208 Der Antrieb von Stoffströmen – Teilchenzahldichte oder chemisches Potenzial?

Zusammenfassung

„Ein Stoff diffundiert von hoher zu niedriger Teilchenzahldichte." So wird häufig die Diffusion charakterisiert. Hier erscheint der Gradient der Teilchenzahldichte als Antrieb des Teilchenstroms. Damit passt die Regel aber nicht in die Reihe anderer analoger Gesetze. Stimmig wird die Beschreibung, wenn man als Antriebsmaß das chemische Potenzial nimmt.

Gegenstand

In Physik und Chemie begegnen uns „Ströme" physikalischer Größen aller Art: elektrische Ströme (= Ströme der elektrischen Ladung), Massen- und Volumenströme – und auch Stoffströme, oder besser: Stoffmengenströme, denn die strömende Größe ist hier die Stoffmenge. Jeder Strom kann durch einen „Widerstand" behindert sein. Man sagt dann, er sei dissipativ. In diesem Fall braucht er einen „Antrieb". Im elektrischen Fall einen elektrischen Potenzialgradienten, im Fall des Massenstroms einen Gravitationspotenzialgradienten, ein Wärmestrom braucht einen Temperaturgradienten. Bei der Größe Stoffmenge führt man als Antriebsgröße den Gradienten der Teilchenzahldichte ein. Der Transport selbst wird dann als Diffusion bezeichnet. Ein Stoff diffundiert, so heißt es, von Orten höherer zu Orten niedrigerer Teilchenzahldichte.

Mängel

Zunächst eine Kleinigkeit: Die physikalische Größe, um deren Dichte es hier geht, ist die Stoffmenge. Sie ist eine Basisgröße des SI-Einheitensystems. Wenn man stattdessen die Teilchenzahldichte benutzt, so ist das, also würde man statt der elektrischen Ladungsdichte die Elementarladungszahldichte benutzen. So wie es manchmal interessant sein kann, die herumwimmelnden Elektronen zu betrachten, so mag es im Fall der Diffusion manchmal praktisch sein, auf die Wimmelei der Teilchen zu schauen. Bei den meisten praktischen Fragestellungen tut man aber gut daran, mit der Größe Ladungsdichte bzw. Stoffmengendichte zu operieren. Der Satz, den man im Zusammenhang mit der Diffusion aussprechen möchte, würde dann eher lauten: Der Stoff diffundiert von der hohen zur niedrigen Stoffmengendichte.

Nun zum eigentlichen Thema.

Die quantitative Formulierung der Aussage ist das 1. Ficksche Gesetz; in moderner Schreibweise:

$$\vec{j}_n = -D \cdot \operatorname{grad} \rho_n \qquad (1)$$

ρ_n ist die Stoffmengendichte und $\vec{j}_n$ die Stoffmengenstromdichte. Der Faktor D vor dem Gradienten ist die Diffusionskonstante. Für ideale Gase ist er unabhängig von der Stoffmengendichte.

Bei dieser Beschreibung der Diffusion erscheint der Gradient der Stoffmengendichte als Ursache oder Antrieb des Stoffmengenstroms.

Man sieht der Gleichung an, dass sie irgendwie in eine Reihe gehört mit etlichen anderen Gleichungen, die alle eine wichtige Rolle in der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse spielen. Sie beschreiben Ströme physikalischer Größen, bei denen ein Widerstand überwunden werden muss, so genannte dissipative Ströme, d.h. Ströme mit Entropieerzeugung.

Ein bekanntes Beispiel ist der Ausdruck für die elektrische Stromdichte $\vec{j}_Q$:

$$\vec{j}_Q = -\sigma \cdot \operatorname{grad} \varphi \qquad (2)$$

Hier ist φ das elektrische Potenzial, und σ die elektrische Leitfähigkeit.

Gleichung (1) sagt uns, dass der Stoffmengenstrom von der hohen zur niedrigen Stoffmengendichte fließt, Gleichung (2) sagt aber nicht, dass der elektrische Strom von der hohen zur niedrigen Ladungsdichte fließt. Das mag zwar manchmal der Fall sein, aber eben nur manchmal.

Was den Stoffmengenstrom betrifft, so ist zwar in bestimmten Fällen die Stoffmenge als Antriebsmaß brauchbar, nämlich immer wenn das System, in dem der Strom fließt, homogen ist (abgesehen von der Inhomogenität der Stoffmengendichte) und wenn der diffundierende Stoff die allgemeine Gasgleichung befolgt. Allgemein aber ist das passende, und zu den anderen Fällen auch formal analoge Antriebsmaß das chemische Potenzial μ.

Statt Gleichung (1) hat man dann:

$$\vec{j}_n = -K \cdot \operatorname{grad} \mu \qquad (3)$$

In dieser Form gilt die Gleichung immer, d.h. nicht nur für ideale Gase und homogene Systeme (vorausgesetzt natürlich, dass kein weiterer Antrieb vorhanden ist, dass wir es also nicht mit gekoppelten Strömen zu tun haben).

Im Fall des idealen Gases ist

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{\rho_n}{\rho_{n0}}$$

und der Vorfaktor K in Gleichung (3) ist proportional zur Stoffmengendichte:

$$K = \frac{D \rho_n}{RT}$$

Aber wenn D unabhängig von der Stoffmengendichte ist, ist dann nicht Gleichung (1), wenigstens für ideale Gase, doch die einfachere, die schönere Gleichung? Die einfachere ja, die schönere nicht.

Denn wenn man die Gleichung so interpretiert, wie es vernünftig ist, nämlich, dass der Gradient den Antrieb für den Strom darstellt, so macht Gleichung (1) eine Aussage, die nicht ins Bild passt: Bei gegebenem Antrieb würde man nämlich erwarten, dass der Strom proportional zur Dichte der „strömenden Größe" ist. Im elektrischen Fall (und auch im thermischen) ist das so. Die elektrische Leitfähigkeit in Gleichung (2) ist bekanntlich proportional zur Ladungsdichte der beweglichen Ladungsträger.

Herkunft

Das erste Ficksche Gesetz, Gleichung (1), wurde 1855 veröffentlicht, also, bevor Gibbs (1873) das chemische Potenzial einführte. Man sieht hier, ebenso wie an vielen anderen Stellen des physikalischen Lehrgebäudes: Einmal eingeführt, kann an einem Lehrinhalt nichts mehr verändert werden, er gehört zum Kanon.

Entsorgung

Man führt das chemische Potenzial ein, eine anschauliche, gutmütige und universell brauchbare Größe. Dann lässt sich das Ficksche Gesetz in der Form von Gleichung (3) schreiben und es hat damit eine hohe Übereinstimmung mit dem entsprechenden elektrischen Gesetz. Es steht übrigens sehr schön in Wikipedia: „Bei festgelegtem Druck p und festgelegter Temperatur T ist aus dem Blickwinkel der Thermodynamik der Gradient des chemischen Potenzials μ die treibende Ursache des Stoffstroms."