En un equilibrio L-V en una superficie esférica, tanto el líquido como el vapor deben de llegar a la misma presión $p_0 + \Delta p$, si suponemos que el líquido es incompresible y el vapor es ideal, ΔG para el incremento del aumento de presión es:

1. Para el líquido:

$$\Delta G = \int_{p0}^{p0+\Delta p} V_L \, dp = V_L \Delta p = \frac{2V_L\gamma}{r}$$

V_L es el volumen molar del líquido

2. Para el vapor:

$$\Delta G = RTln\left(\frac{p_o + \Delta p}{p_0}\right) = RTln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Cuando el líquido y el vapor están en equilibrio, éstos dos valores de ΔG son iguales:

$$RTln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2V_L\gamma}{r} = \frac{2M\gamma}{\rho r}$$

En el caso del agua, cuya $\gamma = 72.8\, ergs/cm^2$, tendremos

$$\frac{p}{p_0} = e^{\frac{1.08\times10^7}{r}}$$

entonces,
si $r = 10^{-4}cm$, $\frac{p}{p_0} = 1.0011$
si $r = 10^{-5}cm$, $\frac{p}{p_0} = 1.0184$
si $r = 10^{-6}cm$, $\frac{p}{p_0} = 1.1139$
si $r = 10^{-7}cm$, $\frac{p}{p_0} = 2.9404$

La ecuación de Kelvin también se aplica a la *solubilidad de equilibrio* de un sólido en un líquido, $\frac{p}{p_0}$ se sustituye por $\frac{a}{a_0}$, siendo a_0 la actividad del soluto

disuelto en equilibrio con una superficie plana y a la actividad del soluto disuelto en equilibrio con una superficie esférica. Es decir, la ecuación de Kelvin queda,

$$\frac{2M\gamma}{\rho r} = RTln\frac{a}{a_0} \tag{33}$$

Por ejemplo para un compuesto iónico (con fórmula M_mX_n) la actividad de una solución diluída se relaciona con la solubilidad molar por la relación

$$a = (ms)^m(ns)^n$$

y la ecuación de Kelvin queda,

$$\frac{2M\gamma}{\rho r} = (m+n)RTln\frac{S}{\S_0} \tag{34}$$

donde SyS_0 son las solubilidades de las partículas esféricas y planas, respectivamente. Notemos que la fórmula anterior nos proporciona un medio de calcular γ_{SL} .

Así, por ejemplo, γ_{SL} para la superfice SrSO - agua es ; $85ergscm^{-2}$, y para NaCl - alcohol es $\simeq 171ergscm^{-2}$. Ovbiamente que da resultados aproximados pues las partículas no son esferas uniformes, hay diferencias de solubilidad entre partículas pequeñas y grandes, etc.

La ecuación de Kelvin ayuda a explicar los fenómenos de supersaturación (vapores superenfriados, soluciones supersaturadas, fundidos superenfriados).

Ejemplo:
La siguiente figura muestra datos experimentales que demuestran la validez de la ecuación de Kelvin. Se formaron cuellos de ciclohexano líquido entre superficies de mica a 20C y el radio de curvatura se midió por interferometría. Se midieron presiones de vapor para superficies con diferente curvatura. Usar los datos para evaluar la tension superficial del ciclohexano.

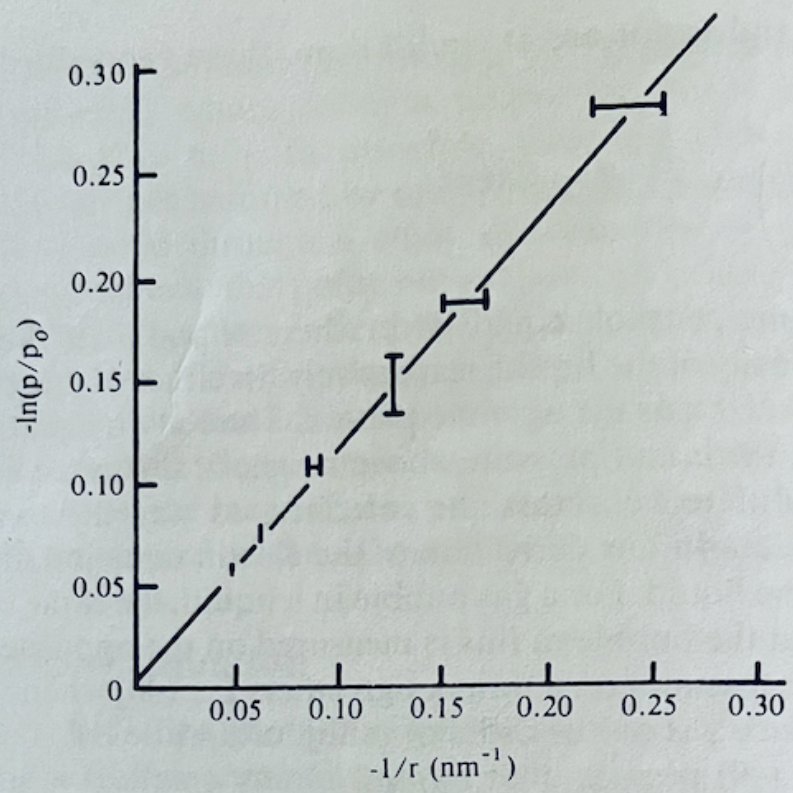

Figure 6.4 Verification of the Kelvin equation for cyclohexane "necks" of different curvature between mica surfaces (discussed in Example 6.2). [Reprinted from L. R. Fisher and J. N. Israelachvili, *Nature, 277*:548 (1979).]

La pendiente de la línea da 1.13×10^{-9} m.
e igualando con $M\gamma/\rho RT$ nos da:

$\gamma = 0.0255$ J/m^2 = 25.5 erg/cm^2 = 25.5 dinas/cm