

Anwendung des Matrizenkalküls in der chemischen Thermodynamik *

Von B. MILIĆEVIĆ

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Einleitung

In der jüngsten Zeit ist eine zunehmende Anwendung von Matrizen in der Thermodynamik, Kinetik und Reaktionstechnik bemerkbar geworden. Dabei hat sich der übersichtliche und zeitsparende Formalismus der Matrizen- bzw. Vektorrechnung als besonders vorteilhaft für die Problemformulierung erwiesen, insbesondere wenn anschließend die Anwendung von Rechenmaschinen vorgesehen ist.

Im folgenden soll anhand von mehreren Beispielen ein Einblick in diese Art der Behandlung der Thermodynamik gegeben werden, wobei nicht unerwähnt bleiben darf, daß dadurch die beiden Haupttätigkeitsgebiete von JOSIAH WILLARD GIBBS – die Thermodynamik¹ und die Vektorrechnung² – eigentlich eng miteinander in Zusammenhang gebracht werden können.

Die Notation in diesem Artikel unterscheidet sich zum Teil von derjenigen in den Originalarbeiten, aber nur auf diese Weise ist es möglich gewesen, Verwechslungen zu vermeiden. Im Text werden keine Erklärungen über Matrizenrechnung gegeben, jedoch sind im Appendix die für das Verständnis des Stoffes notwendigen Begriffe zusammengefaßt, wobei für Einzelheiten auf die entsprechende Literatur hingewiesen werden muß³.

I. Ableitung thermostatischer Zusammenhänge

Die besondere Symmetrie der thermostatischen Gleichungen ermöglicht es, sie in eine ganz einfache Matrizenform zusammenzufassen. Die gewonnenen Matrizengleichungen liefern dann schnell Resultate, die sonst nach anderen Rechenmethoden⁴ zu erhalten sind.

1.1. Das Einkomponentensystem

Es wird ein homogenes makroskopisches System betrachtet, und zwar für den Fall, wenn keine äußeren Felder vorhanden sind und die Grenzflächenerscheinungen vernachlässigt werden können. Die Energie U dieses Systems sowie die drei Legendreschen Transformationen, die Enthalpie H , die Gibbssche Funktion G und die Helmholtzsche Funktion F , können als Funktionen der thermodynamischen Variablen (P = Druck, V = Volumen, S = Entropie und T = Temperatur) dargestellt werden. Bekanntlich gilt

$$G = H - ST \quad (1.1.1)$$

$$F = G - PV \quad (1.1.2)$$

$$U = F + ST \quad (1.1.3)$$

$$H = U + PV \quad (1.1.4)$$

oder auch

$$G = F + PV \quad (1.1.5)$$

$$F = U - ST \quad (1.1.6)$$

$$U = H - PV \quad (1.1.7)$$

$$H = G + ST \quad (1.1.8)$$

Wenn jetzt aus (1) und (7) das H , aus (2) und (8) das G , aus (3) und (5) das F und aus (4) und (6) das U eliminiert werden, folgt:

$$\begin{aligned} G - U &= PV - ST \\ F - H &= -ST - PV \\ U - G &= -PV + ST \\ H - F &= PV + ST \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

Nach KYAME⁵ werden nun folgende Vektoren und Matrizen⁶ definiert:

* Am 7. November 1963 im Kolloquium des Laboratoriums für physikalische Chemie der ETH vorgetragen.

¹ J. W. GIBBS, *The Scientific Papers*, Vol. I, Dover Publ. Inc., New York 1961.

² J. W. GIBBS, *op. cit.*, Vol. II.

³ Vgl. z. B. R. BELLMAN, *Introduction to Matrix Analysis*, McGraw-Hill, New York 1960; R. ZURMÜHL, *Matrizen*, Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1961.

⁴ P. W. BRIDGMAN, *Physic. Rev.* (2) 3 (1914) 273; A. N. SHAW, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A* 234 (1935) 299; H. GÜNTARD und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 925; H. MAUSER, *Z. Naturforsch.* 15b (1960) 421.

⁵ J. J. KYAME, *Amer. J. Physics* 25 (1957) 67.

⁶ Zum Unterschied von skalaren Größen werden in folgenden Vektoren (kleine Buchstaben) und $r \times k$ Matrizen (große Buchstaben) mit dick ausgezogener Schrift bezeichnet. Grundsätzlich werden nur Spaltenvektoren verwendet. Die in Skalarproduktion auftretenden Zeilenvektoren sind demnach als transportierte (\sim) Spaltenvektoren angegeben.

der Variablenvektor

$$\boldsymbol{\chi} = \begin{bmatrix} P \\ T \\ V \\ S \end{bmatrix} \quad (1.1.10)$$

der «Potential»-Vektor

$$\boldsymbol{\Phi} = \begin{bmatrix} G \\ F \\ U \\ H \end{bmatrix} \quad (1.1.11)$$

die Kyame-Matrix

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} V & -S & 0 & 0 \\ 0 & -S & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P & T \\ V & 0 & 0 & T \end{bmatrix} \quad (1.1.12)$$

die Einheitsmatrix

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.1.13)$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial G}{\partial T} \\ \frac{\partial F}{\partial T} \\ \frac{\partial U}{\partial T} \\ \frac{\partial H}{\partial T} \end{bmatrix}_P = \begin{bmatrix} V & -S & 0 & 0 \\ 0 & -S & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P & T \\ V & 0 & 0 & T \end{bmatrix}$$

sowie die Matrix

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.1.14)$$

Das Gleichungssystem (9) lautet demnach in Matrizenform

$$(\mathbf{I} - \mathbf{K}) \boldsymbol{\Phi} = \mathbf{K} \boldsymbol{\chi}. \quad (1.1.15)$$

Nach der Differenzierung von (15) und der Trennung der zueinander zugehörigen Variablen und Potentials folgt

$$\mathbf{I} d\boldsymbol{\Phi} = - (d\mathbf{K}) \boldsymbol{\chi} \quad (1.1.16)$$

bzw.

$$d\boldsymbol{\Phi} = \mathbf{K} d\boldsymbol{\chi}. \quad (1.1.17)$$

Die beiden Gleichungen (16) und (17) geben die vereinigten Hauptgesetze der Thermodynamik wieder, wobei die letzte Gleichung wegen ihrer Einfachheit besonders vorteilhaft ist.

Nach der Matrizenmultiplikation bekommt man aus (17) sofort die bekannten Beziehungen

$$\begin{aligned} dG &= VdP - SdT \\ dF &= -SdT - PdV \\ dU &= -PdV + TdS \\ dH &= VdP + TdS \end{aligned} \quad (1.1.18)$$

Die Gleichung (17) kann auch als Ausgangspunkt für die Berechnung von partiellen Ableitungen dienen. Für irgendwelche zwei Variablen des Vektors $\boldsymbol{\chi}$ gilt nämlich

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{\Phi}}{\partial x} \right)_y = \mathbf{K} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial x} \right)_y, \quad (1.1.19)$$

und es folgt z. B. für $x = T$ und $y = P$

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{\partial V}{\partial T} \\ \frac{\partial S}{\partial T} \end{bmatrix}_P = \begin{bmatrix} -S \\ -S - P \frac{\partial V}{\partial T} \\ -P \frac{\partial V}{\partial T} + T \frac{\partial S}{\partial T} \\ T \frac{\partial S}{\partial T} \end{bmatrix}_P \quad (1.1.20)$$

Wenn z eine dritte Variable von $\boldsymbol{\chi}$ ist, gilt für die zweiten Ableitungen

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\Phi}}{\partial x} \right)_y \right]_w = \left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial z} \right)_w \left(\frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial x} \right)_y + \mathbf{K} \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial y} \right)_x \right]_w \quad (1.1.21)$$

bzw. im Falle nur zweier Variablen

$$\left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial \boldsymbol{\chi}}{\partial y} \right)_x, \quad (1.1.22)$$

wobei die Gleichung (22) die bekannten Maxwell'schen Beziehungen in Matrizenform wiedergibt. Für das konkrete Beispiel (20) folgt aus (22) sofort

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (1.1.23)$$

Es sei noch bemerkt, daß anstatt der Kyame-Matrix K selbstverständlich auch anders zusammengesetzte Matrizen verwendet werden können, wodurch nur die Reihenfolge der Gleichungen geändert wird.

1.2. Das Mehrkomponentensystem

Der in 1.1. verwendete Matrizenformalismus kann auch für Mehrkomponentensysteme verallgemeinert werden⁷. Unter den schon erwähnten Bedingungen soll das System aus r -Komponenten bestehen, welche sich im chemischen Gleichgewicht befinden. Wenn mit n_i die Molenzahl der i -ten Komponente bezeichnet wird, ist die Zusammensetzung des Systems durch den Vektor

$$n = \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ n_r \end{bmatrix} \quad (1.2.1)$$

gegeben. Da weiterhin für das chemische Potential der i -ten Komponente

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P} \quad (1.2.2)$$

bzw. abgekürzt geschrieben

$$\mu_i = \mu_{1i} = \mu_{2i} = \mu_{3i} = \mu_{4i} \quad (1.2.3)$$

gilt, definieren CARROLL und KYAME⁷ die Matrix

$$M = \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \cdot & \cdot & \mu_{1r} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \cdot & \cdot & \mu_{2r} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \cdot & \cdot & \mu_{3r} \\ \mu_{41} & \mu_{42} & \cdot & \cdot & \mu_{4r} \end{bmatrix} \quad (1.2.4)$$

womit man anstatt (1.1.17) zur Matrixgleichung

$$d\Phi = K d\chi + M dn \quad (1.2.5)$$

kommt. Das entsprechende Integral lautet jetzt

$$(I - I) (\Phi - M n) = K \chi. \quad (1.2.6)$$

Für Systeme, welche aus mehreren Phasen (Index π) bestehen, ist weiterhin

$$d\Phi = \sum_{\pi} (K_{\pi} d\chi_{\pi} + M_{\pi} dn_{\pi}) \quad (1.2.7)$$

und

$$(I - I) (\Phi - \sum_{\pi} M_{\pi} n_{\pi}) = \sum_{\pi} K_{\pi} \chi_{\pi} \quad (1.2.8)$$

zu setzen.

⁷ P. J. CARROLL jr. und J. J. KYAME, *Amer. J. Physics* 30 (1962) 282.

2. Vektorielle Darstellung der thermodynamischen Zustandsfunktionen

Neben der Anwendung der Matrizen in der Thermodynamik als Rechenhilfe können Überlegungen auf Grund des Vektorbegriffes auch zu einem tieferen Verständnis der Struktur der thermodynamischen Zustandsfunktionen führen.

2.1. Thermodynamische Feldtheorie⁸

Es soll wiederum ein homogenes geschlossenes System betrachtet werden, welches aus r Komponenten zusammengesetzt ist. Durch chemische Reaktionen zwischen den Systemkomponenten kann jedoch die ursprüngliche Zusammensetzung des Systems verändert werden, wobei die jeweilige Zusammensetzung durch den Vektor n (1.2.1), welcher einen Euklidischen E_r^n -Raum aufspannt, eindeutig bestimmt ist. Es wird nun als Postulat angenommen, daß die Gibbssche Fundamentalgleichung auch für Nichtgleichgewichtszustände gültig ist, insofern sich das System nicht sehr weit vom Gleichgewicht befindet⁹.

Bei isotherm-isobaren Bedingungen kann demnach für das betrachtete System die Gibbssche Funktion G als eine skalare Punktfunktion von n definiert werden, d. h.

$$G = G(n). \quad (2.1.1)$$

Der Gradient dieses Skalarfeldes

$$\tilde{g} \equiv \text{grad } G \quad (2.1.2)$$

soll im weiteren *Gibbsian* genannt werden. Im Falle, daß im System nur drei Komponenten anwesend sind, muß wegen (2) immer auch

$$\text{rot } \tilde{g} = \tilde{0} \quad (2.1.3)$$

gelten. Mit anderen Worten kann unter der gegebenen Einschränkung das Feld des Gibbsians als ein wirbelfreies Vektorfeld betrachtet werden. Der Ausdruck (3) führt sofort zu

$$\frac{\partial g_i}{\partial n_j} = \frac{\partial g_j}{\partial n_i}, \quad (2.1.4)$$

wobei die letzte Bedingung auch für beliebiges r gültig bleibt¹⁰.

⁸ B. MILIĆEVIĆ, Auszüge aus einer bis zurzeit unveröffentlichten Arbeit.

⁹ Vgl. J. PRIGOGINE, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience Publishers, New York 1961, S. 93.

¹⁰ Der entsprechende Satz für mehrdimensionale Räume lautet: Wenn mit g ein absoluter Vektor bezeichnet ist, dann wird der schiefssymmetrische absolute Tensor

$$C_{ij} \equiv \frac{\partial g_i}{\partial n^j} - \frac{\partial g_j}{\partial n^i}$$

identisch gleich Null sein, wenn und nur wenn g den Gradienten eines absoluten Skalars darstellt.

Das totale Differential von (1) ist durch das Skalarprodukt

$$dG = \tilde{\mathbf{g}} d\mathbf{n} = (d\tilde{\mathbf{n}}) \mathbf{g} \quad (2.1.5)$$

gegeben. Da aber G nach Definition eine Eulersche positiv homogene Funktion der Dimension 1 ist, muß als Integral von (5)

$$G = \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{g} \quad (2.1.6)$$

gesetzt werden. Aus (5) und (6) folgt demnach unmittelbar

$$\tilde{\mathbf{n}} d\mathbf{g} = 0. \quad (2.1.7)$$

Der Ausdruck (7) ist in der Thermodynamik als die Gibbs-Duhem-Gleichung bekannt und verlangt für jeden vom Gleichgewicht nicht zu weit entfernten Zustand des Systems die Orthogonalität der beiden Vektoren. Das totale Differential des Gibbsians kann auch als

$$d\mathbf{g} = \mathbf{G}' d\mathbf{n} \quad (2.1.8)$$

geschrieben werden, wobei wegen (4) \mathbf{G}' eine symmetrische Matrix

$$\mathbf{G}' = \begin{bmatrix} T(1 - 1/n T) \\ -T^2/2 \\ -T^3/6 \\ -T^4/12 \\ -3T^{-1/2} \\ 1 \\ -T \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} T \\ T^2/2 \\ T^3/3 \\ T^4/4 \\ -T^{-1} \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{\sigma} = \begin{bmatrix} 1/n T \\ T \\ T^2/2 \\ T^3/3 \\ -T^{-2/2} \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.4)$$

$$\mathbf{G}' = \tilde{\mathbf{G}}' = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_r} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} & & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_r} \\ \vdots & & & \vdots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_r} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_r} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_r^2} \end{bmatrix} \quad (2.1.9)$$

darstellt. Nach dem Einsetzen von (8) und (7) bekommt man die bilineare Form

$$\tilde{\mathbf{n}} \mathbf{G}' d\mathbf{n} = 0. \quad (2.1.10)$$

Da ferner für beliebiges $d\mathbf{n}$ die bilineare Form (10) gleich Null bleiben muß, folgt als Nullvektor

$$\tilde{\mathbf{n}} \mathbf{G}' = \tilde{\mathbf{o}}. \quad (2.1.11)$$

Die Vektorgleichung (11) stellt die bekannten thermodynamischen Beziehungen zwischen partiellen molaren Größen dar.

2.2. Die Matrix der thermodynamischen Eigenschaften

Analog der Gleichung (2.1.6) können auch andere Zustandsfunktionen für Mehrkomponentensysteme als Skalarprodukte ausgedrückt werden, wie z. B.

$$H = \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{h} \quad (2.2.1)$$

oder

$$S = \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{s}. \quad (2.2.2)$$

Um die Werte dieser Funktionen bei verschiedenen Temperaturen zu bekommen, transformiert WIEDERKEHR¹¹ die Vektoren \mathbf{g} , \mathbf{h} und \mathbf{s} in ein Produkt einer Matrix \mathbf{W} und der entsprechenden temperaturabhängigen Vektoren, welche er durch ein Approximationsverfahren berechnet. Die Gleichungen (2.1.6), (1) und (2) lauten demnach

$$\begin{aligned} G &= \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{W} \boldsymbol{\gamma} \\ H &= \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{W} \boldsymbol{\kappa} \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

$$S = \tilde{\mathbf{n}} \mathbf{W} \boldsymbol{\sigma}$$

Die thermischen Vektoren von WIEDERKEHR haben die folgende Gestalt

wobei T in Kilograd Kelvin eingesetzt wird. Die Werte der Elemente der Matrix

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & w_{17} \\ w_{21} & w_{22} & & w_{27} \\ \vdots & & & \vdots \\ w_{r1} & w_{r2} & \dots & w_{r7} \end{bmatrix} \quad (2.2.5)$$

können aus einer Tabelle abgelesen werden, welche ebenfalls von WIEDERKEHR für eine Anzahl von chemischen Elementen und Verbindungen berechnet wurde¹¹.

Ein Beispiel: in einem gegebenen Moment enthält ein System 16 Mole Wasserdampf, 84 Mole Wasserstoff, 78 Mole Kohlenmonoxid, 6 Mole Kohlendioxid und 20 Mole Kohlenstoff. Die Temperatur beträgt 1500°K und der Druck 2 atm. Unter der Voraussetzung, daß die Mischungsenthalpie gleich Null ist, welchen Wert hat die Enthalpie des betrachteten Systems?

¹¹ R. R. V. WIEDERKEHR, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 1192.

Aus den Formeln (3), (4), (5) und der Tabelle von WIEDERKEHR folgt unmittelbar

$$H = [16 \ 84 \ 78 \ 6 \ 20] \begin{bmatrix} 8.1450 & 3.01067 & -0.58002 & 0.038404 & -0.754 & -61.778 & 52.504 \\ 5.7441 & 1.63599 & -0.24848 & 0.016153 & -0.072 & -1.449 & 38.231 \\ 8.1394 & 0.49549 & -0.09277 & 0.006585 & -0.619 & -30.212 & 55.264 \\ 13.6505 & 0.78634 & -0.14275 & 0.010832 & -1.325 & -101.398 & 62.953 \\ 5.9526 & 0.09009 & 0.04753 & -0.004650 & -0.946 & -4.138 & 5.267 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1.500 \\ 1.125 \\ 1.125 \\ 1.265 \\ -0.6667 \\ 1.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$$

bzw. nach Durchführung der Multiplikation $H = -1712.070$ kcal.

3. Chemische Reaktionen

Entsprechend dem Rahmen dieses Artikels werden hier die chemischen Reaktionen nur von der thermodynamischen bzw. thermostatischen Seite her diskutiert. Für die Anwendung der Matrizenrechnung in der Reaktionskinetik kann auf die ausführliche Abhandlung von WEI und PRATER¹² hingewiesen werden.

3.1. Thermostatische Bedingungen für das Gleichgewicht⁸

Bekanntlich ist die Thermostatik auf einem Extremumprinzip aufgebaut, welches ein Maximalisieren der Entropie bzw. Minimalisieren der Komponenten des Vektors \mathcal{O} für einen bestimmten Zustand des Systems – genannt Gleichgewicht – verlangt.

Ganz allgemein genommen würde das z. B. im Falle der Gleichung (2.1.1) heißen, die notwendigen und hinreichenden Bedingungen zu finden, welche für das Bestehen eines relativen Minimums der Funktion G erforderlich sind.

Nach den Regeln der Differentialrechnung ist die notwendige Bedingung für das Bestehen eines Extremums von G durch

$$dG = 0 \quad (3.1.1)$$

bzw.

$$\tilde{g} = \tilde{o} \quad (3.1.2)$$

gegeben, unter der Voraussetzung, daß im Bereich des Extremums die Funktion G stetig und nach allen Komponenten von n differenzierbar ist.

Im Falle, daß die Funktion G in der Umgebung des Extremums stetig und zweimal stetig differenzierbar ist sowie (1) bzw. (2) erfüllt, kann auch die hinreichende Bedingung für das Bestehen eines Minimums gefunden werden. Zu diesem Zweck betrachtet man die Taylorsche Reihe

$$\Delta G = \tilde{g} dn + \frac{1}{2!} d\tilde{n} G' dn + \dots, \quad (3.1.3)$$

und man spricht von einer für das Bestehen des Minimums hinreichenden Bedingung, wenn

$$d^2 G = \frac{1}{2} d\tilde{n} G' dn > 0 \quad (3.1.4)$$

gilt bzw. wenn die quadratische Form (4) positiv definit ist.

Das in 2.1 betrachtete System wurde durch die Nebenbedingung, daß es geschlossen ist, charakterisiert, d. h. als Massenerhaltungsgesetz gilt

$$\tilde{m} n = \text{konst.} \quad (3.1.5)$$

bzw.

$$\tilde{m} dn = 0, \quad (3.1.6)$$

wenn mit m der Vektor der Molekulargewichte der im System anwesenden Komponenten bezeichnet ist. Die notwendige Bedingung für das Bestehen des Gleichgewichtes unter Berücksichtigung der Nebenbedingung (6) kann nun mittels der Lagrangeschen Multiplikationsregel gefunden werden, d. h. man setzt

$$dG - \lambda \tilde{m} dn = (\tilde{g} - \lambda \tilde{m}) dn = 0, \quad (3.1.7)$$

wobei, da dn beliebig sein kann, gleich

$$g = \lambda m = \mu \quad (3.1.8)$$

folgt, wenn mit λ der konstante Lagrangesche Multiplikator und mit μ der Vektor der chemischen Potentiale bzw. der Gleichgewichtswert des Gibbsians bezeichnet ist.

3.2. Chemische Formeln in Matrizenform

Neuerdings hat SPIALTER¹³ den interessanten Vorschlag gemacht, die Strukturformeln der chemischen Verbindungen in Form von quadratischen Matrizen zu schreiben, was für die Anwendung in den Computern besonders vorteilhaft ist. Dabei kann entweder mit der Matrix selbst oder mit ihrer Determinante operiert werden. Die neue chemische Symbolik ist aus den folgenden Beispielen verständlich:

$$\text{H-Cl} \quad \det \begin{bmatrix} \text{H} & 1 \\ 1 & \text{Cl} \end{bmatrix} = \text{HCl} - 1$$

$$\text{O=C=O} \quad \det \begin{bmatrix} \text{C} & 2 & 2 \\ 2 & \text{O} & 0 \\ 2 & 0 & \text{O} \end{bmatrix} = \text{CO}^2 - 8\text{O}$$

¹² J. WEI und C. D. PRATER, The Structure and Analysis of Complex Reaction Systems, *Advances in Catalysis* 13 (1962) 204–392.

¹³ L. SPIALTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2012.

(Null = 0, Sauerstoff = O), wenn die Regel beachtet wird, daß auf der Hauptdiagonale die Atome der chemischen Verbindung aufgetragen sind und die Bindungen zwischen den Atomen mit Zahlen angegeben werden.

Die chemische Thermodynamik ist zwar an der Struktur der Verbindungen kaum interessiert, jedoch kann aus der Strukturformelmatrix der Begriff des Atomvektors abgeleitet werden, welcher in der Stöchiometrie eine Rolle spielt. Jede Spialtersche Matrix kann nämlich als ein Matrizenprodukt dargestellt werden, z. B. im Falle von HCl als

$$\begin{bmatrix} \text{H} & 1 \\ 1 & \text{Cl} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{H} & 0 \\ 0 & \text{Cl} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1/\text{H} \\ 1/\text{Cl} & 1 \end{bmatrix}$$

wobei die erste Matrix des Produktes nur die Verbindung zwischen H und Cl symbolisiert und die zweite Matrix die Bindungsart zwischen den beiden Atomen angibt. Nun kann auch

$$\begin{bmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{H} & 0 \\ 0 & \text{Cl} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

geschrieben werden, wodurch man zum symbolischen Vektor der Atomarten gelangt.

3.3. Stöchiometrie¹⁴

Nochmals soll das schon beschriebene homogene System betrachtet werden. In ihm sollen b_1, b_2, \dots, b_r unter sich verschiedene Verbindungen vorhanden sein. Diese Verbindungen können analog 3.2 ebenfalls mittels eines symbolischen Vektors \mathbf{b} charakterisiert werden. Wenn jetzt im System s Reaktionen simultan ablaufen, ist die Stöchiometrie durch die Matrixgleichung¹⁵

$$\tilde{\mathbf{N}} \mathbf{b} = \mathbf{o} \quad (3.3.1)$$

gegeben, wobei $\tilde{\mathbf{N}}$ die sogenannte stöchiometrische Matrix und mit \mathbf{o} der Kolonnen-Nullvektor bezeichnet ist. (Im Falle nur einer einzigen Reaktion wird $\tilde{\mathbf{N}}$ durch den entsprechenden stöchiometrischen Vektor $\tilde{\mathbf{v}}$ und der Nullvektor durch den Skalar Null ersetzt.) Die Elemente von $\tilde{\mathbf{N}}$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten ν_{rs} , welche für entstehende Stoffe positiv und für verschwindende Stoffe negativ zu zählen sind.

Es ist nun leicht einzusehen, daß die Zahl der voneinander unabhängigen Reaktionen im betrachteten System dem Rang der Matrix $\tilde{\mathbf{N}}$ entsprechen wird. Also, mit anderen Worten, wird die Bedingung, daß alle s -Reaktionen unabhängig sind, durch den Rang s der Matrix gegeben sein.

Jede von den Verbindungen ist aus chemischen Elementen zusammengesetzt. Wenn e_1, e_2, \dots, e_q es alle Elemente sind, welche in den Verbindungen b_1, b_2, \dots, b_r vorkommen und ϵ_q die Zahl der Atome e_q in der Verbindung b_r ist, dann gilt

$$\mathbf{b} = \tilde{\mathbf{E}} \mathbf{e}, \quad (3.3.2)$$

wobei $\tilde{\mathbf{E}}$ die Matrix der Atomkoeffizienten ϵ_q , und \mathbf{e} den symbolischen Vektor der Atomarten bedeuten.

Unter Bezugnahme auf das Erhaltungsgesetz der Atomarten folgt aus (1) und (2)

$$(\tilde{\mathbf{N}}\tilde{\mathbf{E}}) = \tilde{\mathbf{0}} \quad (3.3.3)$$

($\tilde{\mathbf{0}}$ entweder Nullmatrix oder Nullvektor.) Allgemein genommen gilt $r \geq q$, aber auch $s \leq (r-1)$. Ein Beispiel: $b_1 = \text{KClO}_3$, $b_2 = \text{KCl}$ und $b_3 = \text{O}_2$

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} \text{KClO}_3 \\ \text{KCl} \\ \text{O}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{K} \\ \text{Cl} \\ \text{O} \end{bmatrix} = \tilde{\mathbf{E}} \mathbf{e}. \quad (3.3.4)$$

Der Rang von $\tilde{\mathbf{E}}$ ist in diesem Fall 2, aber der Rang von $\tilde{\mathbf{N}}$ ist trotz der Beziehung (3) nicht ohne weiteres zu bestimmen.

Wenn jedoch mit x_1, x_2, \dots, x_q die Grammatome der im System anwesenden chemischen Elemente und mit n_1, n_2, \dots, n_r die Mole der bestehenden Verbindungen bezeichnet werden, dann gilt

$$\mathbf{x} = \mathbf{E} \mathbf{n}. \quad (3.3.5)$$

Im Falle, daß es p Beziehungen zwischen den Kolonnen von \mathbf{E} gibt, ist der Rang von \mathbf{E} gleich $(q-p)$. Durch (5) werden also insgesamt $(q-p)$ unabhängige Beziehungen zwischen den n_1, n_2, \dots, n_r definiert, und es bleiben $(r-q+p)$ Beziehungen übrig, welche durch die Stöchiometrie definiert werden sollen. Die Gibbssche Regel der Stöchiometrie lautet demnach

$$s \leq r - q + p. \quad (3.3.6)$$

Für das unter (4) diskutierte Beispiel gilt $s = 3 - 3 + 1 = 1$, also es kann nur eine unabhängige Reaktion zwischen KClO_3 , KCl und O_2 existieren. Die stöchiometrische Gleichung (1) lautet demnach

$$[-2 \quad 2 \quad 3] \begin{bmatrix} \text{KClO}_3 \\ \text{KCl} \\ \text{O}_2 \end{bmatrix} = 0,$$

und die Beziehung (3) ist ebenfalls befriedigt, denn es gilt

¹⁴ R. ARIS und R. H. S. MACH, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* 2 (1963) 90.

¹⁵ Vgl. z. B. W. F. GRÜTTER und B. H. MESSIKOMMER, *Chem. Eng. Sci.* 14 (1961) 231.

$$[-2 \ 2 \ 3] \begin{bmatrix} 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} = \tilde{\delta}.$$

Die Gibbssche Regel gibt nur die obere Grenze der Zahl der unabhängigen Reaktionen an. Für die Einzelheiten der Bestimmung der wirklichen Zahl der Reaktionen in einem konkreten Fall kann z. B. auf den Artikel von ARIS und MACH¹¹ hingewiesen werden.

3.4. Chemisches Gleichgewicht

Für die Berechnung komplexer chemischer Gleichgewichte sind, inspiriert durch die Arbeit von WHITE, JOHNSON und DANTZIG¹⁶, mehrere Methoden für die Anwendung an Rechenmaschinen ausgearbeitet worden¹⁷. Im folgenden soll aber die Diskussion nur auf die thermodynamische Formulierung des Problems beschränkt werden.

Der Einfachheit wegen wird nur eine einzelne chemische Reaktion

$$\tilde{\nu} \mathbf{b} = 0 \quad (3.4.1)$$

betrachtet⁸. Wenn jetzt als dimensionslose Größe das Ausmaß der Reaktion ξ eingeführt wird, dann gilt definitionsgemäß

$$d\mathbf{n} = \nu d\xi \quad (3.4.2)$$

und

$$\frac{d\xi}{dt} = v, \quad (3.4.3)$$

wobei t die Zeit und v die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁸ bezeichnen. Aus (2.1.5) folgt nun mittels (2) und (3)

$$-\frac{dG}{d\xi} = -\tilde{\nu} \mathbf{g} = A \quad (3.4.4)$$

bzw.

$$-\frac{dG}{dt} = -\tilde{\nu} \mathbf{g} v = A v, \quad (3.4.5)$$

womit A die von DE DONDER¹⁹ definierte Affinität der Reaktion gegeben ist.

Die notwendige Bedingung, daß sich die Reaktion (1) im Gleichgewicht befindet, ist durch das thermostatische Extremumprinzip gegeben, d. h. es muß

$$-\tilde{\nu} \boldsymbol{\mu} = A = 0 \quad (3.4.6)$$

bzw.

$$-\tilde{\nu} \boldsymbol{\mu} v = A v = 0 \quad (3.4.7)$$

gültig sein. Aus (4) folgt mittels (2) und (2.1.8)

$$\frac{d^2 G}{d\xi^2} = -\frac{dA}{d\xi} = \tilde{\nu} \mathbf{G}' \nu, \quad (3.4.8)$$

und die hinreichende Bedingung für das Bestehen des Gleichgewichtes lautet

$$\tilde{\nu} \mathbf{G}' \nu > 0, \quad (3.4.9)$$

was für ideale Systeme, von welchen hier die Rede ist, immer gilt, unter der Voraussetzung, daß die Bedingung (6) erfüllt ist²⁰.

Abschließend sei noch bemerkt, daß G eine Liapunovsche Funktion²¹ ist, wie das WEI²² hervorgehoben hat und ihre Zeitableitung (5) als Ausgangspunkt für den Aufbau der chemischen Kinetik dienen kann^{12, 22}.

4. Fundamentale Formen der Thermodynamik

Wie TISZA²³ gezeigt hat, können einige wichtige thermodynamische Zusammenhänge in Matrizenform sehr übersichtlich dargestellt werden. Die dabei auftretenden quadratischen Formen sind dann auch für die Diskussion der thermostatischen Stabilität von ausschlaggebender Bedeutung.

4.1. Die Matrizen der Legendreschen Transformationen²⁴

Für ein geschlossenes Einkomponentensystem können z. B. folgende zwei Gleichungen

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV \\ -dP &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

aufgeschrieben werden oder in Matrizenform

$$d \begin{bmatrix} T \\ -P \end{bmatrix} = U d \begin{bmatrix} S \\ V \end{bmatrix}, \quad (4.1.2)$$

wobei die Elemente der Matrix U mit

$$u_{ss} = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}, \quad u_{sv} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = u_{vs}, \quad u_{vv} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \quad (4.1.3)$$

¹⁶ W. B. WHITE, S. M. JOHNSON und G. B. DANTZIG, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 751.

¹⁷ L. M. NAPHTALI, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 263 und *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 387; G. B. DANTZIG und J. C. DEHAVEN, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 2620; H. B. LEVINE, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 3049; R. G. ANTHONY und D. M. HIMMELBLAU, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 1080.

¹⁸ Vgl. z. B. I. PRIGOGINE, *op. cit.*, S. 8.

¹⁹ TH. DE DONDER, *L'Affinité*, Gauthier-Villars, Paris 1927.

²⁰ Vgl. J. PRIGOGINE und R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, englische Übersetzung von D. H. EVERETT, Longmans, Green & Co., London 1954, S. 217.

²¹ Vgl. z. B. J. LA SALLE und S. LEFSCHETZ, *Stability by Liapunov's Direct Method*, Academic Press, New York 1961.

²² J. WEI, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 1578.

²³ L. TISZA, *Ann. Physics* 13 (1961) 1; vgl. auch: L. TISZA, On the General Theory of Phase Transitions, in *Phase Transformations in Solids* von SMOLUCHOWSKI, MAYER und WEYL ed., John Wiley & Sons, New York 1951.

²⁴ Vgl. auch H. B. CALLEN, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York 1960.

gegeben sind. Wie nun zu zeigen ist, liefern bestimmte Austauschoperationen an der Matrix U eine Matrix, in welcher das U mit einer ihrer Legendreschen Transformationen ersetzt ist. So bekommt man

$$d \begin{bmatrix} -S \\ -P \end{bmatrix} = F d \begin{bmatrix} T \\ V \end{bmatrix}, \quad (4.1.4)$$

wenn bei diesem Austauschschritt als Pivotelement u_{ss} gewählt wurde (Vorzeichen von S geändert). Dabei hat die Matrix F folgende Gestalt

$$(4.1.5) \quad F = \begin{bmatrix} -\frac{1}{u_{ss}} & \frac{u_{sv}}{u_{ss}} \\ \frac{u_{vs}}{u_{ss}} & \frac{u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2}{u_{ss}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} & \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{bmatrix}$$

Wenn als Pivotelement u_{vv} genommen wird (Vorzeichen von P geändert), folgt

$$d \begin{bmatrix} T \\ V \end{bmatrix} = H d \begin{bmatrix} S \\ P \end{bmatrix}, \quad (4.1.6)$$

wobei die Matrix H jetzt mit

$$(4.1.7) \quad H = \begin{bmatrix} \frac{u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2}{u_{vv}} & -\frac{u_{sv}}{u_{vv}} \\ -\frac{u_{vs}}{u_{vv}} & \frac{1}{u_{vv}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \\ \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} & \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \end{bmatrix}$$

gegeben ist. Schließlich liefert die Inversion von U (Vorzeichen von S und P geändert) die Matrixgleichung

$$d \begin{bmatrix} -S \\ V \end{bmatrix} = G d \begin{bmatrix} T \\ P \end{bmatrix}, \quad (4.1.8)$$

in welcher

$$(4.1.9) \quad G = \frac{1}{D} \begin{bmatrix} -u_{vv} & -u_{vs} \\ -u_{sv} & -u_{ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} & \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{bmatrix}$$

die Kehrmatrix U^{-1} mit veränderten Vorzeichen an der Hauptdiagonale und

$$D = u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2 \quad (4.1.10)$$

bedeuten.

Es ist offensichtlich, daß die Inversion nur dann möglich ist, wenn U eine nichtsinguläre Matrix darstellt, d. h. es muß

$$D = \det U \neq 0 \quad (4.1.11)$$

gelten.

4.2. Thermostatische Stabilität und quadratische Formen

Es soll nun als Beispiel die homogene quadratische Form

$$d^2U = \frac{1}{2} \tilde{\chi}' U \chi' \quad (4.2.1)$$

betrachtet werden, wobei mit $\tilde{\chi}'$ der Vektor $d[S V]$ bezeichnet ist. Die hinreichende thermostatische Bedingung, daß sich das besprochene Einkomponentensystem im stabilen Gleichgewicht befindet, verlangt wie bekannt

$$d^2U > 0 \quad (4.2.2)$$

oder mit anderen Worten: die quadratische Form (1) muß positiv definit sein. Um einen expliziten Ausdruck

dieser Aussage zu bekommen, kann die Matrix U der Form einer bestimmten Transformation unterworfen werden. Wie nun TISZA²³ gezeigt hat, gibt nur die kongruente Transformation der Matrix U ein physikalisch sinnvolles Resultat, entsprechend der besonderen, affinen²⁵ Beschaffenheit des Raumes, mit welchem man hier in der Tat zu tun hat.

Wenn demnach als eine nichtsinguläre lineare Transformation

$$\chi' = T \eta \quad (4.2.3)$$

²⁵ Vgl. W. BLASCHKE, *Vorlesung über Differentialgeometrie, II. Affine Differentialgeometrie*, Verlag Springer, Berlin 1923, oder Dover Publ. Inc., New York 1945.

gesetzt wird und

$$T = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{u_{vs}}{u_{ss}} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.2.4)$$

und

$$\begin{aligned} \eta_1 &= dS + \frac{S}{V} dV \\ \eta_2 &= dV \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

bedeuten, folgt

$$d^2U = \frac{1}{2} \tilde{\eta} \tilde{T} U T \eta. \quad (4.2.6)$$

Für $\tilde{T} U T$ erhält man dabei eine Diagonalmatrix

$$\tilde{T} U T = \begin{bmatrix} \tau_{11} & 0 \\ 0 & \tau_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{ss} & 0 \\ 0 & \frac{D}{u_{ss}} \end{bmatrix}, \quad (4.2.7)$$

und die quadratische Form wird somit auf eine Summe von Quadraten

$$d^2U = \frac{1}{2} \{ \tau_{11}(\eta_1)^2 + \tau_{22}(\eta_2)^2 \} \quad (4.2.8)$$

reduziert.

Nach einem Satz der Matrizenrechnung ist nun (1) nur dann positiv definit, wenn alle Diagonalelemente von (7) größer als Null sind, also es gilt

$$\tau_{11} = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0 \quad (4.2.9)$$

und

$$\tau_{22} = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0, \quad (4.2.10)$$

wobei wegen (10) auch

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad (4.2.11)$$

erfüllt sein muß. In den Ausdrücken (9) und (10) erkennt man leicht das Prinzip von LE CHATELIER.

Schlußendlich sei noch bemerkt, daß ebenfalls

$$\tau_{11} \tau_{22} = \det U \quad (4.2.12)$$

gelten muß und demnach für ein stabiles System auch $\det U$ größer als Null zu sein hat.

5. Schlußbemerkung

Wie die wenigen möglichst einfach gewählten Beispiele zu zeigen vermögen, kann die Thermodynamik vollständig mit dem Matrizenformalismus ausgedrückt werden, wobei man mit leicht durchführbaren Verallgemeinerungen zur sehr konzisen Darstellung ihrer Gesetzmäßigkeiten gelangen kann.

6. Appendix: Matrizen

Mit Matrix bezeichnet man rechteckig angeordnete Schemas

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1r} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2r} \\ \vdots & & & \vdots \\ a_{s1} & a_{s2} & \dots & a_{sr} \end{bmatrix} = [a_{sr}]. \quad (1)$$

von Größen a_{sr} , welche Elemente der Matrix genannt werden.

Jede Kolonne der Matrix wird als Kolonnenvektor und jede Zeile der Matrix wird als Zeilenvektor bezeichnet.

Vertauscht man in einer Matrix die Kolonnen- mit den Zeilenvektoren, so erhält man eine transponierte Matrix

$$\tilde{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & \dots & a_{s1} \\ a_{12} & a_{22} & \dots & a_{s2} \\ \vdots & & & \vdots \\ a_{1r} & a_{2r} & \dots & a_{sr} \end{bmatrix} = [a_{sr}]. \quad (2)$$

Eine Matrix, bestehend aus lauter Nullen, wird Nullmatrix genannt, und eine Matrix, deren Elemente auf der Hauptdiagonale alle gleich Eins sind und alle anderen gleich Null sind, wird Einheitsmatrix genannt.

Jeder quadratischen Matrix kann eine Größe zugeordnet werden, welche als ihre Determinante bezeichnet wird und deren Wert nach der Regel

$$\det A = \sum (-1)^h a_{1r_1} a_{2r_2} \dots a_{sr_s} \quad (3)$$

berechnet werden kann, wenn das Zusammenzählen über alle Permutationen von r_1, r_2, \dots, r_s durchgeführt wird und h die Zahl der zur Herstellung der natürlichen Reihenfolge notwendigen Platzwechsel bedeutet.

Von einer quadratischen Matrix, welche nichtsingular ist, d. h. deren Determinante verschieden von Null ist, kann die Kehrmatrix gebildet werden, indem man

$$A^{-1} = \frac{1}{\det A} A_{adj} \quad (4)$$

setzt, wobei A_{adj} adjungierte Matrix genannt wird. Die Elemente von A_{adj} sind die algebraischen Komplementen jedes Elementes der Matrix A , und zwar in der transponierten Anordnung. Der Ausdruck

$$x = Ay \quad (5)$$

wird lineare Vektortransformation genannt und kann als ein Gleichungssystem aufgefaßt werden, dessen Auflösung durch

$$y = A^{-1}x \quad (6)$$

gegeben ist. Die Ableitung der Kehrmatrix A^{-1} kann nun auch stufenweise durchgeführt werden, indem je eine Komponente der beiden Vektoren x und y ausgetauscht wird. Eine solche Austauschoperation ändert die Transformationsmatrix folgendermaßen: Das den ausgetauschten Vektorkomponenten entsprechende Matrixelement (Pivotelement) geht in seinen reziproken Wert über, die übrigen Elemente der Pivotkolonne werden durch das Pivotelement dividiert, die der Pivotzeile noch mit entgegengesetzten Vorzeichen vorgesehen und die Elemente im Rest der Matrix werden dadurch gewonnen, daß von ihnen das Produkt der Elemente (dem Pivot gegenüberliegende Diagonale, geteilt durch das Pivot) abgezogen wird.

Zwei Matrizen können nur dann multipliziert werden, wenn die Zahl der Komponenten der Zeilenvektoren einer Matrix der Zahl der Komponenten der Spaltenvektoren der anderen Matrix gleich sind, z. B.

$$AB \equiv [a_{ij}] [b_{jk}] \equiv \left[\sum_j a_{ij} b_{jk} \right], \quad (7)$$

wobei allgemein

$$AB \neq BA \quad (8)$$

gilt. Das Produkt aus einem Zeilenvektor und einem Spaltenvektor wird Skalarprodukt genannt, da als Resultat eine skalare Größe entsteht. Das entsprechende Produkt aus einem Spaltenvektor und einem Zeilenvektor ergibt dagegen als Resultat eine Matrix.