

Diskussion chemischer Gleichgewichte

Discussion of Chemical Equilibria

TH. DUBLER und C. MAISSEN

Institut de Physique Expérimentale et Institut de Chimie Inorganique de l'Université de Fribourg
und

G. CALZAFERRI

Institut für anorganische Chemie der Universität Bern

(Z. Naturforsch. 31b, 569-579 [1976]; eingegangen am 21. November 1975)

Chemical Equilibria, Matrix Notation

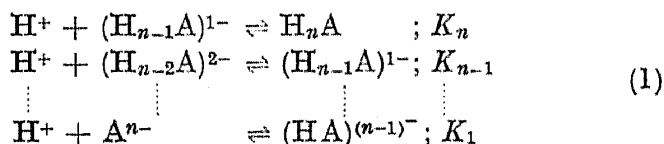
By means of calculated examples it is demonstrated that chemical equilibria can be discussed in a much simpler way by writing the equations in matrix notation. Our basic idea is to treat a problem as a linear one as far as possible and to formulate the nonlinear part as side condition. The rank R^* of the stoichiometry matrix proves to be very useful as well for the derivation as for the application of the phase rule.

Es ist schon lange bekannt, daß stöchiometrische Zusammenhänge in chemischen Gleichgewichten und kinetischen Systemen mit Hilfe der Matrizen-schreibweise ausgedrückt werden können. Weniger bekannt ist, daß diese Schreibweise auch bei relativ einfachen Problemen von hohem praktischen Nutzen ist. Diese Unkenntnis stammt daher, daß Arbeiten auf diesem Gebiet mathematisch so formuliert sind, daß sie der experimentell tätige Chemiker als wenig interessant betrachtet. Vor drei Jahren haben wir eine einfache Anwendung der Matrizenrechnung für geschlossene chemische Reaktionssysteme beschrieben¹. In der vorliegenden Arbeit wird an zwei Beispielen gezeigt, wieviel übersichtlicher und numerisch einfacher chemische Gleichgewichte diskutiert werden können, wenn man die Gleichungen mit Hilfe der Matrizen-schreibweise darstellt. Dabei lassen wir uns von der Vorstellung leiten, daß es oft sinnvoll ist, ein Problem so lange wie möglich linear zu behandeln und den nicht-linearen Anteil als Nebenbedingung zu formulieren. Wir verzichten auf Beweisführungen. Sie können anderswo nachgelesen werden²⁻⁴. Die benötigten mathematischen Hilfsmittel werden dadurch so

stark reduziert, daß sie dem Ausbildungsstand der meisten Chemiker entsprechen. Die Definition des Ranges einer Matrix und die Berechnung dieser Größe kann nicht als selbstverständlich vorausgesetzt werden. In einem Anhang, der ohne Kenntnis der übrigen Arbeit gelesen werden kann, wird genügend ausführlich auf dieses Problem eingegangen. Wir weisen jetzt schon darauf hin, daß der Rang R^* der Stöchiometriematrix N auch dem in diesem Problem ungeübten Leser hilft, bei der Berechnung der Freiheitsgrade mit Hilfe der Phasenregel, Fehler zu vermeiden.

Es ist am einfachsten, das Prinzip der Methode an einem Säure-Base-Gleichgewicht einzuführen, da hier ohne Schwierigkeiten jeder Schritt mit Hilfe der sonst üblichen Schreibweise nachvollzogen werden kann. Anschließend wird ein schwierigeres Beispiel durchgerechnet. Soweit wie möglich, wird die in der Standardliteratur verwendete Bezeichnungweise beibehalten^{5,6}.

H_nA sei eine n -protonige Säure. Wir fragen nach dem Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der einzelnen $(H_iA)^{(n-i)-}$ und den Gleichgewichtskonstanten K_i .



Sonderdruckanforderungen an Dr. G. CALZAFERRI, Universität Bern, Institut f. anorganische, analytische und physikalische Chemie, Freiestraße 3, CH-3000 Bern.

Es erweist sich als nützlich, den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und den Gleichgewichtskonstanten

$$K_i = \frac{[H_1A]}{[H^+] \cdot [H_{i-1}A]} ; \text{ wobei } K_0 := 1 \quad (2)$$

zu logarithmieren. Wir führen dazu neue Bezeichnungen ein. Damit für die Logarithmierung dimensionslose Größen vorliegen, ist es notwendig, eine Normierungskonzentration e_c zu verwenden (z. B. $e_c = 1$ (mol/l))

$$\begin{aligned} C_i &:= [H_iA] && ; i = 0, 1, \dots, n \\ \bar{C}_i &:= {}^{10}\log(C_i/e_c) \\ \bar{K}_i &:= {}^{10}\log(K_i \cdot e_c) \\ \bar{H}^+ &:= {}^{10}\log([H^+]/e_c) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{array}{cccccc} H_nA & H_{n-1}A & H_{n-2}A & & HA & A & H^+ \\ \left[\begin{array}{cccccc} 1 & -1 & 0 & & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & & & \\ \cdot & & & \cdot & & & \\ \cdot & & & \cdot & & & \\ \cdot & & & \cdot & & & \\ \cdot & & & \cdot & & & \\ 0 & 0 & & & 0 & -1 & -1 \end{array} \right] & = & \left[\begin{array}{c} \bar{C}_n \\ \bar{C}_{n-1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \bar{C}_0 \\ \bar{H}^+ \end{array} \right] & = & \left[\begin{array}{c} \bar{K}_n \\ K_{n-1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \bar{K}_1 \end{array} \right] \end{array} \quad (5)$$

Die Matrix heißt Stöchiometriematrix. Sie besitzt n Zeilen und $n+2$ Spalten. Ihr Rang (siehe Anhang), den wir mit R^* bezeichnen, ist gleich n . Das heißt, daß zwei Unbekannte mehr vorliegen als Gleichungen. Man sagt, die Dimension d des linearen Lösungsraumes von (5) sei zwei; $d = n+2 - R^* = 2$. Die Lösungen von Gleichung (5) besitzen also zwei Freiheitsgrade: \bar{C}_0 und \bar{H}^+ . Wenn wir zum Beispiel die Gesamtkonzentration von A festhalten:

$$A_0 = \left[\begin{array}{c} n \\ \Sigma \\ i=0 \end{array} [H_1A^{(n-i)}] \right] = \Sigma_{i=0}^n C_i \quad (6)$$

Falls die Konzentrationen in mol/l gemessen werden, gilt: $\bar{K}_j = -pK_j$ und $\bar{H}^+ = -pH$.

Aus Gleichung (2) und der Definition (3) folgt:

$$\bar{K}_i = -\bar{H}^+ - \bar{C}_{i-1} + \bar{C}_i \quad (4)$$

Es ist damit offensichtlich geworden, daß der Zusammenhang zwischen den Konstanten K_j und den Konzentrationen – bis auf die Nebenbedingungen – durch ein lineares Gleichungssystem beschrieben wird. Ausgeschrieben lautet das Gleichungssystem (4) folgendermaßen:

so ist der einzige verbleibende Freiheitsgrad \bar{H}^+ . Das heißt, daß die Anzahl Freiheitsgrade d der Lösungen mit Hilfe von Nebenbedingungen vermindert wird. Wie weit eine solche Reduktion möglich ist, hängt von der jeweiligen Situation ab.

Wird nun in Gleichung (5) die unterste Zeile zur zweituntersten Zeile, nachher die so entstandene zweitunterste Zeile zur drittuntersten addiert und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis man schließlich in der obersten Zeile angelangt ist, so liegt folgende Gleichung vor:

$$\left[\begin{array}{cccc} 1 & & & -1 -n \\ & 1 & & -1 -(n-1) \\ & & 1 & -1 -(n-2) \\ & & & \cdot \\ & 0 & & \cdot \\ & & & \cdot \\ & & & \cdot \\ & & & -1 -2 \\ & & & 1 -1 -1 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \bar{C}_n \\ \bar{C}_{n-1} \\ \bar{C}_{n-2} \\ \cdot \\ \bar{C}_0 \\ \bar{H}^+ \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \bar{K}_n + \bar{K}_{n-1} + \dots + \bar{K}_1 \\ \bar{K}_{n-1} + \bar{K}_{n-2} + \dots + \bar{K}_1 \\ \bar{K}_{n-2} + \bar{K}_{n-3} + \dots + \bar{K}_1 \\ \cdot \\ \bar{K}_2 + \bar{K}_1 \\ \bar{K}_1 \end{array} \right] \quad (7)$$

Dieses Gleichungssystem kann ohne jede weitere Rechnung für $i \neq 0$ nach den \bar{C}_i aufgelöst werden:

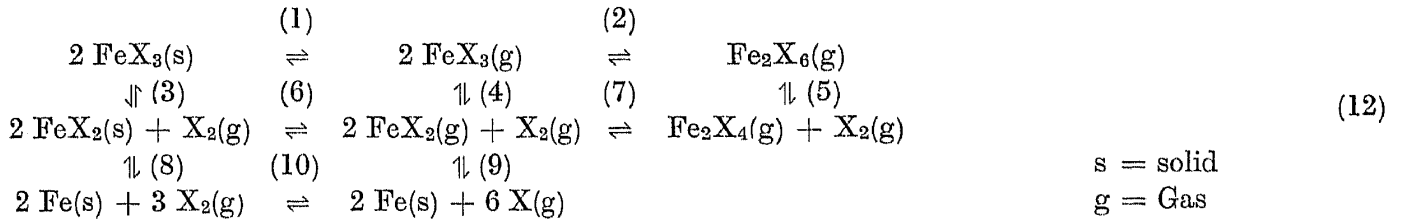
$$\bar{C}_i = \bar{C}_0 + i \cdot \bar{H}^+ + \sum_{j=1}^i \bar{K}_j \quad (8)$$

Oder in nicht logarithmierter Form geschrieben, wobei die Definition $K_0 := 1$ berücksichtigt wird:

$$C_i = C_0 \cdot [H^+]^i \cdot \prod_{j=0}^i K_j \quad (8a)$$

Es ist leicht, Nebenbedingungen in diese Lösung einzubauen. Zum Beispiel folgt aus der Nebenbedingung (6):

$$C_0 = A_0 - \sum_{i=1}^n C_i \quad (9)$$



Einsetzen der Gleichung (8a) in (9):

$$C_0 = \frac{A_0}{\sum_{i=0}^n \frac{[H^+]^i \prod_{\ell=0}^i K_\ell}{f}} = \frac{A_0}{f} \quad (10)$$

Man nennt

$$f := \sum_{i=0}^n [H^+]^i \prod_{\ell=0}^i K_\ell \quad (11)$$

Protonierungsfunktion.

Im nächsten, weniger einfachen Beispiel wollen wir auch auf die numerischen Probleme eingehen.

Eines der Halogene Chlor, Brom oder Jod werde mit Eisen zusammen in eine Ampulle eingeschmolzen und auf eine bestimmte Temperatur erwärmt. Dabei stellt sich folgendes Gleichgewicht ein^{7,8}:

Es ist für das beschriebene Verfahren unwichtig, wie diese Gleichgewichte aufgeschrieben und nummeriert werden. Wichtig ist jedoch eine sehr sorgfältige Überprüfung der Stöchiometrie.

Die erste zu beantwortende Frage ist:

Wieviele voneinander unabhängige Gleichge-

wichtskonstanten beschreiben dieses System? Es gibt verschiedene Wege, um die Antwort auf diese Frage zu erhalten. Das allgemeinste und übersichtlichste Verfahren besteht darin, daß man den Rang der Stöchiometriematrix ermittelt.

	FeX_3	Fe_2X_6	FeX_2	Fe_2X_4	X_2	X	$\text{FeX}_3(\text{s})$	$\text{FeX}_2(\text{s})$	$\text{Fe}(\text{s})$	
(1)	2	0	0	0	0	0	-2	0	0	(13)
(2)	-2	1	0	0	0	0	0	0	0	
(3)	0	0	0	0	1	0	-2	2	0	
(4)	-2	0	2	0	1	0	0	0	0	
(5)	0	-1	0	1	1	0	0	0	0	
(6)	0	0	2	0	0	0	0	-2	0	
(7)	0	0	-2	1	0	0	0	0	0	
(8)	0	0	0	0	2	0	0	-2	2	
(9)	0	0	-2	0	-1	6	0	0	2	
(10)	0	0	0	0	-3	6	0	0	0	

Bei jenen Stoffen, die in der Gasphase vorliegen, wurde Einfachheit halber der Index (g) weggelassen.

Die Anzahl linear unabhängiger Gleichgewichtsbedingungen ist gleich dem Rang R^* dieser Matrix. Stöchiometriematrizen sind in der Regel einfach

gebaut. Die Berechnung von R^* kann selbst bei großen Matrizen wie der vorliegenden in wenigen Minuten von Hand ausgeführt werden (vgl. Anhang). Als Resultat erhält man

$$R^* = 7.$$

Die Auswahl der sieben Gleichgewichtskonstanten ist nicht eindeutig bestimmt. Eine Auswahl ist aufgrund chemischer Überlegungen und der Numerik zu treffen. Im folgenden wird speziell das System Eisen/Jod untersucht. Um Komplikationen, die keinen Beitrag zum Verständnis liefern, zu vermeiden, wird das System in einem Temperatur- und Druck-Bereich untersucht, in dem das ideale Gasgesetz erfüllt ist. Man hat festgestellt, daß unter diesen Bedingungen kein festes FeJ_3 vorliegt. Dadurch kann in der Matrix (13) die Spalte für $\text{FeX}_3(\text{s})$ gestrichen werden. Ebenso sind bei beiden Zeilen (1) und (3), die den Zusammenhang zwischen dem $\text{FeX}_3(\text{s})$ und der Gasphase beschreiben, zu streichen. Der Rang der neuen Matrix ist sechs.

$$R^* = 6.$$

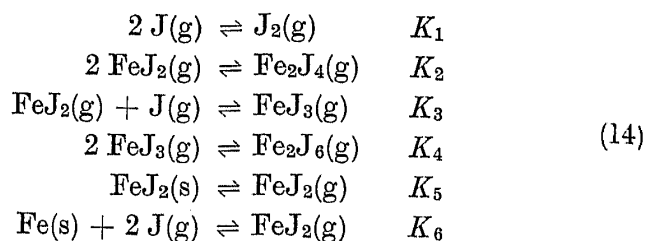
Wir wählen zur Beschreibung diejenigen Gleichgewichtskonstanten, deren Temperaturabhängigkeit in der Literatur tabelliert worden ist^{7,8}:

$$\begin{array}{cccccc}
 \text{J(g)} & \text{J}_2(\text{g}) & \text{FeJ}_2(\text{g}) & \text{Fe}_2\text{J}_4(\text{g}) & \text{FeJ}_3(\text{g}) & \text{Fe}_2\text{J}_6(\text{g}) \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 1 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 -2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} \bar{p}_1 \\ \bar{p}_2 \\ \bar{p}_3 \\ \bar{p}_4 \\ \bar{p}_5 \\ \bar{p}_6 \end{array} \right] & = & \left[\begin{array}{c} \bar{K}_1 \\ \bar{K}_2 \\ \bar{K}_3 \\ \bar{K}_4 \\ \bar{K}_5 \\ \bar{K}_6 \end{array} \right] & (15)
 \end{array}$$

Um einzusehen, weshalb in diesem Gleichungssystem die festen Phasen nicht explizit auftreten, ist es notwendig, sich an die Definition der Gleichgewichtskonstanten K_5 und K_6 zu erinnern:

$$K_5 = p(\text{FeJ}_2); \quad K_6 = \frac{p(\text{FeJ}_2)}{\{p(\text{J})\}^2}$$

Weil die beiden festen Phasen $\text{FeJ}_2(\text{s})$ und $\text{Fe}(\text{s})$ im Gleichungssystem (15) nicht vorkommen, besitzt die Stöchiometriematrix Maximalrang und kann invertiert werden. Es ist interessant festzustellen, daß Stöchiometriematrizen so einfach gebaut sind, daß sie durch Addition und Subtraktion von Zeilen in wenigen Minuten von Hand auf Diagonalform gebracht werden können. Es lohnt sich nur selten, ein Computerprogramm dafür zu verwenden. Allerdings ist in den meisten Fällen am Schluß eine Umordnung der Zeilen und Spalten vorzunehmen.



Wie im ersten Beispiel bedeutet ein Querstrich auf einer Konstanten K_i , einem Partialdruck p_i oder der Temperatur T , daß der 10er-Logarithmus dieser Größe gemeint ist: Wiederum ist es notwendig, die Größen, die logarithmiert werden, dimensionslos zu machen. Das heißt, daß alle Drucke durch den Normdruck e_p dividiert werden müssen (z.B. $e_p = 1$ bar, oder $e_p = 760$ Torr). Die Gleichgewichtskonstanten sind entsprechend mit e_p zu multiplizieren oder zu dividieren. Für die Temperatur wählt man im allgemeinen $e_T = 1$ °K.

$$\bar{p}_i = {}^{10}\log \frac{p_i}{e_p}; \quad \bar{T} = {}^{10}\log \frac{T}{e_T}$$

$$\left[\begin{array}{ccc}
 1 & & \\
 & 1 & \\
 & & 1 \quad 0 \\
 & & & 0 \quad 1 \\
 & & & & 1 \\
 & & & & & 1
 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \bar{p}_2 \\ \bar{p}_4 \\ \bar{p}_5 \\ \bar{p}_6 \\ \bar{p}_3 \\ \bar{p}_1 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \bar{K}_1 + \bar{K}_5 - \bar{K}_6 \\ \bar{K}_2 + 2\bar{K}_5 \\ \bar{K}_3 + \frac{1}{2}(3\bar{K}_5 - \bar{K}_6) \\ 2\bar{K}_3 + \bar{K}_4 + 3\bar{K}_5 - \bar{K}_6 \\ \bar{K}_5 \\ \frac{1}{2}(\bar{K}_5 - \bar{K}_6) \end{array} \right] \quad (16)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten K_i kann durch folgende empirische Formel dargestellt werden:

$$\bar{K}_i(T) = \frac{A_i}{T} + B_i \cdot \bar{T} + C_i \quad (17)$$

Die dazugehörigen Werte sind ($e_p = 760$ mm Hg, $e_T = 1$ °K)^{7,8}:

$$\begin{bmatrix} \bar{K}_1 \\ \bar{K}_2 \\ \bar{K}_3 \\ \bar{K}_4 \\ \bar{K}_5 \\ \bar{K}_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 7911 \\ 5006 \\ 7454 \\ 7129 \\ -9435 \\ 7540 \end{bmatrix} \cdot \frac{1}{T} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -2,969 \\ 0 \end{bmatrix} \cdot \bar{T} - \begin{bmatrix} 5,531 \\ 2,557 \\ 6,264 \\ 7,932 \\ -16,742 \\ 3,550 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Gültigkeitsbereich in } ^\circ\text{K} \\ 298-1500 \\ 864-1024 \\ 700-1000 \\ 700-1000 \\ 665-850 \\ 864-1024 \end{array} \quad (18)$$

Es werden jetzt nacheinander drei Fälle beschrieben, die wir mit A, B und C bezeichnen.

A:

So lange die beiden Phasen FeJ₂(s) und Fe(s) in der Ampulle nicht aufgebraucht sind, können die Partialdrucke \bar{p}_1 bis \bar{p}_6 für den entsprechenden Temperaturbereich mit Hilfe der Gleichungen (16) und (17) berechnet werden. In einem späteren Abschnitt wird das System für die Bedingung untersucht, daß keine feste Phase mehr vorhanden ist. Vorher berechnen wir jedoch die unter den herrschenden Bedingungen vorhandene Anzahl mol an Fe(s) und FeJ₂(s). Dazu müssen einige neue Bezeichnungen eingeführt werden:

- n_i = Anzahl mol der i-ten Komponente
- n_{J^0} = Gesamte Anzahl mol an Jodatomen
- n_{Fe^0} = Gesamte Anzahl mol an Eisenatomen
- V = Gesamtvolumen der Ampulle

$$\begin{bmatrix} n_{Fe^0} \\ n_{J^0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 2 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 2 & 4 & 3 & 6 \end{bmatrix} \cdot a \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \\ p_5 \\ p_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} n_{FeJ_2(s)} \\ n_{Fe(s)} \end{bmatrix} \quad (19)$$

Auf den ersten Blick mag es künstlich erscheinen, für die Erhaltung der Atomsorten wiederum die Matrixschreibweise zu verwenden. Besonders in unübersichtlichen Fällen hat diese Schreibweise jedoch folgende Vorteile:

- a) Sie liefert automatisch eine übersichtliche Darstellung, die dazu beiträgt, Fehler zu vermeiden.
- b) Es wird offensichtlich, daß die Nebenbedingun-

$$\begin{aligned} n_{Fe(s)} &= n_{Fe^0} - \frac{1}{2} n_{J^0} + a \left(\frac{1}{2} p_1 + p_2 + \frac{1}{2} p_5 + p_6 \right) \\ n_{FeJ_2(s)} &= \frac{1}{2} n_{J^0} - a \left(\frac{1}{2} p_1 + p_2 + p_3 + 2 p_4 + \frac{3}{2} p_5 + 3 p_6 \right) \end{aligned} \quad (20)$$

$$a := \frac{V}{R \cdot T}$$

Bei der Formulierung der Nebenbedingungen werden wir nicht die in der Komplexchemie übliche Schreibweise verwenden⁶. Sie hätte eine unnötige Einschränkung unserer Methode zur Folge. Wir verwenden den neben der Massenerhaltung allgemeinsten Erhaltungssatz der Chemie: die Erhaltung der Atomsorten. In vielen Spezialfällen ist dieser Satz für die praktische Rechnung zu allgemein. Man verwendet dann Bedingungen, die auf den jeweiligen Fall zugeschnitten sind. Immer dann, wenn die Verhältnisse kompliziert werden oder Unsicherheiten auftreten, ist es am besten, auf die Erhaltung der Atomsorten zurückzugreifen.

Weil der Rechnung das ideale Gasgesetz zugrunde gelegt wird, kann die Erhaltung der Atomsorten auf folgende Weise formuliert werden:

gen wiederum ein lineares Gleichungssystem darstellen.

- c) Über den Rang der Nebenbedingungsmatrix, den wir mit ρ^* bezeichnen, kann leicht festgestellt werden, ob die formulierten Nebenbedingungen linear unabhängig sind.

Auflösen des Gleichungssystems (19) nach $n_{Fe(s)}$ und $n_{FeJ_2(s)}$ führt zu dem gesuchten Resultat. Wir erinnern daran, daß p_1 bis p_6 aufgrund der Lösung (16) bekannt sind.

Es werden nun hintereinander die beiden Fälle

$$\mathbf{B}: n_{\text{FeJ}_2(s)} = 0, n_{\text{Fe}(s)} \neq 0 \text{ und}$$

$$\mathbf{C}: n_{\text{FeJ}_2(s)} = 0, n_{\text{Fe}(s)} = 0$$

untersucht.

$$\mathbf{B}: n_{\text{FeJ}_2(s)} = 0; n_{\text{Fe}(s)} \neq 0.$$

Diese Bedingung hat zur Folge, daß der Partialdruck des $\text{FeJ}_2(\text{g})$ nicht mehr durch K_5 beschrieben wird. Aus diesem Grund muß man in der Matrix von Gleichung (15) die fünfte Zeile und auf der rechten Seite \bar{K}_5 streichen. Falls der Gesamtdruck $P(T)$ aus Messungen bekannt ist, ergibt sich dadurch kein Problem. In vielen praktischen Fällen wird jedoch n_{J^0} und n_{Fe^0} viel genauer bekannt sein als $P(T)$. Wir gehen im folgenden nur von dieser – für den vorliegenden Zusammenhang wesentlich interessanteren – Situation aus. Es ist zweckmäßig, in der durch Streichen der fünften Zeile entstandenen Matrix die dritte und erste Spalte nach hinten zu verschieben. Damit die Gleichung nicht verändert wird, müssen selbstverständlich \bar{p}_3 und \bar{p}_1 entsprechend verschoben werden:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{p}_2 \\ \bar{p}_4 \\ \bar{p}_5 \\ \bar{p}_6 \\ \bar{p}_3 \\ \bar{p}_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{K}_1 \\ \bar{K}_2 \\ \bar{K}_3 \\ \bar{K}_4 \\ \bar{K}_6 \end{bmatrix} \quad (21)$$

Auf gleiche Weise wie in den vorangegangenen Beispielen kann Gleichung (21) durch Addition und Subtraktion von Zeilen auf folgende Form gebracht werden:

$$\begin{bmatrix} 1 & & & -2 \\ & 1 & & -4 \\ & & 1 & -3 \\ & & & -6 \\ 0 & & & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{p}_2 \\ \bar{p}_4 \\ \bar{p}_5 \\ \bar{p}_6 \\ \bar{p}_3 \\ \bar{p}_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{K}_1 \\ \bar{K}_2 + 2\bar{K}_6 \\ \bar{K}_3 + \bar{K}_6 \\ \bar{K}_4 + 2(\bar{K}_3 + \bar{K}_6) \\ \bar{K}_6 \end{bmatrix} \quad (22)$$

Es ist sinnvoll, diese Gleichung umzuschreiben:

$$\begin{bmatrix} \bar{p}_2 \\ \bar{p}_4 \\ \bar{p}_5 \\ \bar{p}_6 \\ \bar{p}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{K}_1 \\ \bar{K}_2 + 2\bar{K}_6 \\ \bar{K}_3 + \bar{K}_6 \\ \bar{K}_4 + 2(\bar{K}_3 + \bar{K}_6) \\ \bar{K}_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2 \\ 4 \\ 3 \\ 6 \\ 2 \end{bmatrix} \cdot \bar{p}_1 \quad (23)$$

Wiederum liefert die Erhaltung der Atomsorten die fehlenden Bedingungen für p_1 und $n_{\text{Fe}(s)}$. In Gleichung (20) muß einfach $n_{\text{FeJ}_2(s)} = 0$ gesetzt werden:

$$n_{\text{Fe}(s)} = n_{\text{Fe}^0} - a(p_3 + 2p_4 + p_5 + 2p_6) \quad (24)$$

$$p_1 = \frac{1}{a} n_{\text{J}^0} - 2(p_2 + p_3 + 2p_4 + \frac{3}{2}p_5 + 3p_6)$$

Die Lösung dieser Gleichungen könnte durch Einsetzen der aus (23) ermittelten $p_1(p_1)$ berechnet werden, was zu einem Polynom sechsten Grades führt. Falls keine Vernachlässigungen möglich sind, die den Grad dieses Polynoms reduzieren, ist es sinnvoller, nach der im etwas komplizierteren Fall C besprochenen Methode zu rechnen.

$$\mathbf{C}: n_{\text{FeJ}_2(s)} = 0 \text{ und } n_{\text{Fe}(s)} = 0.$$

Diese Bedingungen bedeuten, daß sowohl K_5 als auch K_6 nicht mehr zur Berechnung der p_i herangezogen werden können. Das hat zur Folge, daß im Gleichungssystem (15) die letzte und die zweitletzte Zeile sowie auf der rechten Seite \bar{K}_5 und \bar{K}_6 gestrichen werden müssen:

$$\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{p}_1 \\ \bar{p}_2 \\ \bar{p}_3 \\ p_4 \\ \bar{p}_5 \\ \bar{p}_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{K}_1 \\ \bar{K}_2 \\ \bar{K}_3 \\ \bar{K}_4 \end{bmatrix} \quad (25)$$

Durch Addition und Subtraktion von Zeilen und durch Umordnen der Spalten und der entsprechenden \bar{p}_i folgt:

$$\begin{bmatrix} 1 & & & -2 & & & & & \\ & 1 & & 0 & & -2 & & & \\ & & 1 & & -1 & & -1 & & \\ & & & 1 & & -2 & & -2 & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{p}_2 \\ \bar{p}_4 \\ \bar{p}_5 \\ \bar{p}_6 \\ \bar{p}_1 \\ \bar{p}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{K}_1 \\ \bar{K}_2 \\ \bar{K}_3 \\ 2\bar{K}_3 + \bar{K}_4 \end{bmatrix} \quad (26)$$

Oder anders geschrieben:

$$\begin{bmatrix} \bar{p}_2 \\ \bar{p}_4 \\ \bar{p}_5 \\ \bar{p}_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{K}_1 \\ \bar{K}_2 \\ \bar{K}_3 \\ 2\bar{K}_3 + \bar{K}_4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \end{bmatrix} \bar{p}_1 + \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \\ 1 \\ 2 \end{bmatrix} \bar{p}_3 \quad (27)$$

Setzt man in den Nebenbedingungen (20) $n_{\text{Fe}(s)}$ und $n_{\text{FeJ}_2(s)}$ gleich Null, so folgt für p_1 und p_3 :

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{a} n_{\text{J}^0} - \frac{2}{a} n_{\text{Fe}^0} - (2p_2 + p_5 + 2p_6) \\ p_3 &= \frac{1}{a} n_{\text{Fe}^0} - (2p_4 + p_5 + 2p_6). \end{aligned} \quad (28)$$

Welche Werte besitzen die p_i in Funktion der Temperatur, wenn die $K_j(T)$ sowie n_{J^0} und n_{Fe^0} bekannt sind? Die Lösung dieses Problems kann selbstverständlich auf verschiedenen – mehr oder weniger durchsichtigen – Wegen angestrebt werden. Wir beschreiben jetzt eine Methode, die auch in schwierigen Fällen zum Ziel führt und die von der Numerik her sehr leicht überschaubar ist. Dazu ist es praktisch, folgende Größen zu definieren:

$$\alpha := p_1 - \frac{1}{a} (n_{J^0} - 2 n_{Fe^0}) + 2 p_2 + p_5 + 2 p_6$$

$$\beta := p_3 - \frac{1}{a} n_{Fe^0} + 2 p_4 + p_5 + 2 p_6 \quad (29)$$

$$g(p_1, p_3) := \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (30)$$

Falls p_1 und p_3 exakt bekannt sind, so ist $g(p_1, p_3) = 0$. Das Rechenverfahren beruht nun darin, daß man im ersten Schritt Schätzwerte für p_1 und p_3 einsetzt und diese stufenweise nach der Methode von Newton verbessert. Ist $g^{(k)}(p_1, p_3)$ das Residuum nach dem k -ten Schritt, so wird die Korrektur

$$\Delta^{(k)} p_i := p_i^{(k+1)} - p_i^{(k)}; i = 1, 3 \quad (31)$$

aus der Taylorentwicklung von $g(p_1, p_3)$ um $(p_1^{(k)}, p_3^{(k)})$ berechnet. In der Taylorentwicklung werden Glieder höherer Ordnung vernachlässigt:

$$g^{(k)}(p_1^{(k)}, p_3^{(k)}) + \begin{bmatrix} \frac{\partial g^{(k)}}{\partial p_1} & \frac{\partial g^{(k)}}{\partial p_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta^{(k)} p_1 \\ \Delta^{(k)} p_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (32)$$

Aus der Gleichung erhält man:

$$\begin{bmatrix} \Delta^{(k)} p_3 \\ \Delta^{(k)} p_1 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \frac{\partial g^{(k)}}{\partial p_1} & \frac{\partial g^{(k)}}{\partial p_3} \end{bmatrix}^{-1} \cdot g^{(k)} \quad (33)$$

Aufgrund der Definitionsgleichung (30) gilt:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial g^{(k)}}{\partial p_1} & \frac{\partial g^{(k)}}{\partial p_3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial p_1} & \frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial p_3} \\ \frac{\partial \beta^{(k)}}{\partial p_1} & \frac{\partial \beta^{(k)}}{\partial p_3} \end{bmatrix} = : A \quad (34)$$

Die Ableitungen in der Matrix A können mit Hilfe der Gleichungen (29) und (27) ermittelt werden:

$$\begin{aligned} a_{11} &:= \left[\frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial p_1} \right]_{p_3} = 1 + 4 K_1 p_1 + K_3 p_3 + 4 K_4 (K_3 p_3)^2 p_1 \\ a_{21} &:= \left[\frac{\partial \beta^{(k)}}{\partial p_1} \right]_{p_3} = K_3 p_3 + 4 K_4 (K_3 p_3)^2 p_1 \\ a_{12} &:= \left[\frac{\partial \alpha^{(k)}}{\partial p_3} \right]_{p_1} = K_3 p_1 + 4 K_4 (K_3 p_1)^2 p_3 \\ a_{22} &:= \left[\frac{\partial \beta^{(k)}}{\partial p_3} \right]_{p_1} = 1 + 4 K_2 p_3 + K_3 p_1 + 4 K_4 (K_3 p_1)^2 p_3 \end{aligned} \quad (35)$$

Die Matrix A kann invertiert werden, falls ihre Determinante ungleich Null ist. Der Fall $\det A = 0$ kann hier nicht eintreten, so lange die Drucke positiv sind. Die Lösung der Gleichung (33) lautet:

$$\begin{bmatrix} \Delta p_1^{(k)} \\ \Delta p_3^{(k)} \end{bmatrix} = \frac{-1}{\det A} \begin{bmatrix} a_{22} & -a_{12} \\ -a_{21} & a_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha^{(k)} \\ \beta^{(k)} \end{bmatrix} \quad (36)$$

Die numerische Rechnung geht nun folgendermaßen vor sich:

- Man wählt vernünftige Schätzwerte für p_1 und p_3 . (Die Wahl ist unkritisch, sofern man im Rahmen physikalisch vernünftiger Werte bleibt.)
- Aus Gleichung (27) werden die resultierenden Drucke p_2, p_4, p_5, p_6 ermittelt.
- Mit Gleichung (29) bzw. (35) werden die Residuen α und β bzw. die Matrixelemente a_{ij} berechnet.
- Mit Hilfe der Gleichung (36) bestimmt man die Korrekturen Δp_1 und Δp_3 .
- Die neuen Werte für p_1 und p_3 werden wiederum in Gleichung (27) eingesetzt und das Verfahren so lange wiederholt, bis $|g(p_1, p_3)|$ genügend klein geworden ist.
- Falls in einem Zwischenschritt p_1 oder p_3 aus numerischen Gründen negativ werden sollte, so setzt man ihn gleich einem kleinen positiven Wert, der größer als Null sein muß, und setzt die Iteration fort.

Das Verfahren konvergiert so schnell, daß oft der Einsatz eines Taschenrechners genügt.

In Tab. I haben wir numerische Werte angegeben, die es erlauben, die Rechnung explizit nachzuvollziehen. Die Werte für n_{Fe^0} und n_{J^0} wurden der Arbeit von C. MAISSEN⁸ entnommen.

Für eine Verallgemeinerung des Rechenverfahrens kann die in der Matrix A (34) notwendige Differentiation formal durchgeführt werden. Bei der Behandlung linearer Gleichungen ist es üblich, die Variablen in abhängige und unabhängige zu unterteilen^{1,10}.

In Gleichung (27) sind $\bar{p}_2, \bar{p}_4, \bar{p}_5, \bar{p}_6$ die von \bar{p}_1 und \bar{p}_3 abhängigen Variablen. Wir nennen sie \bar{p}_a und \bar{p}_u . Bezeichnen wir in Gleichung (27) den Vektor, der die Gleichgewichtskonstanten enthält mit \bar{K} und fassen die Koeffizienten von \bar{p}_1 und \bar{p}_3 zu einer Matrix M zusammen, so gilt:

$$\bar{p}_a = \bar{K} + M \cdot p_u \quad (37)$$

Die gleiche Schreibweise wenden wir für die Nebenbedingungen in Gleichung (28) an ($B =$ Matrix der Nebenbedingungen):

$$p_u = \frac{1}{a} \cdot N + B \cdot \bar{p}_a; N = \begin{bmatrix} n_J^0 - 2n_{Fe}^0 \\ n_{Fe}^0 \end{bmatrix} \quad (38)$$

Mit dieser Schreibweise lautet Gleichung (30):

$$g(p_a, p_u) = -\frac{1}{a} \cdot N + p_u - B \cdot p_a \quad (39)$$

$g(p_a, p_u)$ wird wie in Gleichung (34) nach p_u differenziert. Mit E_u bezeichnen wir die Einheitsmatrix von gleicher Dimension wie p_u und $\text{diag}(p)$ ist eine Diagonalmatrix. Zum Beispiel:

$$\text{diag}(p_u) = \begin{bmatrix} p_1 & 0 \\ 0 & p_3 \end{bmatrix}; \text{diag}(p_u^{-1}) = \begin{bmatrix} 1/p_1 & 0 \\ 0 & 1/p_3 \end{bmatrix}$$

Damit gilt für die Ableitung von $g(p_a, p_u)$ nach p_u :

$$A = \frac{dg}{dp_u} = E_u - B \cdot \text{diag}(p_a) \cdot M \cdot \text{diag}(p_u^{-1}) \quad (40)$$

Somit haben wir einen allgemeinen numerischen Ausdruck für die Matrix A erhalten. Die explizite Differenziation (35) zur Berechnung der a_{ij} ist überflüssig geworden. Für unser Beispiel gilt:

$$M = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} -2 & 0 & -1 & -2 \\ 0 & -2 & -1 & -2 \end{bmatrix}$$

Setzt man diese Matrizen in Gleichung (40) ein und führt die Rechnung formal durch, so erhält man die gleichen Werte für die a_{ij} wie in Gleichung (35).

Zum Schluß soll gezeigt werden, daß es sinnvoll ist, den Begriff des Ranges R^* einer Stöchiometriematrix auch bei der Herleitung und Anwendung der Phasenregel einzusetzen. Im Sinne der Phasenregel versteht man unter der Anzahl Komponenten k die Anzahl voneinander unabhängiger Stoffe. Wir bezeichnen die gesamte Anzahl Stoffe eines Systems mit n ; dabei müssen auch die verschiedenen Phasen einer bestimmten Molekelsorte mitgezählt werden.

Für die Gleichungen (12), (13) ist $n = 9$. Die Anzahl Beziehungen zwischen diesen Stoffen ist durch den Rang R^* ihrer Stöchiometriematrix gegeben. Damit wird $k = n - R^*$. Weil der Druck und die Temperatur zwei unabhängige Variablen sind, ist die Zahl der Freiheiten f eines Gleichgewichtssystems kleiner oder gleich $2 + (n - R^*)$. Dabei haben wir allerdings noch nicht berücksichtigt, daß für jede einzelne Phase die Summe der Molenbrüche gleich 1 ist. Liegen p -Phasen vor, so führt das zu p weiteren Einschränkungen. Damit folgt für die Anzahl Freiheiten f :

$$f = 2 + (n - R^*) - p \quad (41)$$

Wenden wir Formel (41) auf die drei besprochenen Fälle des Eisen/Jod-Systems an, so folgt:

$$A: 2 + (8 - 6) - 3 = 1$$

$$B: 2 + (7 - 5) - 2 = 2$$

$$C: 2 + (6 - 4) - 1 = 3$$

Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten überein, die wir ohne an die Phasenregel zu denken automatisch erhalten haben.

Im Fall A konnte nur die Temperatur vorgegeben werden;

Im Fall B die Temperatur und p_1 ;

Im Fall C die Temperatur, p_1 und p_3 .

Anhang

Es werden einige wichtige mathematische Hilfsmittel, die nicht als selbstverständlich vorausgesetzt werden können, zusammengestellt. Wiederum wird auf Beweisführungen verzichtet. Diese können in Lehrbüchern der Linearen Algebra nachgeschlagen werden^{9,10}.

Der Zeilenrang einer Matrix ist definiert als die Anzahl linear unabhängiger Zeilen dieser Matrix. Beispiele:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ und } A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 2 & 4 & 2 \end{bmatrix}$$

Der Zeilenrang der Matrix E ist drei. In A ist die erste Zeile linear abhängig von der dritten:

$$(1, 2, 1) = \frac{1}{2} (2, 4, 2)$$

Der Zeilenrang der Matrix A ist zwei.

Der Spaltenrang einer Matrix ist definiert als die Anzahl linear unabhängiger Spalten dieser Matrix.

Tab. I.

Fall A							
T [°K]	$p_1 = p_J$ [mmHg]	$p_2 = p_{J_2}$ [mmHg]	$p_3 = p_{FeJ_2}$ [mmHg]	$p_4 = p_{Fe_2J_4}$ [mmHg]	$p_5 = p_{FeJ_3}$ [mmHg]	$p_6 = p_{Fe_2J_6}$ [mmHg]	T [°K]
673	$1,649 \cdot 10^{-4}$	$5,989 \cdot 10^{-5}$	$1,611 \cdot 10^{-3}$	$2,599 \cdot 10^{-4}$	$2,266 \cdot 10^{-5}$	$3,095 \cdot 10^{-10}$	673
723	$1,104 \cdot 10^{-3}$	$4,134 \cdot 10^{-4}$	$1,214 \cdot 10^{-2}$	$4,514 \cdot 10^{-3}$	$1,961 \cdot 10^{-4}$	$4,288 \cdot 10^{-9}$	723
753	$3,052 \cdot 10^{-3}$	$1,157 \cdot 10^{-3}$	$3,562 \cdot 10^{-2}$	$2,059 \cdot 10^{-2}$	$6,174 \cdot 10^{-4}$	$1,721 \cdot 10^{-8}$	753
773	$5,746 \cdot 10^{-3}$	$2,193 \cdot 10^{-3}$	$6,952 \cdot 10^{-2}$	$5,278 \cdot 10^{-2}$	$1,258 \cdot 10^{-3}$	$4,064 \cdot 10^{-8}$	773
800	$1,282 \cdot 10^{-2}$	$4,927 \cdot 10^{-3}$	$1,621 \cdot 10^{-1}$	$1,735 \cdot 10^{-1}$	$3,092 \cdot 10^{-3}$	$1,199 \cdot 10^{-7}$	800
823	$2,432 \cdot 10^{-2}$	$9,389 \cdot 10^{-3}$	$3,183 \cdot 10^{-1}$	$4,472 \cdot 10^{-1}$	$6,326 \cdot 10^{-3}$	$2,829 \cdot 10^{-7}$	823
842,25	$4,043 \cdot 10^{-2}$	$1,565 \cdot 10^{-2}$	$5,432 \cdot 10^{-1}$	$9,456 \cdot 10^{-1}$	$1,114 \cdot 10^{-2}$	$5,567 \cdot 10^{-7}$	842,25

T [°K]	$\frac{a}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\ell \cdot \text{mmHg}} \right]$	$\frac{n_{Fe(s)}}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\ell} \right]$	$\frac{n_{Fe_2(s)}}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\ell} \right]$	p_{tot} [mmHg]	
673	$2,38265 \cdot 10^{-5}$	$3,661 \cdot 10^{-9}$	$4,730 \cdot 10^{-5}$	$2,118 \cdot 10^{-3}$	Erwärmen von FeJ_2 in einer Ampulle
723	$2,21788 \cdot 10^{-5}$	$2,359 \cdot 10^{-8}$	$4,685 \cdot 10^{-5}$	$1,837 \cdot 10^{-2}$	
753	$2,12951 \cdot 10^{-5}$	$6,372 \cdot 10^{-8}$	$4,564 \cdot 10^{-5}$	$6,104 \cdot 10^{-2}$	$\frac{n_{Fe}^0}{V} = 4,735 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\ell}$
773	$2,07442 \cdot 10^{-5}$	$1,181 \cdot 10^{-7}$	$4,357 \cdot 10^{-5}$	$1,315 \cdot 10^{-1}$	
800	$2,00440 \cdot 10^{-5}$	$2,582 \cdot 10^{-7}$	$3,683 \cdot 10^{-5}$	$3,564 \cdot 10^{-1}$	$n_{J}^0 = 2 n_{Fe}^0$ Fe und FeJ_2 sind als Bodenkörper vor- handen.
823	$1,94839 \cdot 10^{-5}$	$4,815 \cdot 10^{-7}$	$2,312 \cdot 10^{-5}$	$8,055 \cdot 10^{-1}$	
842,25	$1,90388 \cdot 10^{-5}$	$7,889 \cdot 10^{-7}$	0	1,556	

Fall B							
T [°K]	$p_1 = p_J$ [mmHg]	$p_2 = p_{J_2}$ [mmHg]	$p_3 = p_{FeJ_2}$ [mmHg]	$p_4 = p_{Fe_2J_4}$ [mmHg]	$p_5 = p_{FeJ_3}$ [mmHg]	$p_6 = p_{Fe_2J_6}$ [mmHg]	T [°K]
842,25	$4,043 \cdot 10^{-2}$	$1,565 \cdot 10^{-2}$	$5,432 \cdot 10^{-1}$	$9,456 \cdot 10^{-1}$	$1,114 \cdot 10^{-2}$	$5,567 \cdot 10^{-7}$	842,25
900	$9,582 \cdot 10^{-2}$	$2,194 \cdot 10^{-2}$	$8,127 \cdot 10^{-1}$	$8,795 \cdot 10^{-1}$	$1,069 \cdot 10^{-2}$	$1,465 \cdot 10^{-7}$	900
1000	$3,258 \cdot 10^{-1}$	$3,350 \cdot 10^{-2}$	1,365	$6,891 \cdot 10^{-1}$	$9,061 \cdot 10^{-3}$	$1,700 \cdot 10^{-8}$	1000
1100	$8,394 \cdot 10^{-1}$	$4,246 \cdot 10^{-2}$	1,869	$4,533 \cdot 10^{-1}$	$6,717 \cdot 10^{-3}$	$2,101 \cdot 10^{-9}$	1100

T [°K]	$\frac{a}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\ell \cdot \text{mmHg}} \right]$	$\frac{n_{Fe(s)}}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\ell} \right]$	p_{tot} [mmHg]	$\frac{dg}{dp_1}$	Grenzfall Erwärmen von FeJ_2 in einer Ampulle
842,25	$1,90388 \cdot 10^{-5}$	$7,889 \cdot 10^{-7}$	1,556	$4,330 \cdot 10^2$	$\frac{n_{Fe}^0}{V} = 4,735 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\ell}$
900	$1,78169 \cdot 10^{-5}$	$1,340 \cdot 10^{-6}$	1,821	$1,837 \cdot 10^2$	
1000	$1,60352 \cdot 10^{-5}$	$3,222 \cdot 10^{-6}$	2,422	$5,226 \cdot 10^1$	$n_{J}^0 = 2 n_{Fe}^0$ Nur Fe ist als Bodenkörper vorhanden Verwendeter Wert für die Gaskonstante:
1100	$1,45775 \cdot 10^{-5}$	$6,786 \cdot 10^{-6}$	3,211	$1,882 \cdot 10^1$	

$$R = 62,36266 \frac{\ell \cdot \text{mmHg}}{\text{mol} \cdot \text{°K}}$$

Der Spaltenrang der Matrix E ist drei. In A nehmen wir folgende Umformungen vor: Die dritte Spalte wird von der ersten abgezählt. Dann wird das Zweifache der dritten Spalte von der zweiten abgezählt. Im letzten Schritt subtrahieren wir das Dreifache der zweiten Spalte von der ersten.

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 2 & 4 & 2 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 0 & 4 & 2 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

Der Spaltenrang der Matrix A ist zwei.

Ganz allgemein gilt: Für jede Matrix A ist der Zeilenrang gleich dem Spaltenrang und wird als Rang rgA bezeichnet. Den Rang einer Stöchiometriematrix bezeichnen wir mit R^* .

Wird zu einer Spalte das s -fache einer anderen Spalte addiert ($s =$ beliebige reelle Zahl), so spricht man von einer auf A angewandten *elementaren Spaltenoperation*. Geht man jeweils durch elementare Spaltenoperationen von A zu A_1 , von A_1 zu A_2 usw., schließlich von A_{p-1} zu A_p über, so wird gesagt, A_p sei durch *erlaubte Spaltenoperation* aus A hervorgegangen (kurz gesagt: endlich viele nacheinander ausgeführte Spaltenoperationen ergeben eine erlaubte Spaltenoperation). Die *elementare Zeilenoperation* und die *erlaubte Zeilenoperation* werden genau gleich definiert. Die Vertauschung zweier Spalten (bzw. Zeilen) mit Vorzeichenänderung bei einer derselben ist z.B. eine erlaubte Spalten- (bzw. Zeilen-)operation.

Tab. I (Fortsetzung)

T [°K]	Fall C						T [°K]
	p ₁ = p _J [mmHg]	p ₂ = p _{J₂} [mmHg]	p ₃ = p _{FeJ₂} [mmHg]	p ₄ = p _{Fe₂J₄} [mmHg]	p ₅ = p _{FeJ₃} [mmHg]	p ₆ = p _{Fe₂J₆} [mmHg]	
900	3,528	2,974 · 10 ¹	7,584 · 10 ⁻¹	7,659 · 10 ⁻¹	3,671 · 10 ⁻¹	1,730 · 10 ⁻⁴	900
950	6,062	3,025 · 10 ¹	1,035	7,272 · 10 ⁻¹	3,156 · 10 ⁻¹	4,894 · 10 ⁻⁵	950
1000	9,778	3,018 · 10 ¹	1,345	6,697 · 10 ⁻¹	2,681 · 10 ⁻¹	1,489 · 10 ⁻⁵	1000
1050	1,489 · 10 ¹	2,941 · 10 ¹	1,676	6,001 · 10 ⁻¹	2,246 · 10 ⁻¹	4,781 · 10 ⁻⁶	1050
1100	2,151 · 10 ¹	2,788 · 10 ¹	2,012	5,253 · 10 ⁻¹	1,853 · 10 ⁻¹	1,599 · 10 ⁻⁶	1100

T [°K]	a $\left[\frac{\text{mol}}{\ell \cdot \text{mmHg}} \right]$	p _{tot} [mmHg]	$\frac{\partial a}{\partial p_1} = a_{11}$	$\frac{\partial \beta}{\partial p_1} = a_{21}$	$\frac{\partial a}{\partial p_3} = a_{12}$	$\frac{\partial \beta}{\partial p_3} = a_{22}$	det A
900	1,78169 · 10 ⁻⁵	3,516 · 10 ¹	3,482 · 10 ¹	1,043 · 10 ⁻¹	4,850 · 10 ⁻¹	5,525	1,923 · 10 ³
950	1,68792 · 10 ⁻⁵	3,839 · 10 ¹	2,102 · 10 ¹	5,209 · 10 ⁻²	3,051 · 10 ⁻¹	4,115	8,647 · 10 ¹
1000	1,60352 · 10 ⁻⁵	4,224 · 10 ¹	1,337 · 10 ¹	2,742 · 10 ⁻²	1,993 · 10 ⁻¹	3,190	4,266 · 10 ¹
1050	1,52717 · 10 ⁻⁵	4,680 · 10 ¹	8,913	1,508 · 10 ⁻²	1,340 · 10 ⁻¹	2,566	2,287 · 10 ¹
1100	1,45775 · 10 ⁻⁵	5,211 · 10 ¹	6,193	8,615 · 10 ⁻³	9,208 · 10 ⁻²	2,136	1,323 · 10 ¹

Erwärmen von FeJ₂ in einer Ampulle unter Beigabe von J₂.

Kein Bodenkörper mehr vorhanden $\frac{n_{\text{Fe}}^0}{V} = 4,735 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\ell}$

$$\frac{n_{\text{Fe}}^0}{V} = 122,370 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\ell}$$

Eine elementare Spaltenoperation ändert weder den Spalten- noch den Zeilenrang der Matrix. Für eine elementare Zeilenoperation gilt das Gleiche.

Bei der Bestimmung des Ranges der Matrix A haben wir von diesem intuitiv leicht verständlichen Satz bereits Gebrauch gemacht. Weil Stöchiometriematrizen im allgemeinen sehr viele Nullen aufweisen, kann ihr Rang mit Hilfe dieses Satzes leicht von Hand ermittelt werden. Für eine Programmierung muß das Verfahren systematisiert werden (vgl. z. B. ¹⁰). Als Beispiel wählen wir die 9*10-Matrix (13). Wir numerieren die Spalten in (13) von links nach rechts. Durch Vertauschen von Zeilen und Spalten erhalten wir folgende Matrix:

	(2)	(4)	(6)	(7)	(9)	(3)	(5)	(1)	(8)
1 (2)	1	0	0	0	0	0	0	-2	0
2 (5)	-1	1	0	0	0	0	1	0	0
3 (10)	0	0	6	0	0	0	-3	0	0
4 (1)	0	0	0	-2	0	0	0	2	0
5 (8)	0	0	0	0	2	0	2	0	-2
6 (7)	0	1	0	0	0	-2	0	0	0
7 (9)	0	0	6	0	2	-2	-1	0	0
8 (3)	0	0	0	-2	0	0	1	0	2
9 (4)	0	0	0	0	0	2	1	-2	0
10 (6)	0	0	0	0	0	2	0	0	-2

Addiert man in dieser Matrix die erste Zeile zur zweiten, subtrahiert die so entstandene zweite Zeile

von der sechsten, die vierte Zeile von der achten, die dritte, die fünfte und die neu entstandene sechste Zeile von der siebten und addiert schließlich die neu entstandene sechste Zeile zur zehnten Zeile, so erhält man folgende Matrix:

1	0	0	0	0	0	0	-2	0	1	
	1	0	0	0	0	1	-2	0	2	
		6	0	0	0	-3	0	0	3	
			-2	0	0	0	2	0	4	
				2	0	2	0	-2	5	
					-2	-1	2	0	6	
						1	-2	2	7	
						1	-2	2	8	
						2	1	-2	9	
							-1	2	-2	10

Die siebente und achte Zeile dieser Matrix sind identisch und die zehnte Zeile unterscheidet sich nur durch das Vorzeichen. Ebenso sind die sechste und neunte Zeile bis auf das Vorzeichen identisch. Die achte, neunte und zehnte Zeile können also gestrichen werden.

Damit wurde die Matrix (13) in wenigen Schritten auf Dreiecksform gebracht. Nur sieben Zeilen sind linear unabhängig. Also ist der Rang R* = 7.

Wir danken Herrn Prof. E. SCHUMACHER für wertvolle Anregungen.

Diese Arbeit ist Teil des Projektes Nr. 2.034-0.73 des Schweizerischen Nationalfonds.

- ¹ GION CALZAFERRI u. TH. DUBLER, Ber. Bunsen. Ges. phys. Chem. **76**, 1143 [1972].
- ² F. J. ZELEZNIK u. S. GORDON, Ind. Eng. Chem. Fundamentals **6**, 27 [1968].
- ³ A. BAUDER u. Hs. H. GÜNTARD, Helv. **55**, 2263 [1972].
- ⁴ G. R. GAVALAS, "Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems," Springer Verlag, New York 1968.
- ⁵ Technique of Inorganic Chemistry, Vol. I, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York 1963.
- ⁶ Stability Constants, Supplement No. 1, Special Publication No. 25. The Chemical Society, London 1971.
- ⁷ G. M. MURPHY, J. Chem. Phys. **4**, 344 [1936]; W. E. ZAUGG u. N. W. GREGORY, J. Chem. Phys. **70**, 490 [1966]; H. SCHÄFER u. W. J. HÖNES, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 63 [1956].
- ⁸ C. MAISSEN, Diss. Nr. 746, Institut für anorganische Chemie der Universität Fribourg (CH) 1975.
- ⁹ ERNST PESCHL, Analytische Geometrie und Lineare Algebra, BI-Hochschultaschenbücher, Mannheim 15/15 a, 1964.
- ¹⁰ WALTER NEF, Lehrbuch der Linearen Algebra, Birkhäuser Verlag, Basel 1966.