

UNA PRUEBA DIRECTA DE LA ECUACION DE KELVIN QUE
RELACIONA LA PRESION DEL VAPOR CON EL RADIO DE CURVATURA*†.

Ruth S. de Gall, y Victor K.La Mer

RESUMEN

Although Kelvin's relation (1871) predicting the increase in vapour pressure with increasing curvature is basic to colloid science, e.g. phenomena of capillarity, production and stability of colloidal systems, etc., no unambiguous direct experimental confirmation has ever been obtained. Its acceptance has rested upon the thermodynamic cogency of the derivation and the success of theories based upon it. Our direct verification is based upon an extension of the growth method^{1,3} of measuring the radii of monodisperse aerosol droplets initially too small for accurate determination by light scattering methods.

The test involves measuring the extent to which the Kelvin relation controls under equilibrium conditions the growth of monodisperse non-volatile aerosol droplets when exposed to the vapours of a master solution consisting of the non-

* Presentado en el Annual Meeting of the American Physical Society, Schenectady, New York 16 de Junio de 1951.

† Publicado por 1a. vez en Transactions of the Faraday Society, 48, 410, May 1952.

volatile aerosol droplet when exposed to the vapours of a master solution consisting of the non-volatile component plus an excess of a volatile miscible solvent. Excellent quantitative confirmation has been obtained for the systems dioctyl phthalate + toluene and oleic acid + chloroform.

La bien conocida ecuación de William Thompson (Lord Kelvin)¹ que relaciona la presión del vapor con el radio de curvatura puede escribirse en la forma:

$$p_r/p_\infty = \exp \left(\frac{2\gamma V}{RT} \cdot \frac{1}{r} \right) = \exp (\gamma/r) \quad . \quad (1)$$

Aquí p_r es la presión de vapor de la gotita de radio r , p_∞ la presión de vapor de la superficie plana de radio ∞ de curvatura, γ es la tensión superficial y V el volumen molecular del líquido puro. A pesar de que esta ecuación es fundamental para la comprensión de una gran parte de la ciencia de los coloides y en particular, es la base de las teorías de Volmer-Becker-Doering sobre la cinética de transiciones de fase, nunca ha sido satisfactoriamente verificada por observación experimental directa.

Shereshevsky² encontró que el efecto del radio de curvatura sobre la presión del vapor en equilibrio de varios disolventes volátiles en capilares era de 9 a 23 veces mayor que las predichas por Kelvin para este experimento. Las paredes de los capilares evidentemente introducen campos complicados de fuerzas. Thoma³ informa sobre una diminuta diferencia en la presión de vapor de ácido isovalérico sobre una superficie plana y en capilares de 290 a 800 micras de radio utilizando un manómetro de membrana cuya deflexión genera franjas de interferencia.

Su resultado medio está de acuerdo con la teoría en un 5%; los valores individuales fluctúan en menos de 8% del promedio. Woodland y Mack⁴ evitaron las complicaciones de capilaridad estudiando las velocidades de evaporación de gotitas que caen en un aparato de Millikan. Encontraron efectos de curvatura ~ 100 veces mayores que los predichos por la ecuación (1).

Aunque las investigaciones de Shereshevsky, Woodland y Mack representan

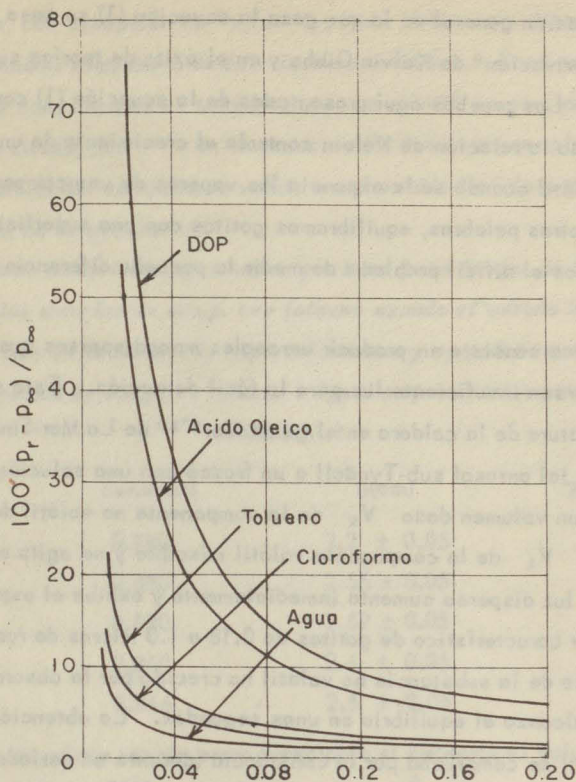


Fig. 1

Radios en micras.

La magnitud del efecto para varios líquidos como función del radio de la gota.

experimentos reproducibles efectuados extensa y cuidadosamente, estos autores, por varias razones, no consideraron que sus pruebas invalidan la ecuación (1). Pruebas indirectas han sido realizadas por Lyalikov y Chmutov⁶. Bikerman (1947)⁷ concluye, "Las diferencias de presión predichas por la teoría de W. Thompson son tan pequeñas que una confirmación experimental directa no se ha llevado a cabo aún."

La aceptación general de la que goza la ecuación (1) se basa sobre la fuerza lógica de la derivación⁸ de Kelvin-Gibbs y en el éxito de teorías subsecuentes basadas en ella. Las pruebas aquí presentadas de la ecuación (1) consisten en medir hasta que grado la relación de Kelvin controla el crecimiento de un aerosol monodisperso no volátil cuando se le expone a los vapores de una componente miscible volátil. En otras palabras, equilibramos gotitas con una superficie plana, y de este modo evitamos el difícil problema de medir la pequeña diferencia en presión de vapor.

La técnica consiste en producir aerosoles monodispersos que son tan pequeños que dispersan insuficiente luz para la fácil detección. Esto se logra reduciendo la temperatura de la caldera en el generador⁹⁻¹² de La Mer-Sinclair. Cuando se hace pasar tal aerosol sub-Tyndall a un frasco con una solución de control que consiste de un volumen dado V_2 de la componente no volátil del aerosol y un volumen dado V_1 de la componente volátil miscible y se agita el frasco, la intensidad de la luz dispersa aumenta inmediatamente y exhibe el espectro Tyndall de orden superior característico de gotitas de 0.18 a 1.0 micras de radio.

La gotita de la sustancia no volátil ha crecido por la absorción del vapor del solvente, y alcanza el equilibrio en unos segundos. La obtención rápida de equilibrio, el cual se comprueba por la constancia (durante un período de 30 o más minutos) de estos espectros Tyndall de orden superior⁹⁻¹² la polarización de la luz dispersa permite medir con precisión el radio de la gotita crecida. El método de crecimiento ha sido aplicado a aerosoles de H_2SO_4 empleando agua como solvente miscible y los métodos de la dispersión de luz empleados para la determinación del tamaño de la partícula han sido descritos en detalle para este sistema¹³⁻¹⁵.

La presente prueba consiste en aplicar este método al sistema de aerosol de ácido oléico y cloroformo y en particular, al sistema de aerosol de di-octil ftalato (d.o.p.) y tolueno¹⁴. Se escogieron estos sistemas porque durante el crecimiento de la gotita ocurren muy pocos cambios en el índice de refracción, y por lo tanto, el cálculo del radio de la gotita por el método de dispersión de la luz resulta muy sencillo.

Nadie, con excepción de Volmer¹⁵ parece haber extendido la ecuación (1) a un sistema binario compuesto de dos líquidos volátiles. En el presente caso en el cual uno de los componentes es sensiblemente no volátil, se ve claramente de la derivación arriba citada, que V en la ecuación (1) debe ser reemplazada por el volumen molar parcial del componente volátil en el estado líquido y que γ es la tensión superficial de la mezcla.

Algunas mediciones efectuadas por Miss Joan Kruger de las tensiones superficiales de las mezclas de d.o.p. con tolueno usando el método de elevación capilar están descritos en la tabla # 1. Aparentemente γ es prácticamente independiente de la composición de d.o.p. + tolueno e igual a aproximadamente 27.5 dynes/cm.

TABLA 1

Fracción molar d.o.p.	densidad	h(cm)	γ (dynes/cm)
1.0	0.980	2.2 ± 0.05	26.4
0.04	0.880	2.55 ± 0.05	27.5
0.01	0.870	2.62 ± 0.05	28.0
0.004	0.868	2.6 ± 0.05	27.7
0.0	0.866	2.6 ± 0.05	27.6

No se introduce ningún error apreciable si hacemos el volumen molar parcial del tolueno \bar{V}_1 igual a su volumen molar V_1^0 , en este sistema. De acuerdo con lo cual:

$$\gamma = 2\gamma V_1^0/RT = 2.42 \times 10^{-7}$$

un valor considerablemente mayor que aquel para el agua, es decir, $\gamma = 1.05 \times 10^{-7}$. Los valores de p_r/p_∞ como función de r para los líquidos que nos interesan en esta investigación aparecen en la fig. # 1.

Al establecerse el equilibrio entre una gotita de aerosol y su solución de control, las presiones de vapor del componente volátil de la gotita y de la solución de control deben ser exactamente iguales; de lo contrario, la gotita continuará aumentando o contrayéndose hasta que se establezca esta condición. Ya que p_2

la presión del vapor de la sustancia disuelta d.o.p. es despreciable ($p_2^0 = 10^{-7}$ mm Hg) en comparación con la de la componente volátil tolueno, ($p_1^0 \sim 30$ mm Hg a la temperatura ambiente), la presión total del vapor de la gotita p_r es sensible mente aquella del componente volátil p_1 .

El cálculo del efecto de curvatura sobre la *composición* de la gotita en equilibrio con la superficie plana es el siguiente: designando la gotita crecida con el índice g , tenemos para el estado de equilibrio:

$$p_{rg} \equiv p_1(\text{gotita}) = p_1(\text{solución de control}) = a_1 N_1 p_1^0 \quad (2)$$

Aquí N_1 es la fracción molar del componente volátil (1) en la solución de control y a_1 es el coeficiente racional de la actividad que corrige todas las desviaciones de la ley de Raoult. El efecto de curvatura consiste en producir un aumento en la presión de vapor Δp del componente volátil igual a $(p_{rg} - p_{\infty g})$, de modo que la fracción molar de este componente en la gotita debe reducirse a N'_1 , su valor en la solución de control, a su valor real más bajo, N'_1 con el objeto de conservar el equilibrio. Entonces:

$$p_{rg} = a'_1 N'_1 p_1^0 + \Delta p \quad (3)$$

Las primas se refieren a valores corregidos para curvatura. $p_{\infty g}$ es la presión de vapor de una superficie plana cuya composición es igual a la de la gotita.

La ecuación (1), cuando se extiende al sistema de solución con una componente volátil, toma la forma:

$$\frac{p_{rg}}{p_{\infty g}} = \exp \left(\frac{2\gamma V_1^0}{RT} \cdot \frac{1}{r_g} \right) \quad (4)$$

Resolviendo las ecuaciones (2) y (3) para p_{rg} y $p_{\infty g}$ respectivamente, y sustituyendo en (4), tenemos la ecuación:

$$N'_1/N_1 = \exp(-\gamma/r_g) \quad (5)$$

cuando reconocemos que el cociente es casi exactamente igual a la unidad para estas pequeñas diferencias en composición independientemente del carácter de la solución.

Si el efecto de curvatura fuera despreciable, la composición de la gotita equilibrada sería idéntica a la de la solución de control. Definiremos el factor de crecimiento k como el cociente del radio de la gotita crecida entre el radio de la gota inicial (r_i); es decir:

$$k = \frac{r_g}{r_i} = \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Debido al efecto de Kelvin, el crecimiento de hecho no continúa hasta el grado indicado por la ecuación (6). En realidad es más pequeño y está dado por un factor k' determinado por la composición de la gotita que será más pobre respecto al solvente volátil que la solución de control. Es conveniente por lo tanto, definir un factor de crecimiento corregido k' ; $k' = r_g / r_i'$.

Para expresar k' en términos de fracciones molares corregidas, procedemos de la siguiente manera:

$$n_2 v_2^0 = \frac{4\pi}{3} r_i^3 \quad (a)$$

$$n_2 v_2^0 + n_1' v_1^0 = \frac{4\pi}{3} r_g^3 \quad (7) \quad (b)$$

$$N_1' = \frac{n_1'}{n_1' + n_2} \quad (c)$$

Resolviendo para n_2 en (7a) y para n_1 en (7c), y substituyendo en (7b) obtenemos:

$$k' = \frac{r_g}{r_i} = \left(1 + \frac{V_1^0}{V_2^0} \frac{N_1'}{N_2'} \right)^{1/3} \quad (8)$$

Un procedimiento idéntico permite expresar k en términos de N_1 y N_2 ,

$$k = \frac{r_g}{r_i} = \left(1 + \frac{V_1^0}{V_2^0} \frac{N_1}{N_2} \right)^{1/3} \quad (9)$$

$N_1(N_2)$ son las fracciones molares reales de componente 1 (ó 2) en la gotita crecida.

Para tolueno: $V_1^0 = 106.84 \text{ cm}^3$,

d.o.p.: $V_2^0 = 298.40 \text{ cm}^3$.

La Tabla 2 nos da un conjunto de valores para la fracción molar N_1 de tolueno para varios factores de crecimiento.

TABLA 2

k	2	3	4	5	6	8	10
N_1	0.9631	0.9898	0.9958	0.9978	0.9988	0.9995	0.99973

La Tabla 3 contiene valores de (y/r_g) para r_g el radio observado de la gotita crecida en micras.

TABLA 3

r_g	0.06	0.08	0.10	0.16	0.20	0.30	0.40	0.60
y/r_g	0.040	0.030	0.024	0.015	0.012	0.008	0.006	0.004

En la Tabla 4 aparecen algunos cálculos típicos para factores de crecimiento de 2 y 10 respectivamente. La última columna da $100(r_i' - r_i)/r_i$, o sea la corrección en por ciento a r_i , causada por la curvatura. Es aparente que la corrección es de considerable magnitud para factores grandes de crecimiento, y no puede despreciarse aún para $k = 2$ en los tamaños más pequeños.

TABLA 4

r_g	N_1'	$k = 2$		$100(r_i' - r_i)/r_i$
		k'		
0.10	0.940	1.73		15.6
0.20	0.951	1.84		8.7
0.40	0.957	1.91		4.7
0.60	0.959	1.94		3.1

r_g	N'_1	$k = 10$ k'	$100(r'_i - r_i)/r_i$
0.20	0.988	2.82	255
0.30	0.992	3.21	211
0.40	0.994	3.51	185
0.50	0.995	3.72	169
0.60	0.996	3.98	151
0.70	0.997	4.18	139

TABLA 5

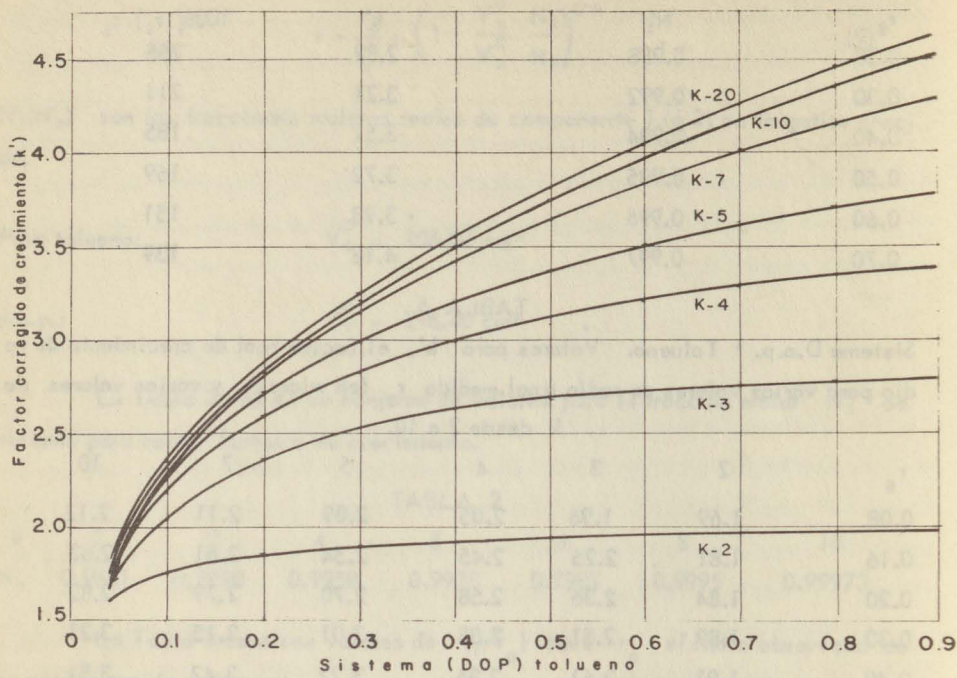
Sistema D.o.p. + Tolueno. Valores para k' , el factor real de crecimiento de radio para varios valores de radio final medido r_g (en micras) y varios valores de k desde 2 a 10.

r_g	2	3	4	5	7	10
0.08	1.69	1.96	2.05	2.09	2.11	2.12
0.16	1.81	2.26	2.45	2.54	2.61	2.63
0.20	1.84	2.36	2.58	2.70	2.79	2.82
0.30	1.89	2.51	2.83	3.01	3.15	3.21
0.40	1.91	2.61	2.96	3.22	3.42	3.51
0.50	1.93	2.66	3.10	3.35	3.61	3.72
0.60	1.94	2.71	3.22	3.53	3.84	3.98
0.70	1.95	2.75	3.30	3.62	4.01	4.18

Los resultados para la Tabla 5 están trazados en la Fig.2.

En la Tabla 6 aparecen los resultados de tres grupos de experimentos.

En la columna 2, r_g es el radio de las gotitas de aerosol crecidas sobre soluciones de control de factor de crecimiento k de la columna 1, según han sido medidas por el método de dispersión de la luz. Los radios iniciales r_i calculados en la columna 4 muestran una disminución progresiva con crecientes valores de k . Por otro lado, los valores de r'_i en la columna 5, los radios iniciales calculados usando k' (columna 3), el factor de crecimiento corregido por el efecto de Kelvin es notablemente constante y bien dentro de los límites del error experimental de los valores medidos de r_g .



RADIO DE GOTITA CRECIDA (r_g) EN MICRAS

Fig. 2

Los radios iniciales correctos del aerosol son, por lo tanto, los valores medios, 0.100, 0.161 y 0.103 micras. Los datos para los dos primeros ejemplos aparecen en la Fig.3

TABLA 6
D.o.p. + Tolueno. Radios en micras
aerosol no.1

k	r_g (obs)	k'	r_i (calc.)	r_i' (calc.)
2	0.180	1.81	0.090	0.099
3	0.240	2.43	0.080	0.099
4	0.280	2.77	0.070	0.101

(continúa)

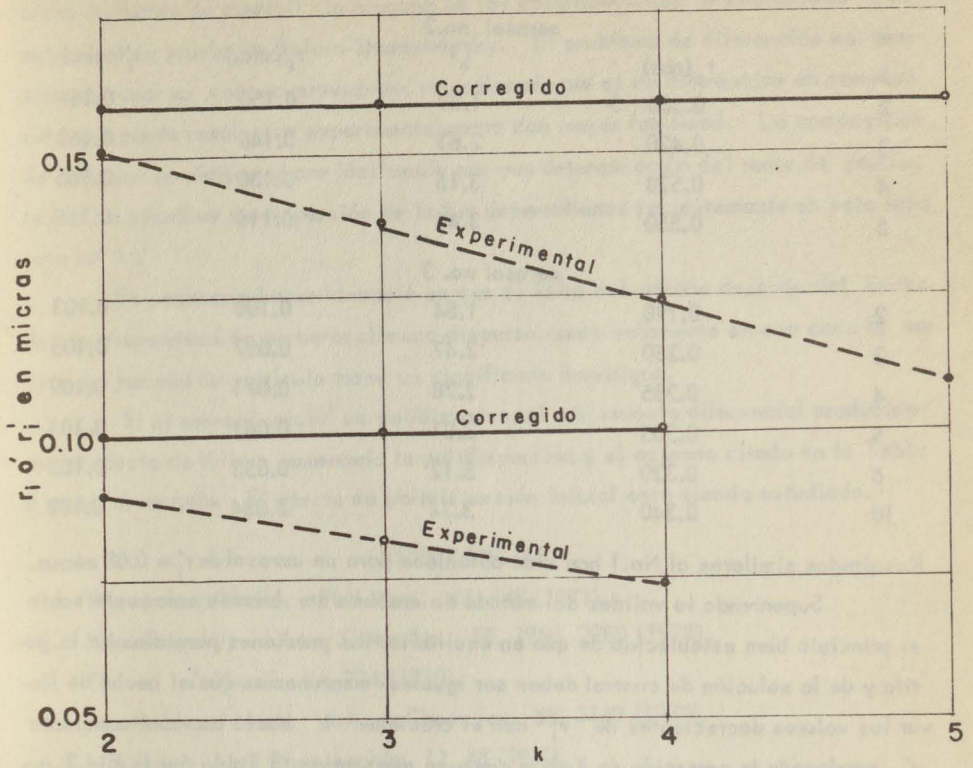


Fig. 3

aerosol no.2				
k	r_g (obs)	k'	r_i (calc.)	r_i' (calc.)
2	0.300	1.89	0.150	0.159
3	0.420	2.63	0.140	0.160
4	0.520	3.15	0.130	0.165
5	0.550	3.45	0.110	0.159
aerosol no. 3				
2	0.190	1.84	0.100	0.103
3	0.260	2.47	0.087	0.105
4	0.285	2.78	0.071	0.102
5	0.305	3.01	0.061	0.101
6	0.320	3.12	0.053	0.103
10	0.340	3.34	0.034	0.102

Resultados similares al No.1 han sido obtenidos para un aerosol de $r_i' = 0.08$ micras.

Suponiendo la validez del método de crecimiento -basado solamente sobre el principio bien establecido de que en equilibrio, las presiones parciales de la gotita y de la solución de control deben ser iguales- mantenemos que el hecho de llevar los valores decrecientes de r_i con el creciente k hacia un valor constante r_i' empleando la corrección de Kelvin como se muestra en la Tabla 6 y la Fig.3, es una verificación experimental directa de la ecuación de Kelvin.

Un tema para subsecuentes investigaciones, sería el de determinar el efecto de impurezas de superficie en reducir el tiempo de establecimiento de equilibrio en el proceso de crecimiento. En particular, con que velocidad disminuye en tamaño un aerosol crecido cuyas gotitas tienen superficie previamente contaminadas por una impureza agregada, cuando se le transfiere a una solución de control de valor k más bajo?

A estas alturas es indicada una observación concerniente a las causas del éxito del método presente en contraste con los métodos anteriores. El difícil problema de medir las pequeñas diferencias en presión de vapor se evita cumpliendo con las condiciones fundamentales de la derivación de Gibbs, o sea la equilibración de presiones de vapor de muchas gotitas diminutas (el aerosol) con una superficie

plana (solución de control) sin ninguna de las complicaciones de capilaridad que existen en la prueba de Kelvin-Shereshevsky. El problema de diferencias en presión de vapor es, consecuentemente, reemplazado por el de diferencias en composición que puede resolverse experimentalmente con mayor facilidad. La composición de la gotita se obtiene ahora fácilmente por una determinación del radio de partícula por las técnicas de dispersión de la luz desarrolladas recientemente en este laboratorio⁹⁻¹².

Es necesario hacer hincapié en que el éxito del método depende del hecho de que disponemos de un aerosol mono-disperso, pues solamente en ese caso la medida del tamaño de partícula tiene un significado inambiguo.

Si el aerosol inicial es polidisperso, el crecimiento diferencial producido por el efecto de Kelvin aumentaría la polidispersión y el acuerdo citado en la Tabla 6 no se observaría. El efecto de polidispersión inicial está siendo estudiado.

REFERENCIAS

1. Thompson (Kelvin), *Phil.Mag.*, **42**, 448 (1871).
2. Shereshevsky, *J.Amer.Chem.Soc.*, **50**, 2966, 2980 (1928).
3. Thoma, *Z.Physik*, **64**, 224 (1930).
4. Woodland and Mack, *J.Amer.Chem.Soc.*, **55**, 3149 (1933).
5. Lyalikov, *Acta Physicochim*, **12**, 48 (1940).
6. Chmutov, *Kolloid Zhur.*, **11**, 44 (1949); *A.C.S.Abstr.* **43**, 6882.
7. Bikermann, *Surface Chemistry* (Academic Press, Inc.), p.581 (1947).
8. Guggenheim, *Thermodynamics, an Advanced Treatment for Chemists and Physicists* (Interscience Publ.Co.) pp.44-5, p.166; (1949).
9. Sinclair and La Mer, *Chem.Rev.*, **4**, 245 (1949).
10. La Mer, *Proc.1st.Nat.Air Pollution Symp.* (1950).
11. La Mer and Barnes, *J.Colloid Sci.*, **1**, 71 (1946).
12. Johnston and La Mer, *J.Amer.Chem.Soc.* **69**, 1184 (1947).
13. La Mer, Inn and Wilson, *J.Colloid Sci.*, **5**, 471 (1950).
14. La Mer et al., *Final Report, NYO-512 (Atomic Energy Commission)*, March 31, 1951.

15. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Edwards Bros., Ann Arbor, Michigan), p.89 (1945).
16. Para la importancia de la ecuación de Kelvin en meteorología, véase Howell, J.Meteorology, 6, 134 (1949).