

Модели растворов
электролитов, учитывающие
числа гидратации

Шишин Денис



Использованные статьи

[1]Phase equilibria modeling in aqueous systems containing 2-propanol and calcium chloride or/and magnesium chloride

A. Balaban, G. Kuranov, N. Smirnova*

Department of Chemistry, St. Petersburg State University, 2001

[2]Refined Electrolyte-NRTL Model: Activity Coefficient Expressions for Application to Multi-Electrolyte Systems

G. M. Bolas

Massachusetts Institute of Technology

C. C. Chen

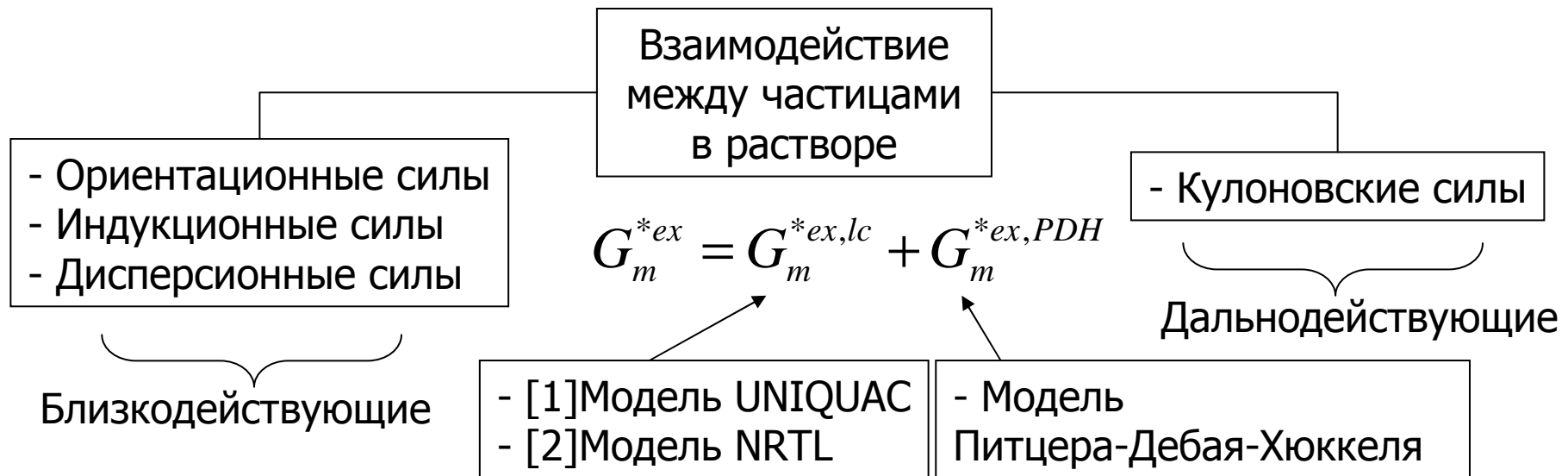
Aspen Technology Inc

P. I. Barton

Massachusetts Institute of Technology

Способы моделирования электролитных систем

■ Растворы – сильно неидеальны



$$\ln \gamma_i^* = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_m^{*,ex}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_m^{*,ex,lc}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} + \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_m^{*,ex,PDH}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*,lc} + \ln \gamma_i^{*,PDH}$$

Система вода-2-пропанол- CaCl_2 (MgCl_2)

Развитие модели (статья [1])

Учитываемые частицы:

Свободные частицы воды - H_2O

Свободные частицы растворителя – ROH

Свободные катионы C^{z+} и анионы A^{z-}

Гидратированные катионы $\text{C}(\text{H}_2\text{O})_h^{z+}$

Сольватированные катионы $\text{C}(\text{ROH})_s^{z+}$

$$K_h = \frac{a_{\text{C}(\text{H}_2\text{O})_h^{z+}}}{a_{\text{C}^{z+}} (a_{\text{H}_2\text{O}})^h},$$

$$K_s = \frac{a_{\text{C}(\text{ROH})_s^{z+}}}{a_{\text{C}^{z+}} (a_{\text{ROH}})^s}$$

a_i истинные активности ионов

Допущения: электролит полностью диссоциирует, катионы не образуют смешанных сольватов, анионы не сольватируются.

Система отсчета

Для H_2O и ROH – чистая жидкость при данных температуре и давлении.

Для ионов – гипотетический предельно разбавленный раствор в **воде**

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1 \text{ при } x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$$

$$\gamma_{\text{ROH}} \rightarrow 1 \text{ при } x_{\text{ROH}} \rightarrow 1$$

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ при } x_i \rightarrow 0 \text{ и } x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$$

Развитие модели (статья [1])

Взаимосвязь между «истинными» и «наблюдаемыми» (apparent) коэффициентами активности

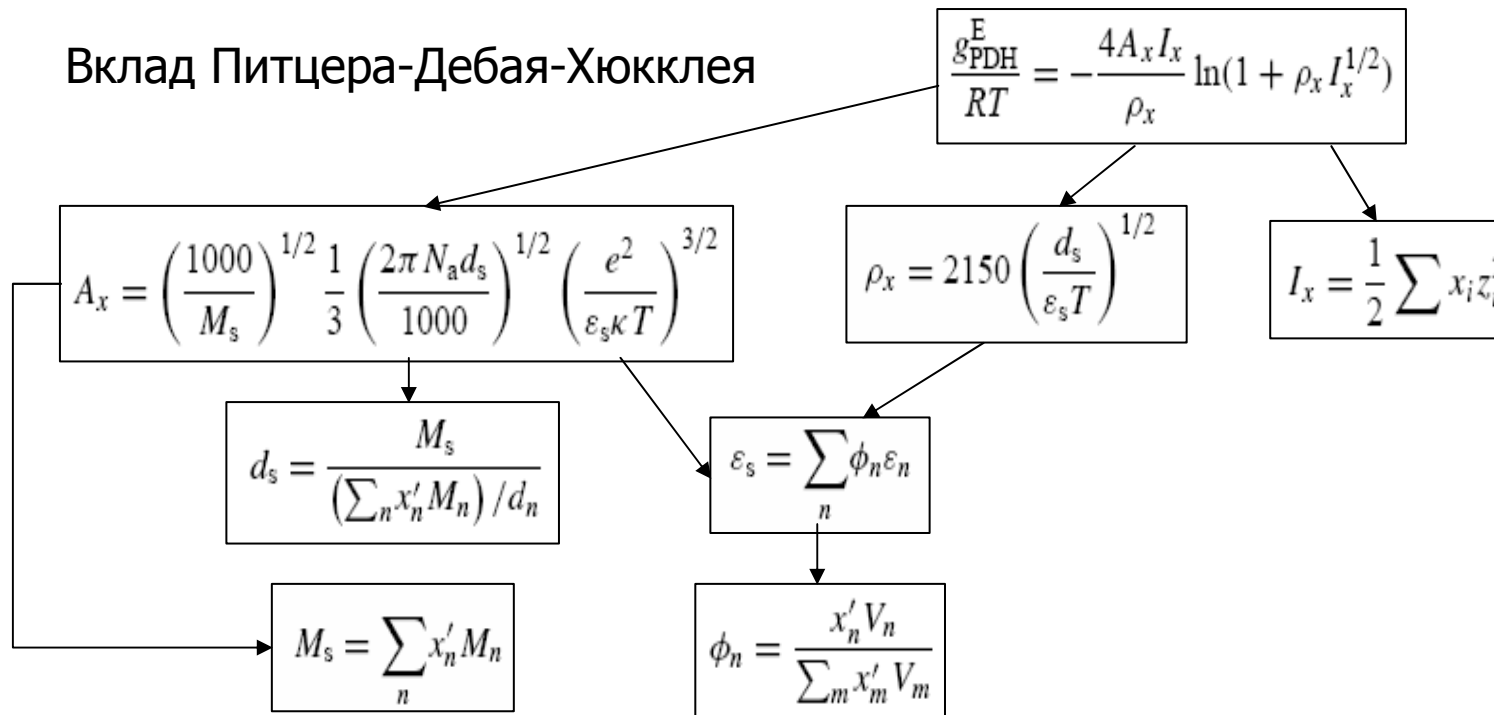
$$\ln \gamma_{\bar{C}^{z+}} = \ln(x_{C^{z+}} \gamma_{C^{z+}}) - \ln x_{\bar{C}^{z+}} + \ln(1 + K_h),$$

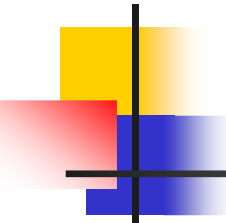
$$\ln \gamma_{\overline{ROH}} = \ln(\gamma_{ROH} x_{ROH}) - \ln(x_{\overline{ROH}}),$$

$$\ln \gamma_{\overline{H_2O}} = \ln(\gamma_{H_2O} x_{H_2O}) - \ln(x_{\overline{H_2O}}),$$

$$\ln \gamma_{\overline{A^{z-}}} = \ln(\gamma_{A^{z-}} x_{A^{z-}}) - \ln(x_{\overline{A^{z-}}}).$$

Вклад Питцера-Дебая-Хюккеля





Развитие модели

(статья [1])

Борновский вклад:

Изменение энергии Гиббса при переносе заряженных частиц из системы отсчёта «смешанный растворитель» в систему отсчёта «вода»

$$\frac{g_{\text{Born}}^E}{RT} = \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i}$$

$$g^E = g_{PDH}^E + g_{\text{Born}}^E + g_{\text{UNIQUAC}}^E$$

Подсчёт структурных параметров

UNIQUAC

(статья [1])

Структурные параметры R_k и Q_k (Ван-дер-Ваальсов объем и площадь)

- для воды и 2-пропанола взяты из Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Gases. Wiley, New York, 1968.

- для ионов рассчитаны, используя кристаллические радиусы

$$R_{C(H_2O)^{z+}} = R_{C^{z+}} + hR_{H_2O}, \quad R_{C(ROH)^{z+}} = R_{C^{z+}} + sR_{ROH}$$

- для сольватов и гидратов рассчитаны по аддитивной схеме, Q_k – исходя из предположения, что сольватированные и гидратированные катионы – сферические частицы.

Энергетические параметры

UNIQUAC

(статья [1])

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{ij} - a_{jj}}{T}\right)$$

Для 3 компонентов, 6 частиц в растворе число варьируемых бинарных параметров слишком велико. Поэтому сделаны **допущения**:

- 1) Отталкивание одноименно заряженных частиц велико $a_{ij}=2500$ К
- 2) Для разноименных зарядов преобладают дальнедействующие силы $a_{ij}=0$ К
- 3) Энергия взаимодействия двух молекул воды -700 К
- 4) Взаимодействие сольватированный катион-вода равно взаимодействию спирт-вода; гидратированный катион-спирт равно катион-спирт



Варьируемые параметры

(статья [1])

Параметры вода-2-пропанол (1,2) оптимизированы по данным бинарного VLE (коэффициенты фугитивности рассчитаны с помощью вириального уравнения состояния с двумя коэффициентами)

Числа гидратации h (3), константы гидратации K_h (4), и параметры взаимодействия вода-катион (5), вода-анион (6, одинаковы для обеих солей) оптимизированы по среднеионным коэффициентам активности и осмотическим коэффициентам в системе вода-соль

Числа сольватации s (7), константы сольватации K_s (8) и параметры взаимодействия спирт-катион (9) и спирт-анион (10) оптимизированы по данным VLE в тройных системах.

Результаты расчётов - параметры

(статья [1])

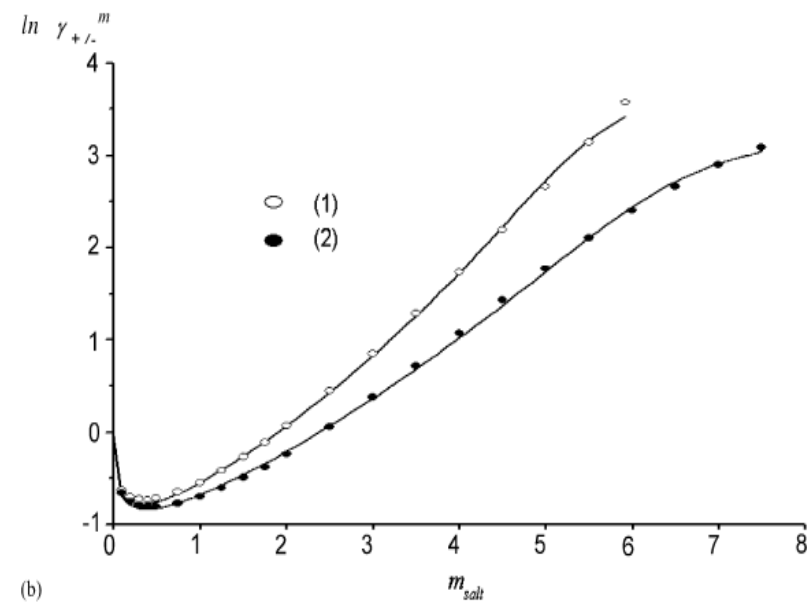
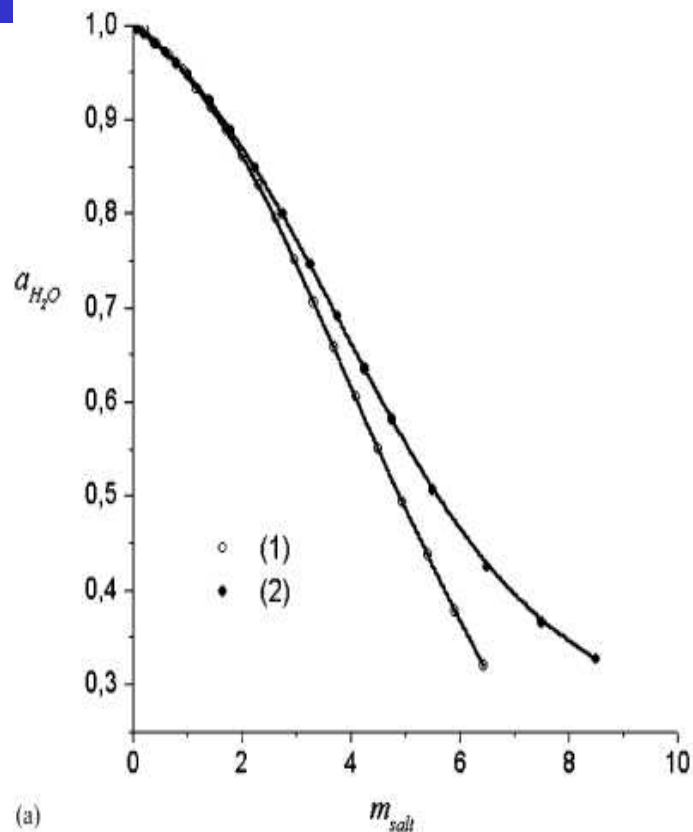
$$X = x^0 + x^1(T - 313.15), 313.15 - 353.15K$$

	h^0	h^1	K_h^0	K_h^1	s^0	s^1	K_s^0	K_s^1
Ca ²⁺	3.7	-0.01	10800	-15	0.4	0	1.7	-0.01
Mg ²⁺	4.7	0	86600	0	1.6	-0.01	1592	-11.25

$$a_{ij} = a_{ij}^0 T / 313.15 + a_{ij}^t (T - 313.15) / 313.15, a_{ij} = a_{ji}, 313.15 - 353.15$$

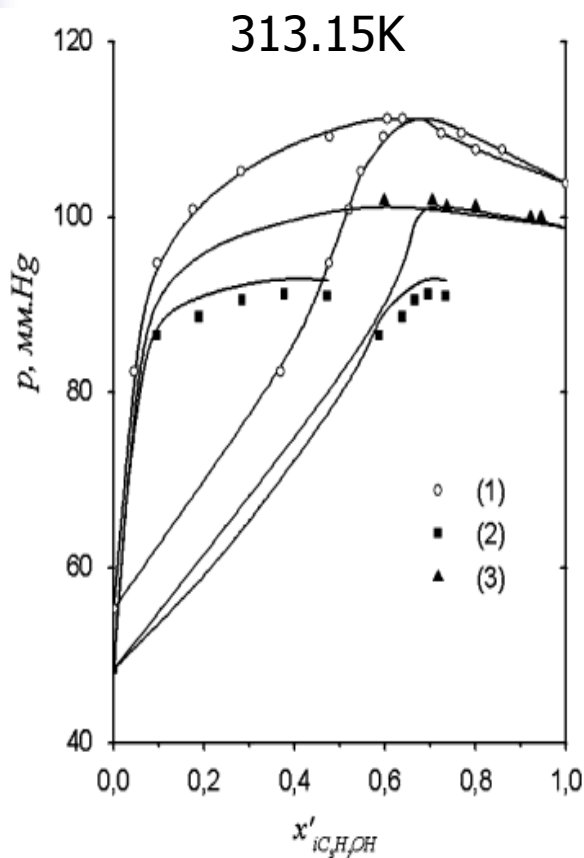
	<i>i</i> C ₃ H ₇ OH		H ₂ O			<i>i</i> C ₃ H ₇ OH		
	H ₂ O	<i>i</i> C ₃ H ₇ OH	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺
a_{ij}^0	-595	-583	-864	-1097	-1082	-297	-1833	-168
a_{ij}^t	2.7	-0.4	8.4	-0.4	0.2	1.4	11.0	2.0

Результаты расчётов – графики (статья [1])

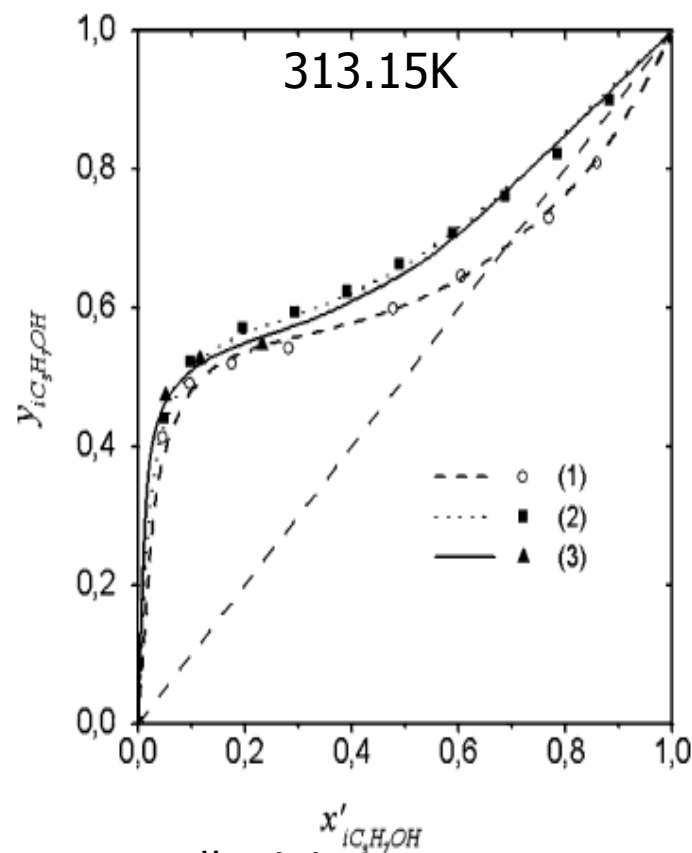


Бинарные системы вода-соль: активность воды и среднеионный коэффициент активности соли, 1- $MgCl_2$ 2- $CaCl_2$

Результаты расчётов – графики (статья [1])

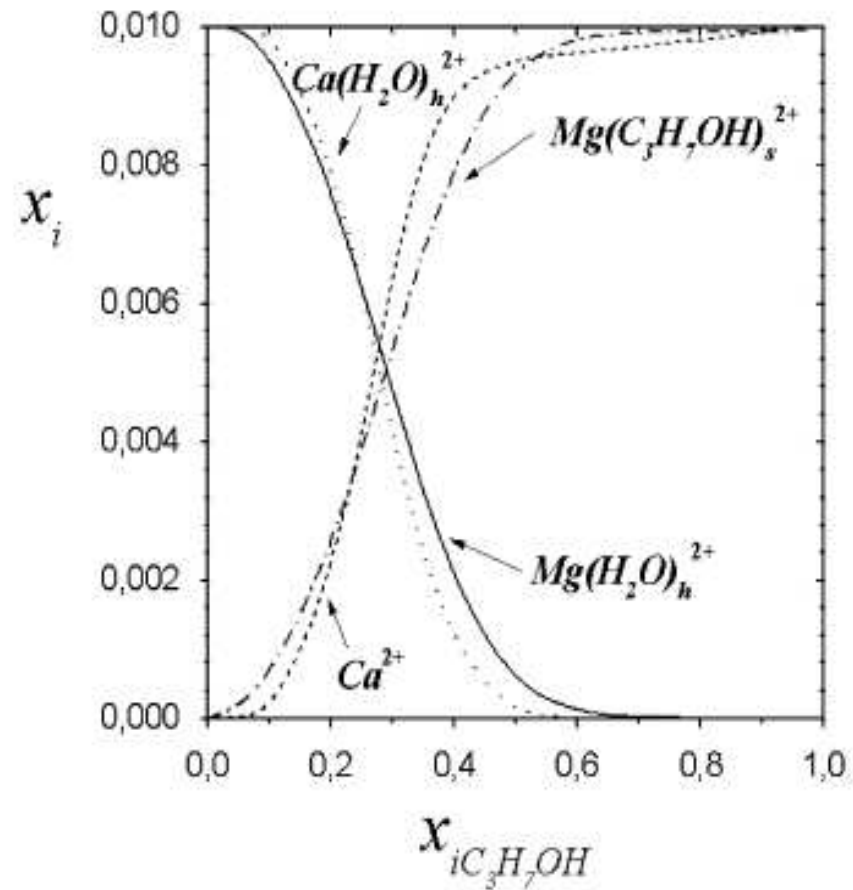


Солевой эффект на VLE вода-спирт, p - x'
 $1-x_{\text{соли}}=0$, $2-x_{\text{MgCl}_2}=0.03$, $3-x_{\text{CaCl}_2}=0.025$



Солевой эффект на VLE вода-спирт, y - x'
 $1-x_{\text{соли}}=0$, $2-x_{\text{MgCl}_2}=0.01$, $3-x_{\text{CaCl}_2}=0.01$

Результаты расчётов – графики (статья [1])



$$x_{\text{salt}} = 0.01$$

Система вода- H_2SO_4 .

Развитие модели

(статья [2])

Система отсчёта - асимметричная

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1 \text{ при } x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$$

$$\gamma_{\text{ROH}} \rightarrow 1 \text{ при } x_{\text{ROH}} \rightarrow 1$$

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ при } x_i \rightarrow 0 \text{ и } x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$$

Учитываемые частицы:

Нейтральные частицы - H_2O , H_2SO_4

Свободные анионы - HSO_4^- , SO_4^{2-}

Катионы гидроксония H_3O^+

Гидратированные ионы $\text{H}(\text{h}_c\text{H}_2\text{O})^+$

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \exp\left(-\frac{\sum_j \nu_j G_j^0}{RT}\right) = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$$K_{\text{HSO}_4^-} = \exp\left(-\frac{\sum_j \nu_j G_j^0}{RT}\right) = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Два подхода:

- Среднее число h гидратации на всех интервалах концентрации, где достаточно «свободной» воды ($1000/M_w/h$)

- Варьируемое число гидратации

$$h_c = n \frac{k_h x_w \ln \gamma_w^{\text{SR}}}{1 + k_h x_w \gamma_w^{\text{SR}}}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}(\text{h}_c\text{H}_2\text{O})^+} a_{\text{H}_2\text{O}}^{-(h_c-1)}$$

Развитие модели (статья [2])

Взаимосвязь между «истинными» (model level) и «наблюдаемыми» (experimental level) коэффициентами активности

$$\ln \gamma_{\pm}^{m(E)} = \ln \gamma_{\pm}^{(M)} - \frac{h}{\nu} \ln(a_w) - \ln \left(1 + \frac{\nu - h}{S} \right)$$

Без учёта частичной диссоциации и образования ионных пар ν – сумма стехиометрических коэффициентов анионов и катионов электролита, h – среднее число гидратации

Учёт образования ионных пар ($N_p^{(M)}$) и частично диссоциировавшего электролита ($N_s^{(M)}$)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm}^{m(E)} = \ln \gamma_{\pm}^{(M)} - \frac{h}{\nu} \ln a_w - \ln \left\{ 1 + S^{-1} \cdot \left[\nu - h + \frac{N_p^{(M)}}{m} \left(1 - \nu_{c,p}^{(M)} - \nu_{a,p}^{(M)} + \nu_{c,p}^{(M)} h_c + \nu_{a,p}^{(M)} h_a \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{N_s^{(M)}}{m} \left(1 - \nu_{c,s}^{(M)} - \nu_{a,s}^{(M)} + \nu_{c,s}^{(M)} h_c + \nu_{a,s}^{(M)} h_a \right) \right] \right\} \\ + \frac{1}{\nu} \left[\nu_c \ln \left(1 - \frac{\nu_{c,p}^{(M)} N_p^{(M)}}{\nu_c m} - \frac{\nu_{c,s}^{(M)} N_s^{(M)}}{\nu_c m} \right) + \nu_a \ln \left(1 - \frac{\nu_{a,p}^{(M)} N_p^{(M)}}{\nu_a m} - \frac{\nu_{a,s}^{(M)} N_s^{(M)}}{\nu_a m} \right) \right]. \end{aligned}$$

Развитие модели (статья [2])

Вклад Питцера-Дебая-Хюккля

$$\varepsilon_s = \sum_m \frac{x_m M_m}{\sum_{m'} x_{m'} M_{m'}} \varepsilon_m$$
 Так же, как в [1], но диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя рассчитывается по массовым долям

Борновский вклад:

$$\frac{\Delta G^{*,\text{Bom}}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad \Delta \ln \gamma_j^{*,\text{Bom}} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \frac{z_j^2}{r_j} 10^{-2}.$$

Константы, используемые в расчётах (база данных Aspen Properties)

	Parameter*
$K_{\text{HSO}_4^-}$	1.8925×10^{-4}
$K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	1.2873×10^{-7}
$r_{\text{H}^+(\text{h}_2\text{O})^+}$ (Å)	3.00
$r_{\text{HSO}_4^-}$ (Å)	3.00
$r_{\text{SO}_4^-}$ (Å)	2.58
$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	78.54
$\varepsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	101
$d_{\text{H}_2\text{O}}$ (g cm ⁻³)	0.997
$d_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (g cm ⁻³)	1.8305



Параметры NRTL. Результаты

Допущения модели eNRTL:

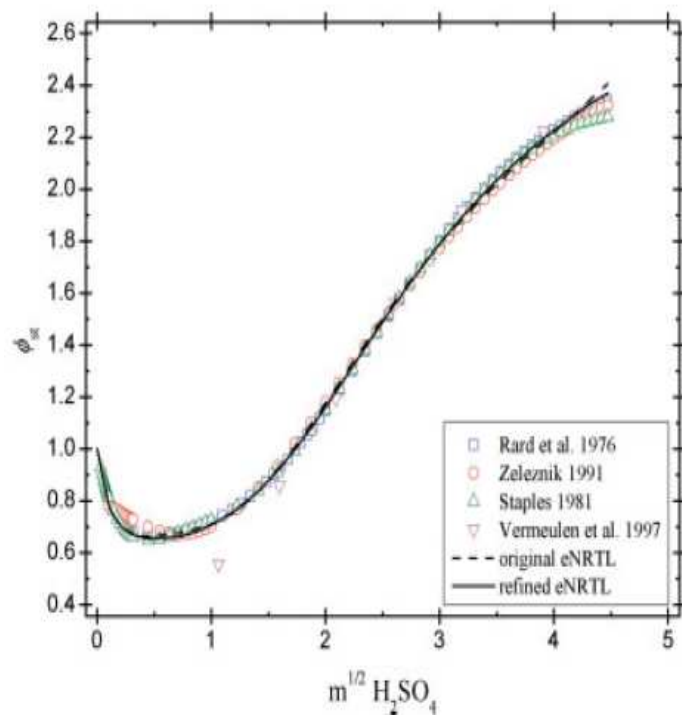
- Идеальная энтропия смешения
- Локальная электронейтральность
- Отсутствие одноименно заряженных ионов в локальном окружении

Все $\alpha=0.2$. 1 – постоянное число гидратации, 2 - переменное

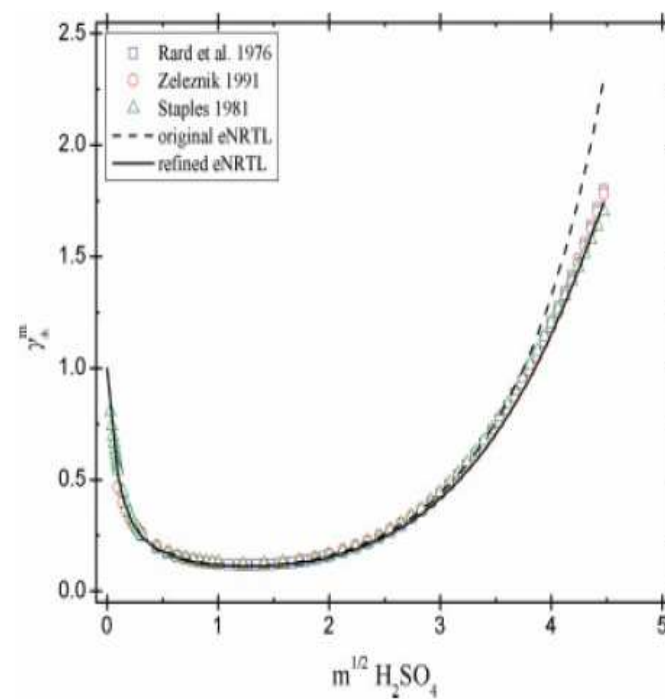
Interaction Pair	Model Examined		
	Original eNRTL ¹	Refined eNRTL ¹	Refined eNRTL ²
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{HSO}_4^-$	8.136	9.641	7.576
$\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{HSO}_4^--\text{H}_2\text{O}$	-4.814	-5.076	-4.440
$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{HSO}_4^-$	11.251	9.889	7.151
$\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{HSO}_4^--\text{H}_2\text{SO}_4$	-4.562	-6.492	-5.959
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}(h_2\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{SO}_4^{=}$	4.307	8.663	7.408
$\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{SO}_4^{=}-\text{H}_2\text{O}$	-2.527	-4.170	-3.860
$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{SO}_4^{=}$	3.024	7.993	5.778
$\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{SO}_4^{=}-\text{H}_2\text{SO}_4$	-2.839	-4.839	-6.809
$\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{SO}_4^{=}-\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{HSO}_4^-$	-2.493	2.982	4.790
$\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{HSO}_4^--\text{H}(h_c\text{H}_2\text{O})^+\cdot\text{SO}_4^{=}$	2.493	-2.982	-4.790

Параметры модели. Результаты [2]

Model Examined	Molality Range (mol kg ⁻¹)	h_c	k_h	AARD%*	
				ϕ_{st}	$a\text{HSO}_4^-$
Original eNRTL ¹	0–20	1.971	–	1.02%	14.83%
Refined eNRTL ¹	0–20	1.729	–	0.65%	1.82%
Refined eNRTL ²	0–50 (–65)	–	25.366	1.00%	1.85%

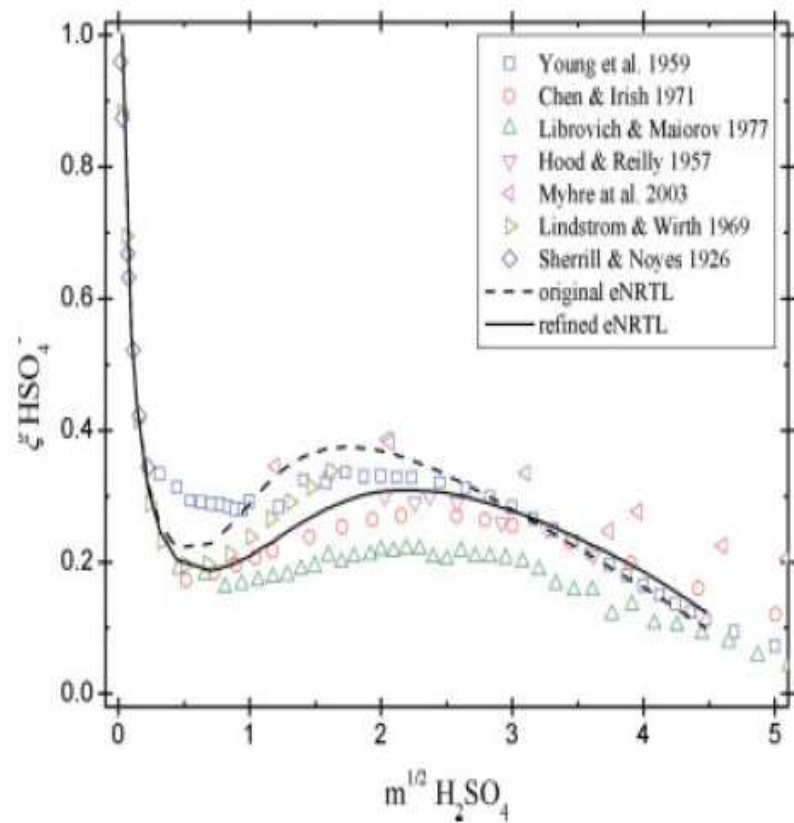


Осмотический коэффициент

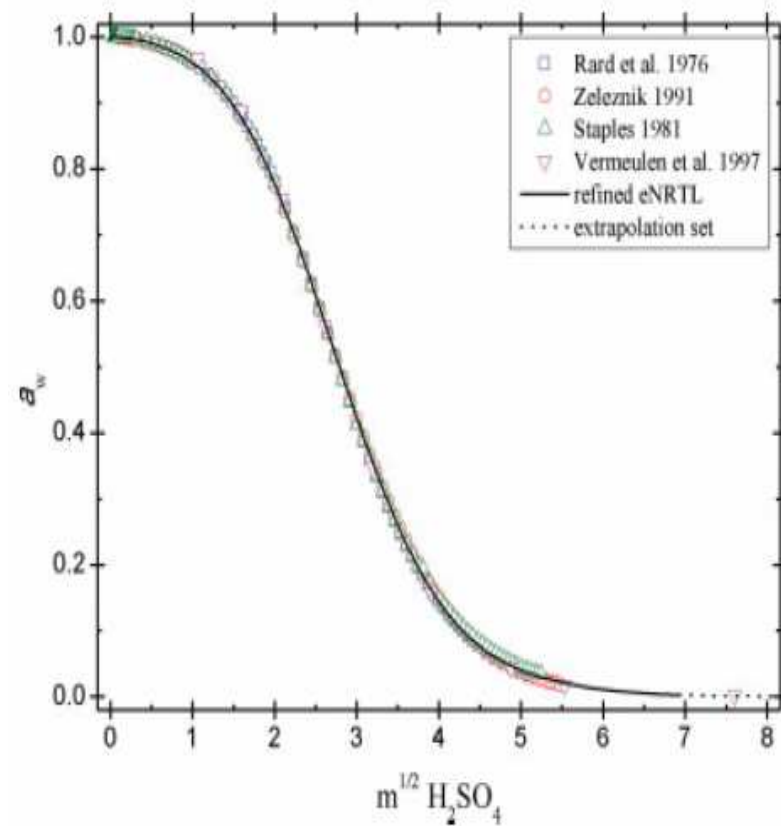


Среднеионный коэффициент активности

Результаты [2]

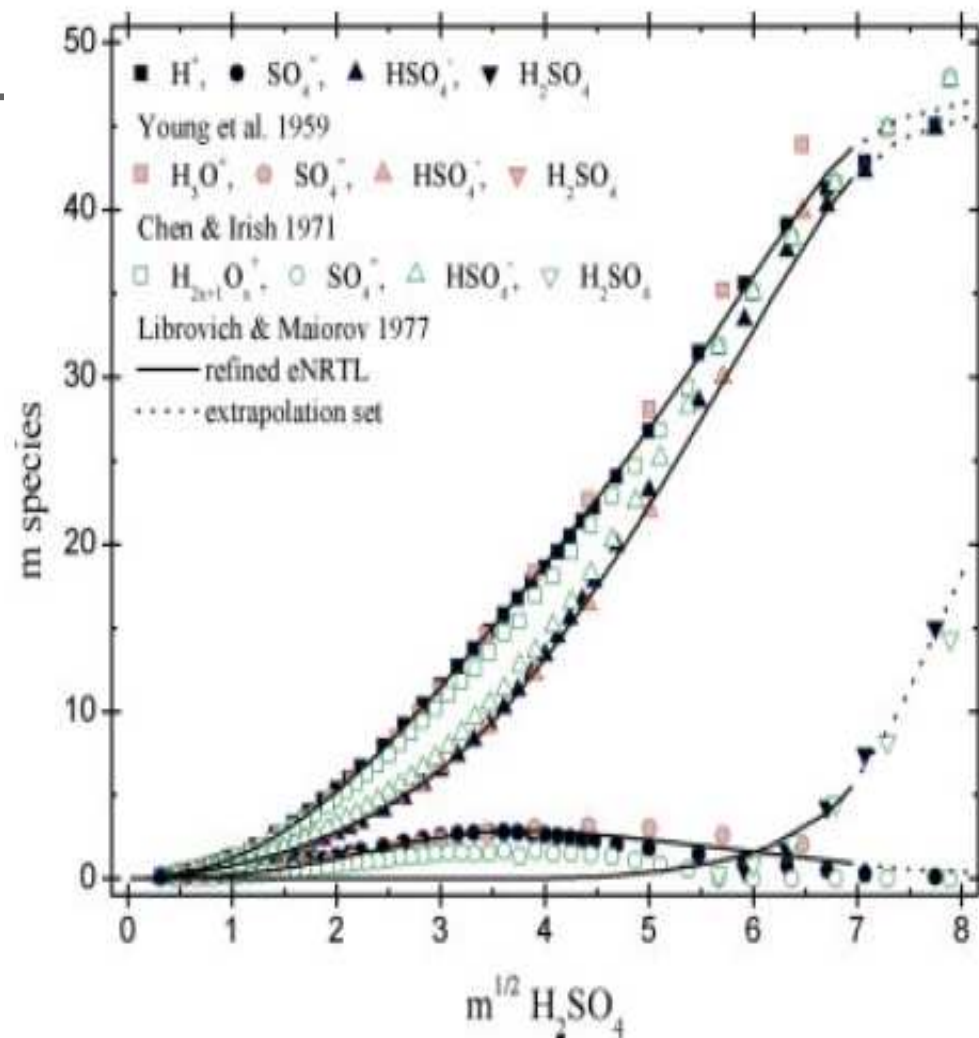


Степень диссоциации бисульфат-иона



Активность воды

Результаты [2]



Частицы в растворе

Некоторые формулы [1]

$$\ln \gamma_i^{\text{PDH}} = \frac{2A_x I_x^{3/2}}{1 + \rho_x I_x^{1/2}} - \frac{4I_x}{\rho_x} \ln(1 + \rho_x I_x^{1/2}) \left(\frac{\partial A_x}{\partial x_i'} \right)_{T,P} \frac{1 - x_i'}{\sum_{s=\text{solvent}} x_s}$$

$$+ \left[\frac{4A_x I_x \ln(1 + \rho_x I_x^{1/2})}{\rho_x^2} - \frac{4A_x I_x^{3/2}}{\rho_x(1 + \rho_x I_x^{1/2})} \right] \left(\frac{\partial \rho_x}{\partial x_i'} \right)_{T,P} \frac{1 - x_i'}{\sum_{s=\text{solvent}} x_s}$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Born}} = \frac{e^2}{2kT} \left(\sum_j \frac{x_j z_j^2}{r_j} \right) \left(\frac{\partial(1/\epsilon_s)}{\partial x_i'} \right)_{T,P} \frac{1 - x_i'}{\sum_{s=\text{solvent}} x_s}$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Born}} = \frac{e^2}{2kT} \left(\sum_j \frac{x_j z_j^2}{r_j} \right) \left(\frac{\partial(1/\epsilon_s)}{\partial x_i'} \right)_{T,P} \frac{1 - x_i'}{\sum_{s=\text{solvent}} x_s}$$

Симметричная нормировка

$$\ln \gamma_i^{*\text{PDH}} = -\frac{2A_x z_i^2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) - \frac{A_x I_x^{1/2} z_i^2}{1 + \rho I_x^{1/2}}$$

Асимметричная нормировка

$$\ln \gamma_i^{*\text{Born}} = \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i}$$

$$\ln \gamma_i^{*\text{UNIQUAC}} = \ln \gamma_i^{\text{UNIQUAC}} - \ln \gamma_i^{\infty \text{UNIQUAC}}$$

Некоторые формулы [1]

$$1. \ln \gamma_{\bar{C}^{z+}} = \ln(x_{C^{z+}} \gamma_{C^{z+}}) - \ln x_{\bar{C}^{z+}} + \ln(1 + K_h)$$

$$\mu_{\bar{C}^{z+}} = \mu_{C^{z+}} \quad \ln \gamma_{\bar{C}^{z+}} = \ln(x_{C^{z+}} \gamma_{C^{z+}}) - \ln x_{\bar{C}^{z+}} + \frac{1}{RT}(\mu_{C^{z+}}^* - \mu_{\bar{C}^{z+}}^*) \quad \frac{1}{RT}(\mu_{C^{z+}}^* - \mu_{\bar{C}^{z+}}^*) = \lim_{x_{C^{z+}} \rightarrow 0} \ln \frac{x_{\bar{C}^{z+}} \gamma_{\bar{C}^{z+}}}{x_{C^{z+}} \gamma_{C^{z+}}} = \lim_{x_{C^{z+}} \rightarrow 0} \ln \frac{x_{\bar{C}^{z+}}}{x_{C^{z+}}}$$

$$n_{C(H_2O)_h, z+} = n_{C^{z+}} K_h (a_{H_2O})^h \frac{\gamma_{C^{z+}}}{\gamma_{C(H_2O)_h, z+}} = n_{C^{z+}} X, \quad X = K_h (a_{H_2O})^h \frac{\gamma_{C^{z+}}}{\gamma_{C(H_2O)_h, z+}}$$

$$\begin{matrix} x_{H_2O} \rightarrow 1 \\ x_{ROH} \rightarrow 0 \end{matrix}$$

$$n_{C(ROH)_s, z+} = n_{C^{z+}} K_s (a_{ROH})^s \frac{\gamma_{C^{z+}}}{\gamma_{C(ROH)_s, z+}} = n_{C^{z+}} Y, \quad Y = K_s (a_{ROH})^s \frac{\gamma_{C^{z+}}}{\gamma_{C(ROH)_s, z+}}$$

$$n_{\bar{C}^{z+}} = n_{C^{z+}} + n_{C(H_2O)_h, z+} + n_{C(ROH)_s, z+} = n_{C^{z+}}(1 + X + Y) = n_{C^{z+}} Z, \quad Z = 1 + X + Y$$

$$n_{H_2O}^f = n_{H_2O} - h n_{C(H_2O)_h, z+} = n_{H_2O} - h n_{C^{z+}} X \quad n^t = n_{H_2O}^f + n_{ROH}^f + n_{\bar{C}^{z+}} + n_{A^{z-}}$$

$$n_{ROH}^f = n_{ROH} - s n_{C(ROH)_s, z+} = n_{ROH} - s n_{C^{z+}} Y$$

$$x_{C^{z+}} = \frac{n_{C^{z+}}}{n^t} = \frac{n_{\bar{C}^{z+}}/Z}{(n_{H_2O}^t - h(X/Z)n_{\bar{C}^{z+}}) + (n_{ROH}^t - s(Y/Z)n_{\bar{C}^{z+}}) + n_{\bar{C}^{z+}} + n_{A^{z-}}}$$

$$= \frac{x_{\bar{C}^{z+}}/Z}{(x_{H_2O} - h(X/Z)x_{\bar{C}^{z+}}) + (x_{ROH} - s(Y/Z)x_{\bar{C}^{z+}}) + x_{\bar{C}^{z+}} + x_{A^{z-}}}$$

$$\lim_{\substack{x_{C^{z+}} \rightarrow 0 \\ x_{H_2O} \rightarrow 1 \\ x_{ROH} \rightarrow 0}} \ln \frac{x_{\bar{C}^{z+}}}{x_{C^{z+}}} = \ln(1 + K_h)$$

$$\frac{x_{\bar{C}^{z+}}}{x_{C^{z+}}} = Z \left[\left(x_{H_2O} - h \frac{X}{Z} x_{\bar{C}^{z+}} \right) + \left(x_{ROH} - s \frac{Y}{Z} x_{\bar{C}^{z+}} \right) + x_{\bar{C}^{z+}} + x_{A^{z-}} \right]$$

Некоторые формулы [2]

$$\frac{\underline{G}^{\text{SR}}}{\mathcal{RT}} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j G_{jm}} + \sum_c X_c \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_{d'} X_{d'}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc.ac} \tau_{jc.ac}}{\sum_j X_j G_{jc.ac}} + \sum_a X_a \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja.ca} \tau_{jc.ca}}{\sum_j X_j G_{ja.ca}}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\sum_j N_j \underline{G}^{\text{SR}} \right)}{\partial N_{c,a}} \right)_{T, P, N_m, N_{ca \neq c,a}} = \frac{\partial \left(\sum_m Z_m N_m \frac{\sum_j Z_j N_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k Z_k N_k G_{jm}} \right)}{\partial N_{c,a}} + \frac{\partial \left(\sum_c Z_c N_c \sum_a \frac{Z_a N_a}{\sum_{d'} Z_{d'} N_{d'}} \frac{\sum_j Z_j N_j G_{jc.ac} \tau_{jc.ac}}{\sum_j Z_j N_j G_{jc.ac}} \right)}{\partial N_{c,a}} + \frac{\partial \left(\sum_a Z_a N_a \sum_c \frac{Z_c N_c}{\sum_{c'} Z_{c'} N_{c'}} \frac{\sum_j Z_j N_j G_{ja.ca} \tau_{ja.ca}}{\sum_j Z_j N_j G_{ja.ca}} \right)}{\partial N_{c,a}}.$$

$$Y_a \equiv \frac{X_a}{\sum_{d'} X_{d'}}, \quad Y_c \equiv \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}}.$$

Некоторые формулы [2]

$$\frac{1}{Z_c} \ln \gamma_c^{\text{SR}} = \sum_a \frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \frac{\sum_j X_j G_{jc.ac} \tau_{jc.ac}}{\sum_j X_j G_{jc.ac}} + \sum_m \frac{X_m}{\sum_j X_j G_{jm}} \left[G_{cm} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j G_{jm}} \right) + \sum_a \frac{X_a}{\sum_{c'} X_{c'}} (G_{ca.m} - G_{cm}) \left(\frac{\alpha_{ca.m} \tau_{cm} - 1}{\alpha_{ca.m}} - \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j G_{jm}} \right) \right]$$

$$+ \sum_a X_a \left\{ \begin{aligned} & \frac{\sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{1}{\sum_j X_j G_{ja.c'a}} \left[G_{ca.c'a} \left(\tau_{ca.c'a} - \frac{\sum_j X_j G_{ja.c'a} \tau_{ja.c'a}}{\sum_j X_j G_{ja.c'a}} \right) \right. \\ & \left. + \sum_m \frac{X_m}{\sum_{c''} X_{c''}} G_{ma.c'a} \frac{G_{ca.m} - G_{am}}{G_{am}} \left(\frac{\alpha_{ca.m} \tau_{ma.c'a} - 1}{\alpha_{ca.m}} - \frac{\sum_j X_j G_{ja.c'a} \tau_{ja.c'a}}{\sum_j X_j G_{ja.c'a}} \right) \right] \\ & \left. + \frac{1}{\sum_{c''} X_{c''}} \left(\frac{\sum_j X_j G_{ja.ca} \tau_{ja.ac}}{\sum_j X_j G_{ja.ca}} - \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_j X_j G_{ja.c'a} \tau_{ja.c'a}}{\sum_j X_j G_{ja.c'a}} \right) \right\}.$$

Некоторые формулы [2]

$$\frac{1}{Z_a} \ln \gamma_a^{SR} = \sum_c \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \frac{\sum_j X_j G_{ja.ca} \tau_{ja.ca}}{\sum_j X_j G_{ja.ca}} + \sum_m \frac{X_m}{\sum_j X_j G_{jm}} \left[G_{am} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j G_{jm}} \right) + \sum_c \frac{X_c}{\sum_{d'} X_{d'}} (G_{ca.m} - G_{cm}) \left(\frac{\alpha_{ca.m} \tau_{cm} - 1}{\alpha_{ca.m}} - \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j G_{jm}} \right) \right]$$

$$+ \sum_c X_c \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{\sum_{d'} \frac{X_{d'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{1}{\sum_j X_j G_{je.d'e}} \left[G_{ac.d'e} \left(\tau_{ac.d'e} - \frac{\sum_j X_j G_{je.d'e} \tau_{je.d'e}}{\sum_j X_j G_{je.d'e}} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_m \frac{X_m}{\sum_{a''} X_{a''}} G_{mc.d'e} \frac{G_{ca.m} - G_{cm}}{G_{cm}} \left(\frac{\alpha_{ca.m} \tau_{ma.d'e} - 1}{\alpha_{ca.m}} - \frac{\sum_j X_j G_{je.d'e} \tau_{je.d'e}}{\sum_j X_j G_{je.d'e}} \right) \right] \right] \\ & \left. + \frac{1}{\sum_{a''} X_{a''}} \left(\frac{\sum_j X_j G_{je.ac} \tau_{je.ac}}{\sum_j X_j G_{je.ac}} - \sum_{d'} \frac{X_{d'}}{\sum_{d''} X_{d''}} \frac{\sum_j X_j G_{je.d'e} \tau_{je.d'e}}{\sum_j X_j G_{je.d'e}} \right) \right\} \end{aligned} \right.$$

Некоторые формулы [2]

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m^{SR} &= \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j G_{jm}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_j X_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \right) \\ &+ \sum_c \sum_a \frac{X_a}{\sum_{d'} X_{d'}} \frac{X_c G_{mc.ac}}{\sum_j X_j G_{jc.ac}} \left(\tau_{mc.ac} - \frac{\sum_j X_j G_{jc.ac} \tau_{jc.ac}}{\sum_j X_j G_{jc.ac}} \right) \\ &+ \sum_a \sum_c \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \frac{X_a G_{ma.ca}}{\sum_j X_j G_{ja.ca}} \left(\tau_{ma.ca} - \frac{\sum_j X_j G_{ja.ca} \tau_{ja.ca}}{\sum_j X_j G_{ja.ca}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\ln \gamma_c^{SR, \infty}}{Z_c} &= \sum_a \frac{X_a}{\sum_{d'} X_{d'}} \tau_{wc.ac} + G_{cw} \tau_{cw} + \sum_a \frac{X_a}{\sum_{c'} X_{c'}} (G_{ca.w} - G_{aw}) \\ &\times \frac{\alpha_{ca.w} \tau_{aw} - 1}{\alpha_{ca.w}} - \sum_a X_a \left[\begin{aligned} &\frac{\sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{1}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{(G_{ca.w} - G_{aw})}{\alpha_{ca.w} G_{aw}}}{\sum_{c''} X_{c''}} \left(\tau_{wa.ca} - \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \tau_{wa.c'a} \right) \end{aligned} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\ln \gamma_a^{SR, \infty}}{Z_a} &= \sum_c \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \tau_{wa.ca} + G_{aw} \tau_{aw} \\ &+ \sum_c \frac{X_c}{\sum_{d'} X_{d'}} \frac{(G_{ca.w} - G_{cw})(\alpha_{ca.w} \tau_{cw} - 1)}{\alpha_{ca.w}} \\ &- \sum_c X_c \left[\begin{aligned} &\frac{\sum_{d'} \frac{X_{d'}}{\sum_{d''} X_{d''}} \frac{1}{\sum_{d''} X_{d''}} \frac{(G_{ca.w} - G_{cw})}{\alpha_{ca.w} G_{cw}}}{\sum_{d''} X_{d''}} \left(\tau_{wc.ac} - \sum_{d'} \frac{X_{d'}}{\sum_{d''} X_{d''}} \tau_{wc.d'c} \right) \end{aligned} \right] \end{aligned}$$