนประกอบต่างๆ คือ ออกซิเจน และ ไนโตรเจน เย็นลงเล็กน้อยในขณะที่ขยายตัว เช่นเดียวกับ
 ก๊าซอื่น ๆ ส่วนใหญ่ที่ได้ศึกษาโดยจุลและทอมป์สันแล้ว สิ่งที่น่าประหลาดใจประการที่สอง คือ ไฮโดร
 เจนซึ่งเป็นก๊าซชนิดเดียวที่อยู่นอกเหนือกฎนี้ กลับแสดงผลในด้านความร้อนเพิ่มขึ้นแทน อย่างไรก็ตาม
 ผลงานต่อมาได้แสดงว่าผลในด้านความเป็นเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ลดลง และที่อุณหภูมิต่ำเพียงพอ
 แม้แต่ไฮโดรเจนก็เย็นลงเมื่อทำให้ขยายตัวในลักษณะนี้

เนื่องจากสำหรับก๊าซอุดมคติซึ่งหมายถึง ก๊าซที่เป็นไปตามกฎของบอยล์นั้น เรา
 ไม่สามารถคาดหวังผลในด้านความร้อนเพิ่มขึ้นใด ๆ เลย ข้อสรุปที่เห็นได้ชัดเจนนี้อาจเป็นสิ่งจุดและ
 ทอมป์สันสังเกตได้ต้องเกิดขึ้นแบบเดียวกันกับที่เกิดขึ้นกับการทำก๊าซเหลว ปัญหาทั้งหมดสามารถจะ
 แก้ได้เพียงแต่อาศัยผลงานของแอนดรูส์ และแวนเดอร์วาลส์ แผนภาพของแอนดรูส์ (รูปที่ 2.4)
 แสดงอย่างแท้จริงว่าบริเวณที่เหนืออุณหภูมิวิกฤตขึ้นไปมาก ๆ ไอโซเทอมนั้นทั้งหลายยังคงไม่เป็น
 ไฮเปอร์โบลามาก เส้นเหล่านี้ปรากฏลักษณะบิดไป ซึ่งเป็นเครื่องแสดงอย่างแท้จริงถึงการจะ
 กลายเป็นสถานะของเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่า และมาจากสาเหตุเดียวกันคือ แรงระหว่างโมเลกุล
 และขนาดโมเลกุลทั้งหลายเองขณะที่ก๊าซขยายตัวออกไปจากรูพรุน ตามความเป็นจริงงานได้ถูก
 กระทำแล้วถึงแม้จะไม่ใช้งานภายนอกที่กระทำต่อลูกสูบหรือต่อบรรยากาศ งานกรรมถูกใช้ไป
 ภายในโดยแยกโมเลกุลให้ออกห่างจากกันด้วยการเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล

อย่างไรก็ตาม สมการแวนเดอร์วาลส์ไม่ได้คำนึงถึงแต่เพียงแรงระหว่างโมเลกุล
 แต่ยังครอบคลุมถึงขนาดของโมเลกุล ดังนั้นรูปแบบของสมการนี้จึงแสดงผลตรงกันข้าม ขนาดที่แน่นอน
 นอนของโมเลกุลมีแนวโน้มที่จะทำให้แยกออกจากกัน เหตุนี้จึงเกิดผลในด้านความร้อนเพิ่มขึ้นด้วย
 เราสามารถเข้าใจได้แล้วในตอนนี้ว่าทำไมการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดและทอมป์สันพบ จึงเป็น

รูปที่ 2.8 ในวัฏจักรแอมป์สัน-สตัน เครื่องขยายของรูปที่ 1.2 เปลี่ยนเป็นลิ้นแทน ซึ่งทำให้ การลอคอุณหภูมิเกิดขึ้นเนื่องจากปรากฏการณ์จุล-ทอมป์สัน



การทำให้ เย็นลงในบางกรณีและร้อนขึ้นในกรณีอื่น การแก้ไขให้ถูกต้องสองประการที่อยู่ในสมการ แวน เดอร์วาลส์กระทำส่วนทางกันและผลเชิงอุณหภูมิที่เกิดขึ้นจึงทำให้ร้อนขึ้นหรือเย็นลง ได้ขึ้นอยู่กับ การได้มีอิทธิพลมากกว่ากัน นับเป็นความโชคดีของการทำอุณหภูมิค่าที่หยาบ เมื่อการทำให้เป็นของเหลว เริ่มได้ผลแล้ว ฉะนั้นการลอคอุณหภูมิจะเกิดขึ้นมากกว่าเสมอ

เมื่อเทียบกับการลอคอุณหภูมิซึ่งสามารถทำได้กับเครื่องขยายแล้ว โดยปกติจาก ปรากฏการณ์จุล-ทอมป์สันนับว่าค่อนข้างน้อยมาก อีกประการหนึ่งความเหมาะสมของเครื่องลอคอุณหภูมิต่อ ความง่ายของตัวเอง นั่นคือ จุดหรือห้วงที่ก๊าซถูกขยายผ่านไป และไม่จำเป็นต้องมีส่วน อุปกรณ์ที่เคลื่อนไปมาที่อุณหภูมิค่า ค่ายวัฏจักรลอคอุณหภูมิของซีเมนส์และ เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ของเขาซึ่งตีพิมพ์ เผยแพร่ก่อนหน้านั้นเกือบสี่สิบปี จึงเป็นปัญหาว่าเมื่อใดเท่านั้นที่ใครสักคนจะได้ ความคิดที่จะหาอะ ไมาแทนเครื่องขยายอย่างจุลของจุล-ทอมป์สัน สิทธิบัตรสำหรับเครื่องเช่นนี้ ได้ขึ้นทะเบียนไว้คนละแห่งโดยแอมป์สันในอังกฤษ เมื่อวันที่ 23 พฤษภาคม ค.ศ. 1895 และโดย สตันในเยอรมัน เมื่อวันที่ 5 มิถุนายน ในปีเดียวกันนั้น รายงานการทดลองครั้งแรกของสตันใน ไม้ก็เดือนต่อมานำคืนคืนทีเดียว ด้วยเหตุที่เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนหนักมากจึงใช้เวลาไปไม่ น้อยกว่าสามวัน จึงบรรลุถึงอุณหภูมิสุดท้ายและการเกิดอากาศเหลวขึ้นครั้งแรก ระหว่างสองคืนนั้น มันร้อนขึ้นบ้างเนื่องจากฉนวนความร้อนไม่ดี

การทำงานของวัฏจักรแอมป์สัน - สิ้นคั้นง่ายมาก (รูปที่ 2.8) โดยก๊าซถูกอัดใน A ผ่านไปตามเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน D แล้วจึงขยายผ่านหัวฉีด B ทำให้ระดับอุณหภูมิลดลงเล็กน้อยและก๊าซที่ขยายตัวออกจะเย็นลงเป็นก๊าซใน D เมื่อให้วัฏจักรดำเนินต่อไปซ้ำอีก เช่นนี้เรื่อยไป อุณหภูมิที่หัวฉีดจะลดลงเสมอจนกระทั่งในที่สุดกลายเป็นของเหลวที่เกิดขึ้น และส่วนที่กลายเป็นของเหลวถูกกักเก็บไว้ใน E การเปรียบเทียบระหว่างรูปที่ 1.2 กับ 2.8 แสดงโดยตรงว่าความคล้ายคลึงระหว่างสองวัฏจักรนี้เป็นไปอย่างไรบ้าง ความแตกต่างเพียงประการเดียวอยู่ที่การใช้หัวฉีดแทนเครื่องขยาย อย่างไรก็ตามการใช้หัวฉีดแทนนี้หมายถึงการยอมให้เกิดความสูญเสียประสิทธิภาพในการลดอุณหภูมิอย่างมาก และความดันกับปริมาณของก๊าซที่ผ่านตลอดวัฏจักรจะสูงขึ้นทำให้ค่าใช้จ่ายแพงขึ้น เพื่อแลกกับความง่ายทางเทคนิค

จากปี.ศ. 1895 เป็นต้นมาการประยุกต์ทางด้านอุตสาหกรรมของฟิสิกส์อุณหภูมิต่ำก้าวหน้าอย่างไม่หยุดยั้ง ความมุ่งหมายสูงสุดได้กลายเป็นการแยกออกซิเจนจากอากาศในบรรยากาศซึ่งจำเป็นต้องใช้เป็นปริมาณมากในการทำเหล็ก และในกระบวนการทางเทคโนโลยีอื่น ๆ การแยกไนโตรเจนออกจากอากาศ และไฮโดรเจนจากน้ำในสถานะก๊าซนับว่าสำคัญอย่างยิ่ง ในที่สุดสิทธิบัตรของแอมป์สันและสตันได้นำไปสู่อุตสาหกรรมการแยกก๊าซที่ใหญ่โตในประเทศอังกฤษ เยอรมนี และสหรัฐอเมริกา และทั้งหมดนี้ยังเสริมด้วยสิทธิบัตรของคลอดีนในประเทศฝรั่งเศสผู้ซึ่งเวลานั้นได้เปลี่ยนเครื่องขยายให้กลายเป็นข้อเสนอทางการค้าไปในช่วงต่อของศตวรรษนี้