

۱۷۱۱/۱۰۶۶۶
۱۷۲/۲۱



۱۳۸۷ / ۱۷ / ۲۱

۱۱۰۶۷۰

۸۷/۱/۱۰۴۴۹۲
۸۷-۱۲-۲۱



تأثیر عوامل ترمودینامیکی بر فرایند تبخیر دریاچه ارومیه

مینا رودگر

دانشکده علوم

گروه شیمی

تیر ۱۳۸۶

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در گرایش شیمی فیزیک

استاد راهنما: دکتر نصرت حیدری

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۲۱

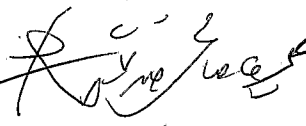
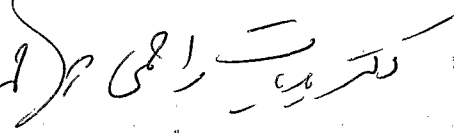
(حق چاپ برای دانشگاه ارومیه محفوظ می باشد)

۱۱۰۶۷۰

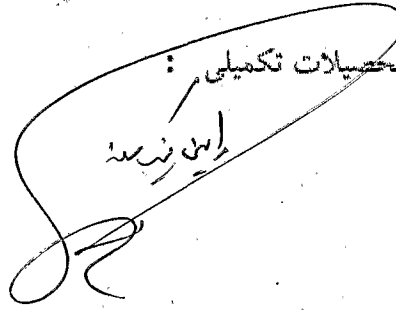
پایان نامہ ضیاء روز گزشتہ روز
مورد پذیرش هیات محترم
داوران با رتبہ عالی و نمبرہ ۱۹ قرار گرفت.
شمارہ ۸۶،۶،۱۹

۱- استاد راهنما و رئیس هیات داوران: 

۲- استاد مشاور:

۳- داور خارجی: 
۴- داور داخلی: 

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی:



تقدیم به:

همسر عزیزم

که همواره پشتیبان قوی در رسیدن به آرزوهایم
و در راه ادامه تحصیل بوده و خواهد بود.

تقدیم به:

خانواده مهربانم

که در طول دوران تحصیل همواره در کنارم
بوده اند و

مادر عزیزم

که چشمان پر فروغش چراغ راهم

و تپش قلب مهربانش،

امید زندگی من

و الفبای کلامش،

شادی بخش لحظه لحظه زندگی من است.

تقدیم به:

خانواده مهربان همسر

که در اجرای این هدفم یاریگر من بودند.

تقدیم به:

استاد ارجمندم

جناب آقای دکتر نصرت حیدری

که راهنماییهای ایشان همواره راهگشای مشکلاتم
بوده است.

با تشکر و قدردانی از:

- استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر نصرت حیدری که هم از دانش فراوان و هم از اخلاق بسیار پسندیده شان در این مدت استفاده نمودم.

- اساتید گرامی جناب آقای دکتر هدایت راحمی و جناب آقای علیرضا صالحی که امر داوری پایاننامه را بر عهده داشتند.

- استاد گرامی جناب آقای رامین نیک روز که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی حضور به هم رساندند..

- بخش آزمایشگاه اداره آب ارومیه که در اجرای بخشی از پایاننامه مساعدت نمودند.

- کلیه دوستان عزیزو بسیار خوبم که در طول تحصیل و زندگی همواره مشوق و پشتیبان بنده بوده اند و هیچ موقع محبتهای ایشان را فراموش نخواهم کرد و خداوند بزرگ را شاکرم که افتخار دوستی با چنین عزیزانی را نصیب بنده فرمود.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: بررسی منابع
۱-۱-تاریخچه.....	۱
۲-۱-تاریخچه روش پیتزر.....	۳
۳-۱-معادلات پیتزر.....	۴
۴-۱-محاسبات دانسیته با استفاده از روش پیتزر.....	۱۲
	فصل دوم: کار تجربی
۱-۲-مواد شیمیایی و دستگاههای به کار رفته.....	۱۸
۲-۲-اندازه گیری غلظت یونهای موجود در آب دریاچه.....	۱۹
۳-۲-رسیدن به نقطه آغاز رسوب دهی هالید و کارنالیته.....	۲۲
	فصل سوم: نتایج، بحث و نتیجه گیری
۱-۳-فرایند تبخیر از دریاچه ارومیه.....	۲۳
۲-۳-مقایسه دریاچه ارومیه با بحرالمت.....	۳۲
۳-۳-پیش بینی وضعیت دریاچه ارومیه تا رسیدن به زمان پایانی فرایند تبخیر.....	۳۵
۴-۳-نتیجه گیری.....	۳۹
۵-۳-پیشنهادات.....	۴۰

فهرست جدولها و شکلها

عنوان	صفحه
فصل اول:	
جدول ۱-۱- پارامترهای برهمکنش یونی برای نمکهای اصلی دریاچه ارومیه در $25^{\circ}C$	۹
جدول ۲-۱- پارامترهای برهمکنش پیتزر برای یونهای اصلی دریاچه ارومیه در $25^{\circ}C$	۱۱
جدول ۳-۱- حجم مولی جزئی یونها در $25^{\circ}C$	۱۳-۱۴
جدول ۴-۱- پارامترهای حجمی پیتزر در $25^{\circ}C$	۱۵-۱۶
فصل سوم:	
جدول ۱-۳- ساختار شیمیایی آب دریاچه ارومیه بدست آمده از دل ایزوترمال تبخیر دریاچه در $25^{\circ}C$	۲۵
جدول ۲-۳- آمار دمای ماهانه و سالانه دریاچه ارومیه از شهریور ۱۳۷۱ تا مهر ۱۳۸۲.....	۲۷
جدول ۳-۳- رطوبت نسبی هوای بالای دریاچه ارومیه از سال ۷۱ تا ۸۴.....	۳۰
جدول ۵-۳- ساختار شیمیایی آب دریاچه بحرالमित بدست آمده از مدل ایزوترمال تبخیر دریاچه.....	۳۲
شکل ۱-۳- تغییرات فعالیت آب برای تبخیر ایزوترمال آب دریاچه ارومیه در $25^{\circ}C$	۲۹
شکل ۲-۳- رطوبت نسبی هوای بالای دریاچه ارومیه از سال ۷۱ تا ۸۴.....	۳۱
شکل ۳-۳- دمای هوای بالای دریاچه بحرالमित، از جولای ۱۹۹۲ تا ژوئن ۱۹۹۸.....	۳۳
شکل ۴-۳- تغییرات فعالیت آب برای تبخیر ایزوترمال آب دریاچه بحرالमित در $25^{\circ}C$	۳۴
شکل ۵-۳- تغییرات حجم دریاچه ارومیه بر اساس فعالیت آب دریاچه در طول تبخیر ایزوترمال.....	۳۵

کلید واژه ها: دریاچه ارومیه، روش پیتزر، فعالیت، تبخیر، رطوبت نسبی

چکیده :

رابطه بین عوامل آب و هوایی (از قبیل رطوبت نسبی) و فعالیت آب دریاچه ارومیه، بیشترین میزان تبخیر از دریاچه را تعیین میکند. با استفاده از روش ترمودینامیکی پیتزر، فعالیت آب دریاچه در طول فرایند تبخیر محاسبه می شود و با رطوبت نسبی جو بالای دریاچه مقایسه میگردد. تبخیر از سطح دریاچه ای مانند دریاچه ارومیه تا زمانی ادامه می یابد که پتانسیل شیمیایی آب در لایه سطحی ($\mu_{H_2O}^{isw}$) بزرگتر از پتانسیل شیمیایی آب در لایه هوای بالای آن ($\mu_{H_2O}^{air}$) باشد. زمانی که این تعادل برقرار شود فرایند تبخیر متوقف می شود. شرایط فعلی آب و هوایی اجازه تبخیر به آب دریاچه را میدهد تا زمانی که فعالیت آب دریاچه به ۰/۵۵، که مطابق با کمترین میزان رطوبت نسبی جو بالای دریاچه است برسد. فعالیت آب دریاچه در طی فرایند تبخیر (۰/۷۷۵-۰/۵۵) در محدوده های است که میتوانیم رسوب گذاری هالید را مشاهده کنیم ($a_{H_2O}=0/741$) اما رسوب دهی کارنالیته در فعالیت کمتر ($a_{H_2O}=0/449$) انجام می گیرد. مدل دینامیکی ما پیش بینی میکند که برای رطوبت هوای حدود ۵۰٪ (با توجه به شرایط فعلی دریاچه)، حجم دریاچه از $25 km^3$ در آغاز مطالعه به $11 km^3$ در زمانی میرسد که فرایند تبخیر تقریباً متوقف میشود. در بخش اول این کار تحقیقاتی، مروری داشتیم بر روش پیتزر و پارامترهای ترمودینامیکی که توسط آن قابل محاسبه اند. قسمت دوم کار، مربوط به تعیین مقدار عناصر موجود در آب دریاچه و در لحظاتی که دو نمک اصلی هالید و کارنالیته در دریاچه رسوب میدهند میباشد. در قسمت سوم، با استفاده از روش پیتزر به محاسبه فعالیت آب دریاچه پرداخته و با توجه به رطوبت نسبی جو بالای دریاچه، بیشترین میزان تبخیر از دریاچه را مشخص کردیم و حجم دریاچه را در مراحل مختلف تبخیر و در انتهای فرایند تعیین نمودیم.

فصل اول: بررسی منابع

۱-۱- تاریخچه

رابطه بین عوامل آب و هوایی (رطوبت نسبی، جو، فشار و دما) و فعالیت یونهای آب، بیشترین مقدار تبخیر از دریاچه را تعیین می‌کند. به عبارتی تبخیر از سطح دریاچه‌ای مانند دریاچه ارومیه تا زمانی ادامه می‌یابد که پتانسیل شیمیایی آب در لایه سطحی ($\mu_{H_2O}^{usw}$) بزرگتر از پتانسیل شیمیایی آب در لایه هوای بالای آن ($\mu_{H_2O}^{air}$) باشد. زمانی که این تعادل برقرار شود فرآیند تبخیر متوقف می‌شود:

$$\mu_{H_2O}^{usw} = \mu_{H_2O}^{air} \quad \text{معادله (۱-۱)}$$

و طبق تعریف $\mu = -RT \ln a$ معادله (۱-۱) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$-RT \ln a_{H_2O}^{usw} = -RT \ln a_{H_2O}^{air} \quad (۲-۱)$$

اگر درجه حرارت سطح آب و هوا با هم برابر شود معادله (۲-۱) به صورت زیر ساده می‌شود:

$$a_{H_2O}^{usw} = a_{H_2O}^{air} \quad (۳-۱)$$

فعالیت ملکولهای آب در هوا بدین صورت بیان می‌شود:

$$a_{H_2O}^{air} = \frac{P_{H_2O}^{air}}{P_{0,H_2O}^{air}} \quad (۴-۱)$$

که $P_{H_2O}^{air}$ فشار بخار آب در هوا در یک درجه حرارت خاص می‌باشد و P_{0,H_2O}^{air} فشار بخار اشباع در همان درجه حرارت است. بر حسب تعریف ارائه شده در معادله (۴-۱)، فعالیت ملکولهای آب در هوا همان رطوبت نسبی جو

می‌باشد اما برای محاسبه فعالیت آب دریاچه ($a_{H_2O}^{usw}$) روش کار متفاوت است و سیر تکاملی محاسبات منجر به آن شد که در نهایت محاسبات دقیق برای اندازه‌گیری فعالیت آب دریاچه انجام گیرد. همه روش‌ها در راستای کارهای

اولیه انجام یافته روی محلول‌های یونی توسط دبای هوکل بود که در نهایت منجر به ارائه مدل Debay-Hukel

در سال ۱۹۲۳ گردید [۱]. و باقی روابط و فرمول‌های دیگر حاصل بسط این مدل می‌باشد.

در این روش ضریب فعالیت یک یون (i) توسط معادله نیمه تجربی زیر ارائه شد:

$$\ln \gamma_i = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} + B_i I \quad (۵-۱)$$

B, A ثابت‌های دیای هوکل و a_i, B_i پارامترهای خاص یک ذره یونی می‌باشند. ضریب فعالیت (a_i) به صورت $a_i = \gamma_i m_i$ تعریف می‌شود. فعالیت ذرات i, m_i غلظت مولی آنها می‌باشد. Stokes, Robinson در سال ۱۹۶۸ [۲]، معادله بسط داده شده دیای- هوکل را برای سیستم‌های دو جزئی رقیق (مانند NaCl در آب) امتحان کرده و نتایج قابل قبولی را برای نیروی یونی حدود ۱ بدست آوردند. این مدل برای سیستم‌های پیچیده نتایج قابل قبولی را همراه نداشت و این گمان را به وجود آورد که پارامترهایی در نظر گرفته نشده‌اند.

در سال ۱۹۵۰، نظریه محلول‌های یونی Mayer ارائه شد [۳] که بر اساس آن ضریب فعالیت یک یون در مخلوط به صورت زیر بیان شد:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{DH} + \sum_i B_i(I) m_i + \sum_{jk} C_{ijk}(I) m_i m_k + \dots \quad (6-1)$$

m_i, m_j مولالیت‌های یونی موجود در سیستم می‌باشند. $B_{ij}(I), C_{ijk}(I)$ ضریب دوم و سوم ویریا بوده و نیروی بونی، مقدار ضرایب ویریا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مدل‌هایی که در آن رابطه بین ضریب دوم ویریا و نیروی یونی بیان شده بود توسط Pitzer, Brewer در سال ۱۹۶۱ (۴) و Whitfield در سال ۱۹۷۴ [۵] مورد بررسی قرار گرفت و همه نتایج بدست آمده نشان دادند که تئوری ضریب دوم ویریا برای نیروی یونی حدود ۴ مولال دقیقاً صادق است.

بررسی‌های بعدی توسط Scatchard (۱۹۶۸) [۶] و Pitzer (۱۹۷۳) [۷] نشان داد که ضریب سوم و ضرایب بالاتر ویریا در نیروهای یونی بالاتر از ۴ مولال ظاهری شوند. برای ضرایب بالاتر ویریا و رابط آنها را نیروی یونی هنوز به نتایج دقیق و قابل قبولی نرسیده‌اند و نیاز به داده‌های بیشتری می‌باشد.

انحلال پذیری و فعالیت در سیستم‌های غلیظ توسط Lerman (۱۹۶۷) [8] و Wood (۱۹۷۵) [9] مورد بررسی قرار گرفت. این دانشمندان روش Harned را روی محلول‌های آبی با تعداد زیادی الکترولیت‌های محلول در آن مورد بررسی قرار داده و مشاهده نمودند از آنجائیکه در این روش ضریب دوم ویریا به صورت تابعی از نیروی یونی تعریف نشده است اما در محدوده غلظتی بالا این رابطه وجود دارد روش Harned برای محلول‌های غلیظ فاقد اعتبار می‌باشد. در ادامه Lerman این رابطه را ایجاد کرده و رابطه‌ها را برای این سیستم‌ها به کار برد با این حال این روش برای بسیاری از سیستم‌ها در نیروی یونی بالا دقیق نبود و آزمایشات انجام شده آن را تأیید کرد لذا، مدل ارائه شده توسط Pitzer برای انجام محاسبات دقیق مورد استفاده قرار گرفت.

۱-۲- تاریخچه روش Pitzer:

رفتار تئوری محلول‌های الکترولیت یکی از مسائل پیچیده در شیمی فیزیک می‌باشد. نتایج بدست آمده در گذشته فقط برای نیروی یونی در محدوده ۱ مولال قابل استفاده بود اما اخیراً پیشرفت‌های عمده‌ای در این زمینه بدست آمده است. این پیشرفت‌ها در نتیجه مطالعات گسترده‌ای که از طریق تجربی برای یافتن رابطه‌ای بین نیروی یونی و رفتار آب‌های نمکی صورت گرفته است حاصل شده‌اند.

یکی از اولین و موفق‌ترین تلاش‌های انجام شده بر روی محلول‌های الکترولیت چند جزئی توسط Guggenheim و Brönsted (۱۹۲۲) [۱۰] انجام گردید و مدل بر همکنش خاصی را ارائه کردند. این مدل نیمه تجربی ارائه شده با اضافه کردن ضریب ثابت دوم ویريال به قانون دبی-هوکل محدودیت آن را برای محلول‌هایی که از نیروی یونی بالایی برخوردارند بر طرف کرد.

ضریب دوم ویريال، B_{MX} برای هر جفت آنیون و کاتیون شامل نیروهای برد کوتاه، پتانسیل بین یونی و ساختار حلال می‌باشد. اثر پتانسیل برد کوتاه بین، یونهای هم نام بسیار کوچک و قابل صرف نظر کردن است. مدل Guggenheim , Brönsted برای محلول‌های خالص بسیار موفق بود اما در غلظت‌های بالا برای رسیدن به داده‌های قابل قبول لازم شد تا رابطه بین ضریب دوم ویريال، B_{MX} با نیروی یونی را پیدا کنند، این رابطه نخستین بار توسط Scatchard (۱۹۳۶) [۱۱] پیشنهاد گردید.

Pitzer , Brewer (۱۹۶۱) [۴] برای محاسبه ضریب فعالیت الکترولیت منفرد از آن استفاده کردند. رابطه بین نیروی یونی و ضریب دوم ویريال به صورت نظری توسط McMillan , Mayer (۱۹۴۵) [۱۲] در تئوری محلول‌های چند جزئی Friedman (۱۹۶۲) [۱۳] بیان شد. Whitfield (۱۹۷۴ و ۱۹۷۳) [۱۴-۵] این نظریه را در مورد آب دریا استفاده کرد و نشان داد که مدل برهمکنش ویژه، رابطه بین ضریب دوم ویريال و نیروی یونی را در محدوده نیروی یونی ۴ مولال بسیار خوب نشان می‌دهد. در ادامه Scatchard (۱۹۷۰ و ۱۹۶۸) [۱۵-۱۶] و Pitzer (۱۹۷۳) [۱۷] تئوری‌های نیمه تجربی را پیشنهاد کردند که همه آنها بر اساس مدل Bronsted - Guggenheim استوار بود اما همراه با پارامترهای لازم برای رفتار غلظت‌های بالاتر، از جمله ضریب دوم ویريال.

در هر حال در نیروهای یونی بالاتر فاکتورهای دیگری از جمله پتانسیل برد کوتاه بین یونهای هم نام و ساختار حلال وارد می‌شوند و تأثیر گذارند. برای محاسبه این اثرات تئوری‌های **Pitzer** , **Scatchard** شامل ضرایب دوم و سوم ویريال و به طور خاص تئوری **Scatchard** شامل ضریب چهارم ویريال نیز می‌باشد. این ضرایب جدید بسیار کوچک بوده و فقط در غلظت‌های بسیار بالا تأثیر خود را نشان می‌دهند.

بعدها نشان داده شد که ضرایب دوم و سوم ویريال برای پیش بینی انحلال پذیری و محاسبه پارامترهای ترمودینامیک مهم می‌باشند و اغلب می‌توان از ضرایب بالاتر ویريال چشم پوشی کرد.

در نهایت چنین به نظر می‌رسد که معادلات **Pitzer** ساده‌ترین و در عین حال یکی از دقیق‌ترین معادلات برای محاسبه انحلال پذیری و فعالیت الکترولیت‌ها و سایر پارامترهای ترمودینامیکی می‌باشد.

۳-۱- معادلات **Pitzer**:

همه فرآیندهای فیزیکوشیمیایی از قبیل انحلال پذیری یا ته‌نشینی نمک‌های مختلف به ترکیبات یونی موجود وابسته می‌باشند. پیش‌بینی نظری خواص ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیتی چند جزئی یکی از مشکلات عمده شیمی فیزیک محلول‌ها می‌باشد. قابلیت انحلال حل شونده‌ها و ضرایب فعالیت آنها در سیستم‌های پیچیده به روش تئوری می‌توانند محاسبه گردند. به منظور پیش‌بینی رفتار شیمیایی یا انحلال پذیری گونه‌های شیمیایی محلول‌های شیمیایی پیچیده لازم است که پتانسیل شیمیایی را به صورت زیر بیان کنیم:

$$\mu_i = -RT \ln a_i \quad (7-1)$$

a_i فعالیت ترمودینامیکی یون می‌باشد که با رابطه (۱-۸) به ضریب فعالیت (γ_i) و غلظت یون (m_i) مربوط می‌باشد.

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (8-1)$$

در آب‌های نمکی طبیعی، تعداد گونه‌هایی که از ترکیب یونهای مختلف حاصل شده‌اند بسیار بیشتر از یونهای منفرد می‌باشد لذا، لازم است تا برای چنین نمونه‌های آبی پیچیده‌ای ضرایب فعالیت یونهای منفرد متداول را محاسبه کرده و پس با ترکیب این مقادیر، ضرایب فعالیت را برای هر گونه موجود در نمونه آبی نمکی بدست آورد. معادلات

پیشرفته Pitzer با توجه نیمه تجربی بودن آنها، در پیش بینی خواص ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت پیچیده در محدوده غلظتی گسترده بسیار موفق می‌باشند.

روش بر همکنش یونی Pitzer توجه به برهمکنش ترکیبات مختلف یون- یون و ذره خنثی- یون در محلول‌های الکترولیت دارد. مزیت روش Pitzer بر این اساس است که او فرض کرد پارامترهای برهمکنش یونی نیمه تجربی برای محلول‌های ساده همانند محلول‌های الکترولیت پیچیده می‌باشند.

روش Pitzer با معادله انرژی آزاد گیبس برای محلول‌های الکترولیت متشکل از چند جزء آغاز می‌شود:

$$\begin{aligned}
 G^{ex} = & W_w RT \left\{ -A^\phi \left(\frac{4I}{b} \right) \ln(1 + b\sqrt{I}) \right. & (9-1) \\
 & + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{c,a} + \left(\sum_c m_c Z_c \right) C_{c,a}] \\
 & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (2\theta_{c,c'} + \sum_a m_a \Psi_{c,c',a}) \\
 & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} (2\theta_{a,a'} + \sum_c m_c \Psi_{a,a',c}) \\
 & \left. + 2 \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{n,c} + 2 \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{n,a} + 2 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{n,n'} + \sum_n m_n^2 \lambda_{n,n} + \dots \right\}
 \end{aligned}$$

با تغییرات انجام شده روی این معادله و با احتساب اثرات دما و فشار معادلات برای ضریب فعالیت یونی، ضریب

اسمزی، فعالیت و حجم‌های مولی بدست آمدند:

$$\ln \gamma_M = Z_M^2 (f^\gamma + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{c,a} + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \phi'_{c,c'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \phi'_{a,a'}) \quad (10-1)$$

$$+ 2 \sum_a m_a (B_{M,a} + \frac{\sum m_i |Z_i|}{2} C_{M,a})$$

$$+ \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \psi_{a,a',M}$$

$$+ Z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{c,a}$$

$$\ln \gamma_X = Z_X^2 (f^\gamma + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{c,a} + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \phi'_{c,c'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \phi'_{a,a'}) \quad (11-1)$$

$$+ 2 \sum_c m_c (B_{c,X} + \frac{\sum m_i |Z_i|}{2} C_{c,X})$$

$$+ \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \psi_{c,c',X}$$

$$+ |Z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{c,a}$$

$$\phi = 1 + 2(\sum_i m_i)^{-1} [f^\phi + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{c,a}^\phi + EC_{c,a})] \quad (12-1)$$

$$+ \sum_{c < c'} \sum (\phi_{c,c'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{c,c',a})$$

$$+ \sum_{a < a'} \sum (\phi_{a,a'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{a,a',c})]$$

$$a_{H_2O} = \exp\left(-\frac{\phi}{55.51} \sum_i m_i\right) \quad (13-1)$$

همان گونه که مشاهده خواهیم کرد در تمامی این معادلات برهمکنش‌های مختلف یونهای ایزوبار و یونهای با بار مخالف، برهمکنش‌های یونی سه‌تایی و اثرات اختلاط نا متقارن در نظر گرفته شده‌اند.

در این معادلات زیروندهای "M" و "c" بیان‌گر کاتیون، "X" و "a" بیان‌گر آنیون می‌باشند.

مقادیر m_a, m_c, Z_X, Z_M به ترتیب بیانگر بارها و غلظت‌های مولی آنیون و کاتیون می‌باشند.

\sum_n, \sum_c, \sum_a جمع همه آنیون‌ها، همه کاتیون‌ها و همه ذرات خنثی موجود هستند. جمع‌های دو تایی

$\sum_n \sum_{n'}, \sum_n \sum_a, \sum_n \sum_c, \sum_a \sum_{a'}, \sum_c \sum_{c'}$ بیان‌کننده جمع روی همه جفت‌های مختلف کاتیون‌ها ،

آنیون‌ها یا جفت شدن آنها با گونه‌های خنثی و در نهایت جمع روی همه گونه‌های خنثی موجود با هم می‌باشد.

مقدار $b=1/2$ توسط Pitzer (۱۹۷۳) [۱۷] بدست آمده است که برای تمام محلولها ثابت است.

I نشان دهنده نیروی محول در حضور همه یونهای موجود در آن می‌باشد.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (14-1)$$

واژه الکتروستاتیک (f^r) در محاسبه ضریب فعالیت یونی، فقط به نیروی یونی محلول بستگی داشته و مستقل از

ماهیت یونها، حلالیت یونی، اندازه یونها و فاصله یونها در محلول می‌باشند.

در مورد f^ϕ در معادلات ضریب اسمزی نیز شرایط چنین می‌باشد.

$$f^r = -A^\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (15-1)$$

$$f^\phi = -\frac{A^\phi I^{3/2}}{1+b\sqrt{I}} \quad (16-1)$$

A^ϕ ، ضریب دیای- هوکل برای تابع اسمزی می‌باشد و برای آب در دما ۲۵ درجه سانتی گراد مقدار ۰/۳۹۲ بدست

آمده است [۱۸]:

$$A^\phi = \frac{1}{3} \cdot \frac{2\pi N_0 \rho_w^{1/2}}{1000} \left(\frac{e^2}{\epsilon K t} \right)^{3/2} \quad (17-1)$$

“ N_0 ” عدد آووگا درو، “ ρ ” دانسته حلال خاص، “ ϵ ” ثابت الکتروستاتیک حلال خالص و K ثابت بولتزمن می باشد.
 $C_{MX}, B_{MX}(B')(B^\phi)$ به ترتیب ضرایب دوم و سوم ویرال مربوط به برهمکنش های کاتیون- آنیون می باشند که از طریق پارامترهای برهمکنش یونی $C_{MX}^\phi, B_{MX}^{(i)}$ محاسبه می شوند [۷]. $\beta_{MX}^{(i)}$ مربوط به برهمکنش های برد کوتاه جفت یونها میباشد که سهم اصلی در مقدار $\beta_{MX}^{(0)}$ مربوط به برهمکنش های بین یونهای هم بار و غیر هم بار میباشد اما در $\beta_{MX}^{(1)}$ برهمکنش های ما بین یون های هم بار تعیین کننده اند. در حضور الکترولیتهای ۲-۲ ظاهر میشود. C_{MX}^ϕ مربوط به برهمکنش های سه تایی (یک جفت یون هم بار با یونی غیر هم بار) میباشد.

$$C_{MX}^\phi = \frac{C_{MX}^\phi}{2|Z_M Z_X|^{1/2}} \quad (18-1)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (19-1)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} g'(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (20-1)$$

$$g(\alpha_i \sqrt{I}) = \frac{2}{\alpha_i^2 I} [1 - (1 + \alpha_i \sqrt{I}) \exp(-\alpha_i \sqrt{I})] \quad (21-1)$$

$$g'(\alpha_i \sqrt{I}) = \frac{-2}{\alpha_i^2 I^2} [1 - (1 + \alpha_i \sqrt{I} + \frac{1}{2} \alpha_i^2 I) \exp(-\alpha_i \sqrt{I})] \quad (22-1)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (23-1)$$

همان گونه که مشاهده می‌کنیم ضریب دوم ویریا تابعی از نیروی یونی می‌باشد.

α_1, α_2 مستقل از دما بوده و برای محلول‌های الکترولیت قوی ۱-۱ و ۱-۲ و ۲-۱ مقدار $\alpha_1 = 2.0$ و برای

الکترولیت‌های ۲-۲ مقدار $\alpha_1 = 1.4, \alpha_2 = 12.0$ بدست آمده است [۷].

مقادیر مربوط به $\beta_{MX}^{(i)}$ و C_{MX}^ϕ برای یون‌های اصلی از روی مدل بحرالमित (Dead Sea) که مشابه دریاچه

ارومیه می‌باشد در ۲۵ درجه سانتی گراد محاسبه شده‌اند و در جدول ۱-۱ آورده شده‌اند.

جدول ۱-۱ پارامترهای $\beta_{i,j}^{(0)}, \beta_{i,j}^{(1)}$ و $C_{i,j}^\phi$ در 25°C برای نمک‌های اصلی دریاچه ارومیه (۱:۱ و ۲:۱ و ۱:۲)

Cation	Anion	$\beta_{ij}^{(0)}$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\beta_{ij}^{(1)}$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\beta_{ij}^{(2)}$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	C_{ij}^ϕ ($\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$)
Na	Cl	0.0765	0.2664	—	0.00127
Na	Br	0.0973	0.2791	—	0.00116
Na	HCO ₃	0.028	0.044	—	—
Na	SO ₄	0.019575	1.1130	—	0.0049745
K	Cl	0.004835	0.2122	—	-0.00084
K	Br	0.0569	0.2212	—	-0.00180
K	HCO ₃	0.0296	-0.013	—	-0.008
Mg	SO ₄	0.04995	0.77925	—	0
Mg	Cl	0.35235	1.6815	—	0.005192
Mg	Br	0.43268	1.75175	—	-0.00312
Mg	HCO ₃	0.033	0.8498	—	—
Mg	SO ₄	0.2210	3.343	-37.23	0.0250
Ca	Cl	0.3159	1.6140	—	-0.00339
Ca	Br	0.3816	1.6132	—	-0.00257
Ca	HCO ₃	0.39975	2.9775	—	—
Ca	SO ₄	0.20	2.65	-55.7	—