

Dampfdruck, molare Verdampfungsenthalpie und Raoult'sches Gesetz

Ziel des Versuches

Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie von Wasser aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks (Clausius-Clapeyron-Gleichung). Messung der Dampfdruckerniedrigung bei wässrigen Salzlösungen (Raoult'sches Gesetz).

Theoretische Grundlagen

Bei einem reinen Stoff können die flüssige und die gasförmige Phase nur dann gleichzeitig (im Gleichgewicht) vorliegen, wenn pro Zeiteinheit genauso viele Moleküle verdampfen, wie umgekehrt aus dem Gas in die Flüssigkeit kondensieren. Das ist bei einer gegebenen Temperatur T genau bei einem bestimmten Druck p , dem Dampfdruck, der Fall.

Um eine Flüssigkeit bei konstanter Temperatur und konstantem äußerem Druck zu verdampfen, muss Wärme zugeführt werden, die einerseits zur Überwindung der Anziehungskräfte der Moleküle in der Flüssigkeit, zum anderen aber auch zur Arbeitsleistung des entstehenden (und expandierenden) Dampfes gegen den äußeren Gasdruck verwendet wird.

Die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H$ entspricht der Wärmemenge pro Mol Substanz, die zum Verdampfen unter konstantem Druck p zugeführt werden muss (z. B. mittels elektrischer Heizung; aus der elektrischen Arbeit und der verdampften Stoffmenge kann $\Delta_{\text{vap}}H$ direkt gemessen werden).

Im Versuch wird die Verdampfungsenthalpie indirekt aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes gemessen. Das ist möglich, weil die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes die Verdampfungsenthalpie als Parameter enthält (CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung, Ableitung siehe Anhang).

Die für das Verdampfungsgleichgewicht geltende spezielle Form der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung lautet:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \quad (1)$$

Bei graphischer Darstellung von z. B. $\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$ als Funktion von $1/T$ ist $\Delta_{\text{vap}}H$ also aus dem Anstieg der Kurve erhältlich:

$$\Delta_{\text{vap}}H = -R \cdot \frac{d \ln p}{d(1/T)} \quad (2)$$

Im Prinzip ergibt sich so gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{vap}}H$; dazu wären aber Präzisionsmessungen erforderlich. Bei der im Praktikum erreichbaren Genauigkeit wird die relativ schwache Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{vap}}H$ weitgehend durch die Messfehler überdeckt (siehe aber Aufgabe 7!). Deshalb kann im bearbeiteten Temperaturbereich Konstanz von $\Delta_{\text{vap}}H$ unterstellt werden.

Integration von Gl. (1) ergibt dann:

$$\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}S^\ominus}{R} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

(Die als Integrationskonstante eingeführte Größe $\Delta_{\text{vap}}S^\ominus$ ist die Verdampfungsentropie beim Standarddruck $p^\ominus = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1013 \text{ mbar}$).

Nach Entlogarithmieren folgt:

$$p = p^\ominus \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{vap}}S^\ominus}{R} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{RT}} \quad (4)$$

Zur experimentellen Bestimmung von $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ und $\Delta_{\text{vap}}S^\ominus$ kann eine lineare Regression nach Gl.(3) oder eine nichtlineare Regression nach Gl.(4) durchgeführt werden. In beiden Fällen werden die Parameter $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ und $\Delta_{\text{vap}}S^\ominus$ so variiert, dass die berechnete Ausgleichskurve mit minimaler Fehlerquadratsumme durch die Messpunkte läuft (z.B. mit dem Programm ORIGIN). Beide Verfahren können geringfügig unterschiedliche Werte liefern, da die (fehlerbehafteten) Messwertepaare in der linearisierten Darstellung (3) anders gewichtet werden als in der direkten Dampfdruckkurve (4). Beide Verfahren sind zur Auswertung heranzuziehen, die Unterschiede sind zu diskutieren.

Werden Lösungen von Stoffen untersucht, die selbst praktisch nicht verdampfen, sinkt der Dampfdruck des Lösungsmittels auf den Wert, der durch das Raoult'sche Gesetz gegeben ist (Ableitung siehe Anhang):

$$p_{\text{Lösung}} = a_{LM} \cdot p_{LM}^* = f_{LM} \cdot x_{LM} \cdot p_{LM}^*$$

bzw. mit Gl.(4)

$$p_{\text{Lösung}} = p^\ominus \cdot a_{LM} \cdot e^{\frac{\Delta_{\text{v}}S^\ominus}{R} - \frac{\Delta_{\text{v}}H^\ominus}{RT}} \quad (5),$$

wobei p_{LM}^* der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist. a_{LM} ist seine Aktivität, die sich wiederum aus Molenbruch x_{LM} und Aktivitätskoeffizient f_{LM} zusammensetzt. Dampfdruckmessungen liefern auf sehr direkte Weise die Aktivitäten des Lösungsmittels als das Verhältnis des Dampfdrucks der Lösung zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

Wenn die Molenbruchabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten des Gelösten f_B im gesamten Molenbruchbereich gemessen wurde, kann bei binären Mischungen mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung der Aktivitätskoeffizient f_{LM} des Lösungsmittels ermittelt werden. Für einen vollständig dissoziierenden 1,1-Elektrolyten wie KCl liegen bei einem Mol gelöstem Salz zwei Mol gelöste Teilchen vor (K^+ und Cl^- mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten f^\pm (s. Aufgabe 4)). Die Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung lautet hier:

$$(1 - 2x_B) \cdot \frac{d \ln f_{LM}}{dx_B} + 2x_B \cdot \frac{d \ln f_B^\pm}{dx_B} = 0, \quad (6)$$

aus der durch Integration

$$\ln f_{LM} = - \int_0^{x_B} \frac{2x_B}{1 - 2x_B} \cdot d \ln f_B^\pm \quad (7)$$

wird. Das Integral kann berechnet werden, indem man den Integranden als Funktion von $\ln f^\pm$ aufträgt und die Fläche unter der Kurve ermittelt.

Messprinzip und Durchführung

Zur Messung der Dampfdrücke werden zwei Verfahren benutzt: ein statisches, bei dem direkt der Dampfdruck einer ruhenden Flüssigkeit gemessen wird, und ein dynamisches, bei dem der Luftdruck gemessen wird, unter dem eine Flüssigkeit siedet. Die Siedetemperatur ist die Temperatur, bei der der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich dem äußeren Druck wird.

A. Statisches Verfahren

Der Versuchsaufbau (Abb.1) besteht aus dem abnehmbaren Siedekolben mit dem digitalen Eintauchthermometer und dem durch einen Absperrhahn abgetrennten Manometerbereich mit Belüftungsventil und Hahn zur Drehschieber-Vakuumpumpe. Damit der Dampf nicht im Manometer kondensiert, werden Manometer und Zuleitungen auf eine Temperatur von $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ thermostatiert

(Solltemperatur am Thermostaten einstellen, Isttemperatur gelegentlich kontrollieren. Messung erst bei Erreichen des genannten Temperaturbereiches beginnen!).

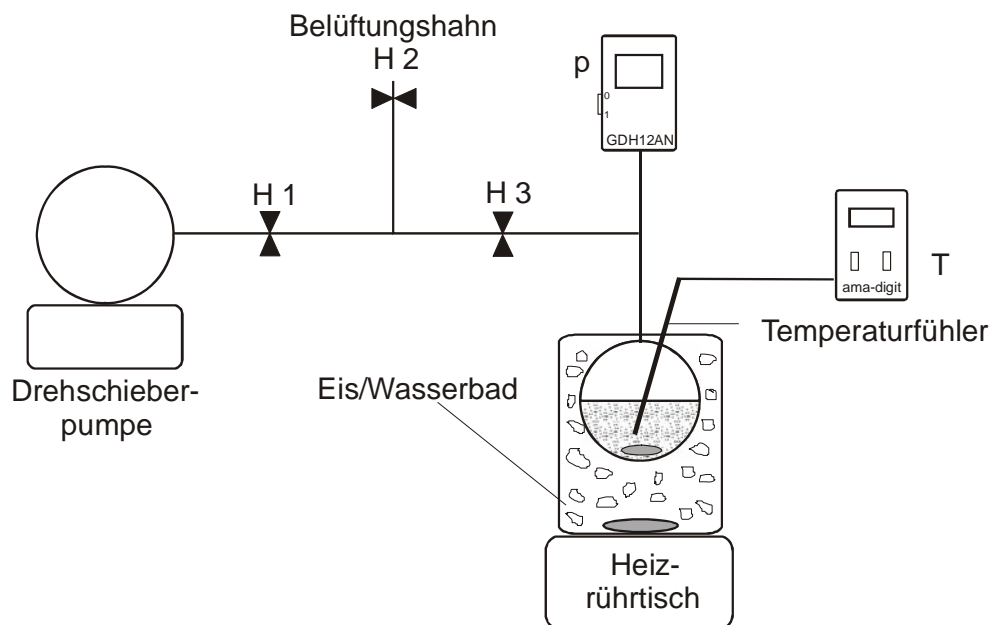


Abb.1: statische Dampfdruckmessung

Prüfung der Apparatur auf Dichtheit:

- leeren Kolben mit Silikondichtring auf den Schliff setzen
- Hahn zur Pumpe öffnen, Manometer sollte 0 mbar anzeigen
- Hahn zur Pumpe schließen (Druckanstieg nach 5 min maximal 1 mbar)
- Belüftungshahn langsam öffnen, angezeigten Enddruck mit Barometeranzeige vergleichen (bei Abweichungen Assistenten informieren!)

Messvorbereitung:

- Kolben halbvoll mit Probeflüssigkeit füllen, ansetzen und mit Federn sichern
- Eis-Wasser-Bad vorsichtig unter den Kolben schieben, Heizrührer soweit anheben, bis das Kühlbad den Kolben voll umschließt. Rührfische müssen in Kolben und Badgefäß sein!
- Rührgeschwindigkeit 400 U/min einstellen
- Bei $T < 3^\circ\text{C}$ Hahn zur Pumpe 10 s lang öffnen, Luft abpumpen. Prozedur 2x wiederholen.

- Hahn zur Pumpe schließen und während der ganzen Messung geschlossen halten.

Messung der Dampfdruckkurve:

- Heizrührer auf 120°C, 400 U/min einstellen
- Von 10°C bis 85°C alle 2.5 K Druck und Temperatur notieren
- Nach der Messung bei 85°C Heizung ausschalten und Heiztisch absenken
- Hahn zum Manometer schließen, Hahn zur Pumpe öffnen, 5 min evakuieren
- Nach Abkühlung Kolben belüften, ggf. Probe wechseln

B. Dynamisches Verfahren

Die Apparatur (Abb.2) arbeitet nach folgendem Prinzip:

In die Flüssigkeit im Siedekolben strömt über eine Siedekapillare ständig Luft ein, die an einem Kühler vorbei über ein Dosierventil zur Vakuumpumpe geführt wird. Der Luftdruck im Siedekolben wird variiert, indem bei konstantem Zustrom über die Siedekapillare der Abstrom der Luft zur Pumpe mit dem Dosierventil (Nadelventil) geregelt wird. Je nach Stellung des Dosierventils stellt sich ein stationärer Luftdruck in der Apparatur ein, der mit einem Manometer gemessen wird. Die Strömungsgeschwindigkeit der zuströmenden Luft wird mit einem Rotameter gemessen und mit einem Einstellhahn (Teflon) auf etwa 5 bis 10 l/h eingestellt und gelegentlich nachgeregelt (Einstellung ist nicht kritisch). Niedrige Drücke werden bei weit geöffnetem Dosierventil erhalten.

Zur Inbetriebnahme der Siedeapparatur wird zuerst das Kühlwasser angestellt und die Apparatur evakuiert. Das Flüssigkeit siedet dabei kurz auf, kommt aber infolge Abkühlung wieder zur Ruhe. Es soll ein Anfangsdruck von maximal 60 mbar eingestellt werden; ggf. ist der Siedekolben zu kühlen. Dann wird dieser mit der Heizhaube erhitzt. Die Heizleistung ist so einzustellen, dass die Flüssigkeit schwach zu sieden beginnt. Am Rückflusskühler bildet sich anfangs etwa alle 10 s, später alle 0.5 ... 1 s ein Tropfen Kondensat. Bei zu hoher Tropffrequenz ist die Heizleistung zu reduzieren.

Die Siedeapparatur verfügt über ein Thermometer in der Flüssigkeit (T_l) und eines im Dampfraum (T_g). Die Messung der Dampf Temperatur T_g darf natürlich erst erfolgen, wenn sich das Verdampfungs-gleichgewicht am Thermometer eingestellt hat (d.h., wenn das Kondensat am Kühler gleichmäßig tropft.).

Bei einer reinen Flüssigkeit sollten T_l und T_g übereinstimmen (bis auf geringe experimentell bedingte, hier aber vernachlässigte Unterschiede).

In einer Lösung, bei der die gelöste Komponente selbst nicht verdampft, besteht der Dampf weiterhin aus dem reinen Lösungsmittel. Am Thermometer in Dampfraum stellt sich somit das Verdampfungs-Kondensations-Gleichgewicht des reinen Lösungsmittels ein, $p = f(T_g)$ ist die Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels.

Wegen der Dampfdruckerniedrigung kann der gleiche Druck p nur durch eine höhere Temperatur T_l in der Lösung aufrechterhalten werden. $p = f(T_l)$ ist die Dampfdruckkurve der Lösung. Eine einzige Messreihe (p, T_g, T_l) liefert die Dampfdruckdiagramme der Lösung und des reinen Lösungsmittels.

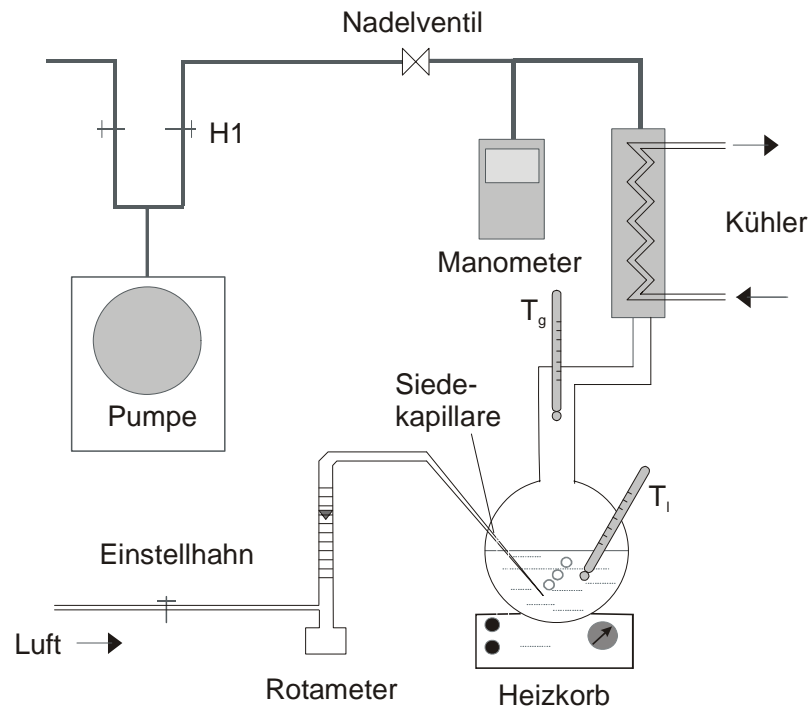


Abb.2: Siedeapparat

Ausgehend von dem Anfangsdruck (etwa 60 mbar) wird der Druck durch schrittweises Zudrehen des Dosierventils bis zu einem Maximalwert von 800 mbar erhöht. Nach jedem Zudrehen ist die Temperatur im Dampfraum zu verfolgen: infolge des Druckanstieges hört das Sieden zunächst auf, die Temperatur kann vorübergehend sinken. Erst wenn der Dampfdruck gleich dem (erhöhten) äußeren Luftdruck wird und die Dampffront das Thermometer wieder erreicht, steigt die Temperatur rasch an. Temperaturkonstanz und gleichmäßiges Tropfen des Kondensats sind abzuwarten, bevor das neue Wertetripel (p, T_g, T_l) registriert wird.

Bei der Siedeapparat ist unbedingt darauf zu achten, dass das Kühlwasser läuft.

Bei einer hohen Temperatur im Siedekolben darf der Luftdruck nur sehr langsam erniedrigt werden (Dosierventil vorsichtig öffnen!), damit der Dampf vollständig im Kühler und nicht im Manometer kondensiert.

Achtung! Bei plötzlichen Druckabnahmen kann die Flüssigkeit explosionsartig verdampfen!

Aufgaben (statische Methode)

- 1) Einmalige Messung des Dampfdrucks von reinem Wasser zwischen 10 und 80°C.
- 2) Einmalige Messung des Dampfdrucks einer wässrigen KCl-Lösung zwischen 10 und 80°C. KCl-Molenbruch im Bereich 0.04 bis 0.08.
- 3) Graphische Darstellung $p=f(T)$ beider Dampfdruckkurven in einem Diagramm (Achsen im Bereich 0...110°C bzw. 0...1013 mbar) Für die reine Flüssigkeit ist $\Delta_{vap}H^\ominus$ und $\Delta_{vap}S^\ominus$ durch nichtlineare Regression nach Gl.(4) zu bestimmen. Vergleich der Ergebnisse mit Tabellenwerten. Diskussion.
- 4) Durch Regression ist die Molenbruchaktivität a_{LM} des Wassers in der Salzlösung nach Gl.(5)

- unter Verwendung der ermittelten Werte $\Delta_{vap}H^\circ$ und $\Delta_{vap}S^\circ$ des reinen Wassers zu bestimmen. Wie groß ist der Aktivitätskoeffizient f_{LM} des Wassers (mit Streuung)?
- 5) Berechnen Sie nach Gl.(7) diesen Aktivitätskoeffizienten für $c_{m,KCl} = 1 \text{ mol/kg}$ aus der Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Aktivitätskoeffizienten f^\pm von KCl ! ($f^\pm = 0.966, 0.902, 0.770, 0.607$ für die Molalitäten $c_{m,KCl} = 0.001, 0.01, 0.1$ und 1 mol/kg)
 - 6) Berechnen Sie die normale Siedetemperatur (bei $p^\circ = 1013 \text{ mbar}$) für Wasser und Salzlösung sowie die Siedepunkterhöhung ΔT_{vap} aus den jeweiligen Regressionsfunktionen. Wie groß ist die Erstarrungstemperatur T_{fus} der Salzlösung? (Schmelzenthalpie des Wassers $\Delta_{fus}H = 6.007 \text{ kJ/mol}$).

Aufgaben (dynamische Methode)

- 7) Einmalige Messung des Dampfdrucks einer gegebenen wässrigen KCl-Lösung als Funktion von T_g und T_l . Die Messwerte sind in der Form $\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ darzustellen (Computerausdruck). Aus Anstieg und Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden $\ln p = f(1/T_g)$ sind Mittelwert und Streuung der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H^\circ$ und von $\Delta_{vap}S^\circ$ des reinen Wassers zu berechnen. Die Kurve $\ln p = f(1/T_l)$ sollte parallel zu $\ln p = f(1/T_g)$ verlaufen. Aus der Zunahme der Verdampfungsentropie der Lösung ist der Molenbruch des Wassers zu bestimmen (mit Streuung). Vergleich mit dem erwarteten Wert, Abweichungen sind zu diskutieren.
- 8) Bei sorgfältiger Messung gestattet die dynamische Methode die Abschätzung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{vap}H$. Berechnen Sie deshalb aus Ihrer Messung für das reine Wasser die mittlere Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H$ für die untere und für die obere Hälfte des gemessenen Temperaturbereiches (je eine Ausgleichsgerade). Unterscheiden sich die Verdampfungsenthalpien in beiden Temperaturbereichen signifikant?
- 9) Die gemessenen molaren Verdampfungsenthalpien sind Mittelwerte, die für das gemessene Temperaturintervall gelten (mittlere Temperatur T_m). In der folgenden Tabelle sind Literaturwerte der molaren Verdampfungsenthalpien bei der Siedetemperatur T_{vap} angegeben. Berechnen Sie aus dem gemessenen Wert $\Delta_{vap}H(T_m)$ die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H(T_{vap})$ am normalen Siedepunkt und vergleichen Sie das Ergebnis mit der Tabelle.
- 10) Mittels der Pictet-Troutonschen Regel sind die Grenzen für die molare Verdampfungsenthalpie der untersuchten Flüssigkeit bei der normalen Siedetemperatur abzuschätzen. Abweichungen gegenüber den Tabellenwerten sind zu diskutieren.

	\mathcal{G}_v [°C]	$\Delta_v H(\mathcal{G}_v)$ [kJ/mol]	C_{pg} [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	C_{pl} [JK ⁻¹ mol ⁻¹]
1-Propanol	97.3	41.81	87.44	145.5
2-Propanol	82.5	40.48	89.12	155.22
Ethanol	78.30	38.74	65.69	113.0
Wasser	100.00	40.66	33.56	75.15

Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie

Verdampfung eines Mols Flüssigkeit am Siedepunkt T_{vap} erfordert $\Delta_{vap}H(T_{vap})$. Die gleiche Enthalpieänderung muss auftreten (Energieerhaltung!), wenn die Flüssigkeit vor der Verdampfung auf T_m abgekühlt, bei T_m verdampft und der Dampf auf die Temperatur T_{vap} gebracht wird. Dabei müssen der Flüssigkeit die Wärme $C_{p,l} \cdot (T_{vap} - T_m)$ entzogen, die

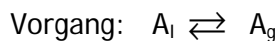
Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H(T_m)$ und die Wärme $c_{p,g} \cdot (T_{\text{vap}} - T_m)$ zugeführt werden. Es gilt also

$$\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{vap}}) = \Delta_{\text{vap}}H(T_m) + (c_{p,g} - c_{p,l}) \cdot (T_{\text{vap}} - T_m) \quad (\text{Spezialfall des Kirchhoffschen Gesetzes})$$

Sicherheitshinweis: Bei beiden Versuchsteilen sind Schutzbrillen zu tragen!

Anhang

Die Verdampfung einer reinen Flüssigkeit ist ein Beispiel für ein "Phasengleichgewicht". Zwei Phasen (hier die flüssige Phase A_l und die gasförmige A_g) sind genau dann im Gleichgewicht, wenn die molaren freien Enthalpien G_l und G_g gleich sind:



$$\text{Bilanz der freien Enthalpie: } \Delta_{\text{vap}}G(p, T) = G_g(p, T) - G_l(p, T) = 0 \quad (1)$$

Die molaren freien Enthalpien reiner Substanzen hängen allein von Druck und Temperatur ab. Die Gleichgewichtsbedingung $\Delta_{\text{vap}}G(p, T) = 0$ bedeutet somit, dass zu einer gegebenen Temperatur T genau ein Druck gehört, bei dem die flüssige und die gasförmige Phase nebeneinander vorliegen. Die so definierte Funktion $p = p(T)$ ist die "Dampfdruckkurve". Um zu einem konkreten Ausdruck für diese Funktion zu gelangen, ändern wir gedanklich Druck und Temperatur um differentiell kleine Beträge dp bzw. dT in der Weise, dass trotz der Änderung beide Phasen im Gleichgewicht bleiben, Gl.(1) also weiterhin gültig ist. Für die geänderten Parameter $p + dp$ und $T + dT$ gilt also weiterhin:

$$G_g(p + dp, T + dT) - G_l(p + dp, T + dT) = 0.$$

Diese Gleichung ist der folgenden äquivalent (Reihenentwicklung bezüglich dp und dT):

$$G_g(p, T) + \left(\frac{\partial G_g}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G_g}{\partial T} \right)_p dT - G_l(p, T) - \left(\frac{\partial G_l}{\partial p} \right)_T dp - \left(\frac{\partial G_l}{\partial T} \right)_p dT = 0$$

Mit den thermodynamischen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (\text{Molvolumen}) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (\text{Molare Entropie})$$

und aus Gl.(1) ergibt sich die allgemeinste Form der CLAUSIUS - CLAPEYRON - Gleichung:

$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l}$, wobei sich die Indizes l und g auf die flüssige bzw. Gasphase beziehen.

Die molare Verdampfungsentropie ist wegen $\Delta_{\text{vap}}G = \Delta_{\text{vap}}H - T \cdot \Delta_{\text{vap}}S = 0$:

$$S_g - S_l = \Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T} .$$

Damit wird (immer noch allgemein gültig):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T \cdot (V_g - V_l)} .$$

Völlig analoge Gleichungen gelten auch für die Phasenübergänge fest-gasförmig und fest-flüssig.

Eine weitere Vereinfachung ist möglich, wenn das molare Volumen der Flüssigkeit (V_l) gegen das des Dampfes (V_g) vernachlässigt wird und zusätzlich die Gleichung des idealen Gases zur Berechnung von V_g benutzt wird (nur zulässig bei geringen Drücken).

$$p \cdot V_g = R \cdot T \quad (R = 8.3143 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \text{ allg. Gaskonstante})$$

Damit wird endgültig:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \cdot T^2}$$

oder mathematisch äquivalent:

$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R}$$

Diese speziellen Formen der CLAUSIUS - CLAPEYRON - Gleichung gelten wegen der verwendeten Näherungen nur weit unterhalb des kritischen Punktes.

In Mischungen kommen als weitere Variable (neben p und T) die Stoffmengen der Komponenten (bzw. die Molenbrüche) hinzu. Im Phasengleichgewicht besteht für jede Komponente Gleichheit der partiell molaren freien Enthalpien (das sind die chemischen

Potentiale $\mu_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{n_j, p, T}$).

Für das Lösungsmittel (Index LM) gilt z.B.

Flüssige Phase: $\mu_{LM,l} = \mu_{LM,l}^{\ominus} + RT \ln a_{LM,l}$ (Standardzustand reine Flüssigkeit, $a_{LM,l} = 1$)

Gasphase: $\mu_{LM,g} = \mu_{LM,g}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right)$ (Standardzustand $p^{\ominus} = 1013 \text{ mbar}$).

Beide Potentiale sind im Verdampfungsgleichgewicht gleich. Daraus folgt

$$\ln \left(\frac{\frac{p}{p^{\ominus}}}{a_{LM,l}} \right) = - \frac{\mu_{LM,g}^{\ominus} - \mu_{LM,l}^{\ominus}}{RT}$$

Für das reine Lösungsmittel ($a_{LM,l} = 1$) gilt

$$\ln \left(\frac{p_{LM}^*}{p^{\ominus}} \right) = - \frac{\mu_{LM,g}^{\ominus} - \mu_{LM,l}^{\ominus}}{RT}$$

Damit wird endgültig:

$$p_{LM} = a_{LM,l} \cdot p_{LM}^*$$

Der Partialdruck des Lösungsmittels ist gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels p_{LM}^* und der Molenbruchaktivität des Lösungsmittels (Raoult'sches Gesetz). Wenn (wie im vorliegenden Versuch) das Gelöste selbst nicht verdampft, ist der Partialdruck des Lösungsmittels gleich dem Gesamtdruck.