

Termodinámica de Soluciones

1. Soluciones

Una solución se define como “una fase homogénea formada por una o más sustancias disueltas (solutos) en otra sustancia mayoritaria, denominada solvente”. 3 tipos:

- **Soluciones Gaseosas:** fumarolas volcánicas
(ej. solutos: $\text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{SO}_2$; solvente: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$)



- **Soluciones Líquidas:** fluidos hidrotermales (aguas termales)
(solutos: K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; solvente: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$)

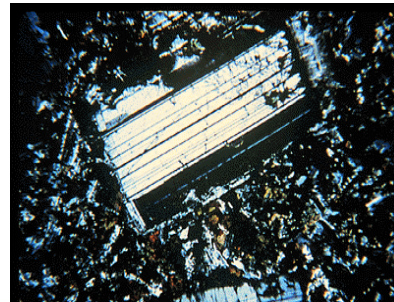


- **Soluciones Sólidas:** corresponden a las “aleaciones”, es decir, a aquellos compuestos sólidos que no tienen composición constante.

Aleación artificial: Bronce ($\text{Cu} + \text{Sn}$)



Aleación natural: Plagioclasas (Anortita-Albita)

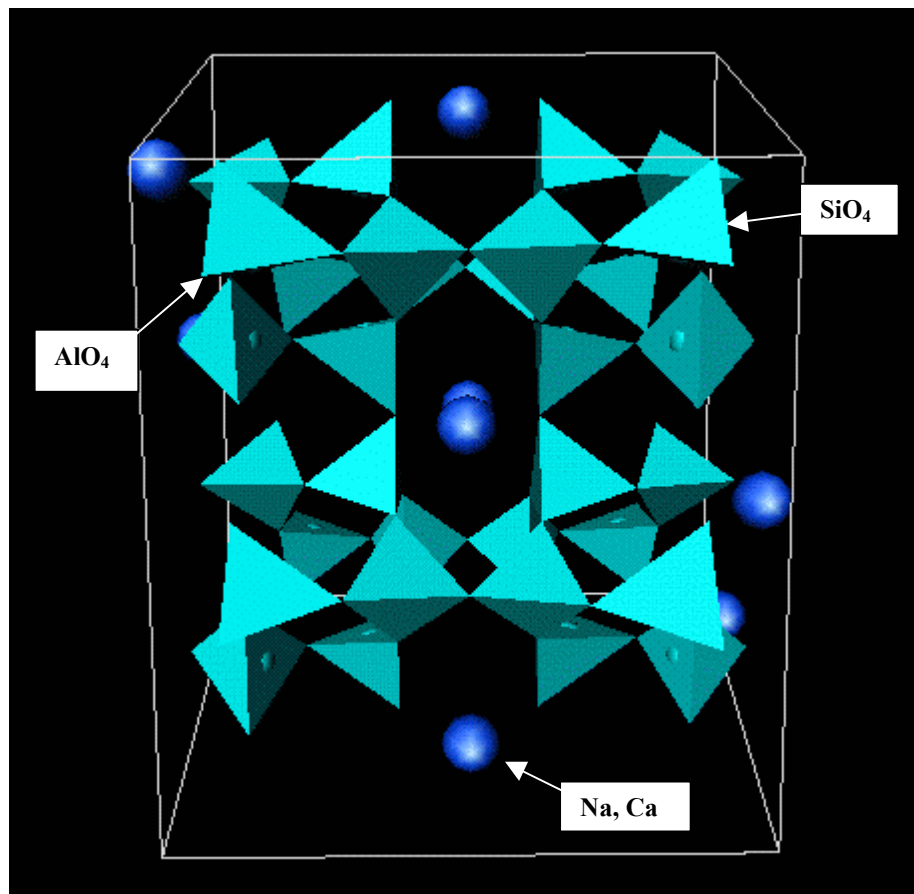


La composición de una solución tiene un efecto sobre las propiedades termodinámicas de ésta, tales como la entropía, el volumen y, de más importancia, sobre la energía libre de Gibbs (ΔG)

- **Minerales que forma soluciones sólidas: muy importantes en Petrología y Geoquímica ya que reflejan procesos magmáticos!!!!**

Ejemplo: serie de la plagioclasas. Forma una solución sólida binaria con 2 extremos: Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) el extremo sódico, y Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) , el extremo cálcico.

Si la plagioclasa tiene composición $\text{An}_{50}\text{Ab}_{50}$, tenemos que es una aleación caracterizada por un mismo número de moléculas de Ab y An en la estructura cristalina. Si uno de los 2 extremos prima sobre el otro (ej. $\text{An}_{70}\text{Ab}_{30}$), entonces podemos hablar de un soluto (Ab) disuelto en un solvente (An).



2. Medidas de concentración

2.1 Molaridad

Esta medida de concentración se utiliza principalmente para soluciones líquidas, expresa el número de moles de una sustancia disuelta (n) en 1 litro de solución (no un litro de solvente puro!):

$$M = n/V$$

Esta medida es útil en laboratorio, pero tiene la desventaja de ser dependiente de la temperatura y la presión.

2.2 Molalidad

La molalidad (m) de un componente en solución corresponde al número de moles de dicho componente (n) respecto de 1[kg] de solvente puro [moles/kg]:

$$m = n/m$$

La molalidad se usa con frecuencia en Termodinámica, ya que es independiente de la temperatura y la presión de la solución.

2.3 Fracción molar

La variación composicional de una solución o fase puede ser expresada en términos del número de moles de cada especie disuelta, respecto del total de moles presentes. Este parámetro se denomina **fracción molar (X)**:

$$X_i = n_i/\sum n$$

donde X_i expresa la fracción molar del componente “i”, para la solución o fase en cuestión y $\sum n = (n_1 + n_1 + \dots + n_j)$. La suma de fracciones molares presentes en solución debe ser igual a 1. Para “j” cantidad de especies, tenemos que:

$$\sum X_i = 1$$

La fracción molar es muy utilizada en Termodinámica, sobre todo en consideraciones teóricas y para soluciones sólidas y gaseosas. Sin embargo, es poco conveniente para soluciones líquidas.

Aparte de usarse como medida de concentración sensu stricto, la fracción molar se utiliza para expresar la proporción de un componente en una fase. Tomaremos como ejemplo la dolomita, de fórmula $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$; queremos calcular la fracción molar de CaO , MgO y CO_2 , que representan un 30.4, 21.7 y 47.9% de la molécula, respectivamente. En 100 grs de dolomita, tenemos:

$$\begin{aligned}m_{\text{CaO}} &= 30.4 \text{ [gr]} \\m_{\text{MgO}} &= 21.7 \text{ [gr]} \\m_{\text{CO}_2} &= 47.9 \text{ [gr]}\end{aligned}$$

Entonces, el número de moles de cada especie será:

$$n = m/M$$

$$\begin{aligned}M_{\text{CaO}} &= 56.08 \text{ [gr/mol]} \\M_{\text{MgO}} &= 40.32 \text{ [gr/mol]} \\M_{\text{CO}_2} &= 44.01 \text{ [gr/mol]}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{\text{CaO}} &= 0.542 \text{ [mol]} \\n_{\text{MgO}} &= 0.538 \text{ [mol]} \\n_{\text{CO}_2} &= \underline{1.088} \text{ [mol]} \\&\quad 2.168 \text{ [mol]}\end{aligned}$$

La fracción molar para cada componente será entonces:

$$\begin{aligned}X_{\text{CaO}} &= 0.250 \\X_{\text{MgO}} &= 0.248 \\X_{\text{CO}_2} &= \underline{0.502} \\&\quad 1.000\end{aligned}$$

Podemos notar que las fracciones molares de CaO y MgO son casi idénticas, lo que ratifica que en la estructura de la dolomita la relación $\text{Ca:Mg} = 1:1$. Esto indica que el Ca^{2+} está presente en igual proporción que el Mg^{2+} .

2.4 Partes por millón

Otra medida de concentración alternativa, usada principalmente en geoquímica, corresponde al número de gramos de un componente en un millón de gramos de disolución (ppm). Esta unidad es útil para expresar muy bajas concentraciones, como por ejemplo el contenido promedio de Au en un yacimiento económicamente explotable: 1 [ppm] o 1 [gr/ton].

3. Termodinámica de Sistemas de Composición Variable

3.1 Potencial Químico

Hasta este momento, hemos visualizado el estudio de la Termodinámica de sistemas simples, con composición constante: por ejemplo, juntar anhidrita + agua para formar yeso. Todas esas fases involucradas tienen composición constante. Ahora bien, si queremos disolver una serie de componentes individuales en un líquido o en un gas, la composición del sistema variará, y por ende sus propiedades termodinámicas.

Con el propósito de extender las ecuaciones fundamentales a sistemas cuya composición es variable, Gibbs definió el término **potencial químico (μ)**, que corresponde a la **energía interna parcial molar**, una propiedad intensiva sumamente útil:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_j} \quad \mu_i = \bar{G} = G/n$$

que expresa la variación en la energía libre de Gibbs de un componente i (en una fase o una mezcla o una solución) con respecto a su número de moles, a T , p y número de moles de otras especies “ j ” constantes.

El potencial químico de una especie debe regirse por una nomenclatura común: por ejemplo el potencial químico de la sal en agua en condiciones standard sería: $\mu^{\circ}_{\text{NaCl}}^{\text{agua}}$. Recordando para condiciones de **equilibrio**:

$$\Delta G = 0 \quad G_{\text{reactivos}} = G_{\text{productos}}$$

que es igual a decir:

$$\mu_{\text{reactivos}} = \mu_{\text{productos}}$$

Por el contrario, para una **reacción espontánea**, existe un desbalance de potenciales químicos entre las especies, lo que produce un “flujo químico” que produce la reacción:

$$\Delta G < 0 \quad G_{\text{reactivos}} > G_{\text{productos}}$$

lo que equivale a decir:

$$\mu_{\text{reactivos}} > \mu_{\text{productos}}$$

Considerando ahora que existe una variación de las propiedades termodinámicas (por ejemplo G) al variar el número de moles, debemos modificar las ecuaciones fundamentales de la Termodinámica para todas las funciones de estado que conocemos (U, H, A y G):

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

4. Soluciones Ideales y Reales

4.1 Soluciones Ideales

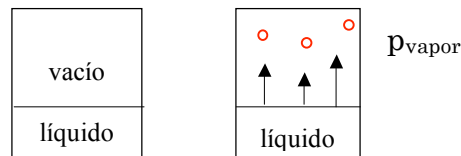
La solución ideal es un modelo idealizado de solución, que no considera las interacciones entre las moléculas de los distintos componentes. Por ejemplo, consideremos una solución hipotética de dos componentes A y B, uno mayoritario (solvente, A) y otro minoritario (soluto, B). La presión de vapor de cada componente dependerá sólo de su concentración en la solución (fracción molar), y no de la naturaleza química de cada componente. A pesar de su idealidad, es de gran importancia ya que permite establecer un marco de referencia para visualizar la “desviación de la idealidad” de las soluciones reales.

Considerando el estado de concentración de el solvente, y los solutos, una solución ideal puede presentar 2 comportamientos extremos:

Existen 2 tipos de soluciones ideales
(no consideran interacción molecular)

- Comportamiento de Raoult (solvente)
- Comportamiento de Henry (soluto)

Presión de vapor: corresponde a la presión de las moléculas desprendidas de un líquido o un sólido al escapar al vacío, en condiciones controladas:



La presión de vapor tiene una relación inversa con el punto de ebullición (o fusión) de las sustancias. Por ejemplo, una alta presión de vapor implica una alta capacidad de “escape” del componente en la mezcla, lo que a la vez implica que el componente tiene un punto de ebullición o fusión bajo (requiere de baja energía para cambiar de estado).

(A) Comportamiento de Raoult

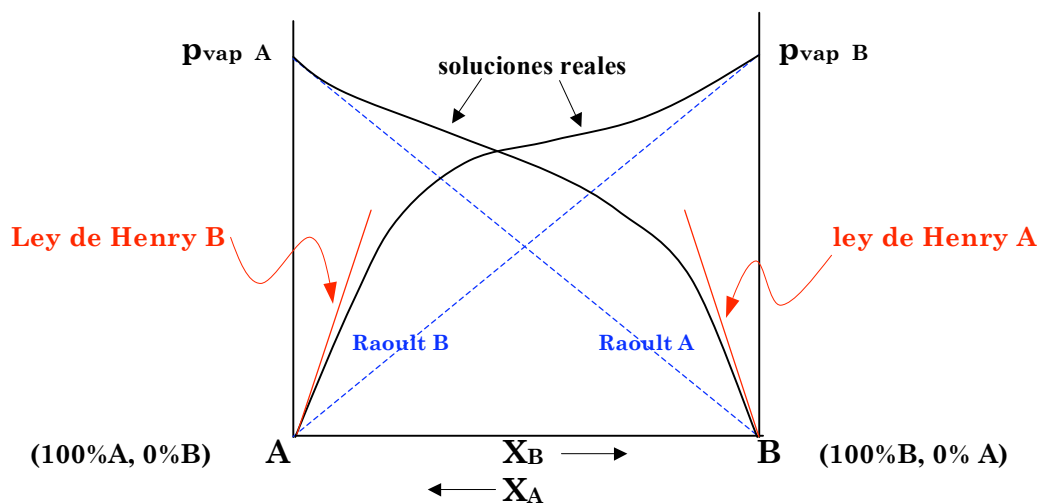
En soluciones ideales muy diluidas ($X_{\text{solut}} \rightarrow 0$), el **solvente** cumple con la **Ley de Raoult** en todo el rango composicional:

$$p_{\text{solv}} = X_{\text{solv}} p_{\text{solv}}^0$$

donde p_{solv} = presión de vapor del solvente en la solución o mezcla

X_{solv} = fracción molar del solvente en la solución o mezcla

P_{solv}^0 = presión de vapor del solvente puro en las condiciones dadas



(B) Comportamiento de Henry

En soluciones ideales muy diluidas ($X_{\text{solut}} \rightarrow 0$), el **solut** cumple con la **Ley de Henry**:

$$p_{\text{solut}} = X_{\text{solut}} h$$

donde p_{solut} = presión de vapor del soluto en la solución o mezcla

X_{solut} = fracción molar del soluto en la solución o mezcla

h = constante de Henry para el soluto

En una solución ideal diluida:

- el **solvente** se aproxima a un comportamiento descrito por la **Ley de Raoult**
- el **solut** se aproxima a un comportamiento descrito por la **Ley de Henry**

Podemos visualizar la diferencia entre ambos comportamientos si hacemos la siguiente abstracción: supongamos una solución compuesta por agua (solvente), y acetona infinitamente diluida (solute). Si vamos a escala microscópica, veremos lo siguiente:

- si somos una molécula de agua (solvente), veremos a nuestro alrededor casi solamente moléculas de agua, y haremos caso omiso de las poquísimas moléculas de acetona presentes. Como solvente, nuestra presión de vapor va a depender solamente de nuestra fracción molar en todo el rango composicional.
- Si somos una molécula de acetona (solute), veremos solamente las poquísimas moléculas de acetona a nuestro alrededor, sin interesar como interactúan con las de agua. Como soluto, a dilución infinita, nuestra presión de vapor dependerá sólo de nuestra fracción molar.

Propiedades Termodinámicas de la Solución Ideal

Volumen de Mezcla

Si dos sustancias son inmiscibles (no se disuelven la una en la otra; ej. el aceite en l agua) es obvio que el volumen total de las dos sustancias junta será igual a la suma de sus volúmenes por separado. Pero si las sustancias son completamente miscibles (se disuelven completamente una en otra formando una solución), el volumen total de la mezcla puede o no ser igual a la suma de volúmenes separados. La idea es saber el porqué de este fenómeno.

Si mezclamos mecánicamente arena blanca con arena negra, existe una interacción entre los 2 tipos de arena, y el volumen total (V_t) será igual a la suma de los volúmenes separados:

$$V_a = V_b^o + V_n^o$$

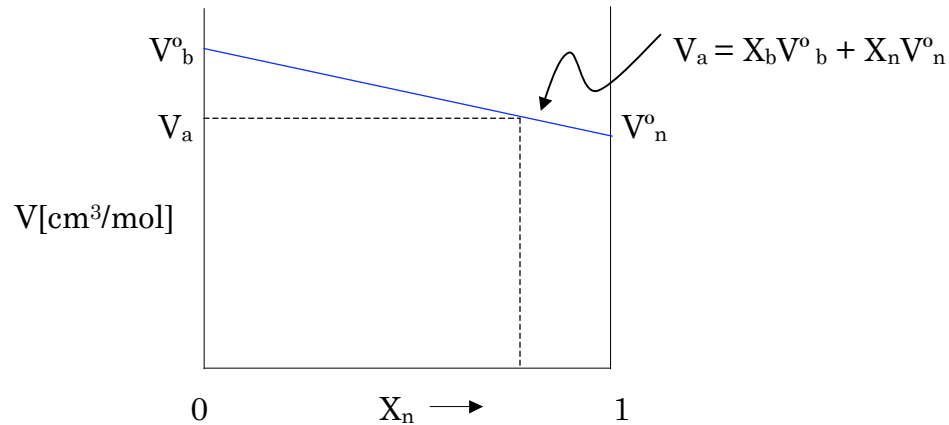
o bien, si expresamos en términos de moles de arena:

$$V_a = n_b V_b^o + n_n V_n^o$$

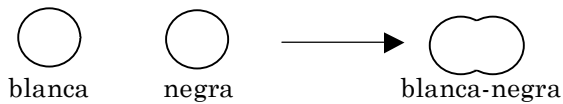
El volumen total molar de arena puede obtenerse dividiendo la expresión anterior por los moles totales ($n_b + n_n$), donde $X_{b,n}$ corresponden a las fracciones molares:

$$\bar{V}_a = X_b V_b^o + X_n V_n^o$$

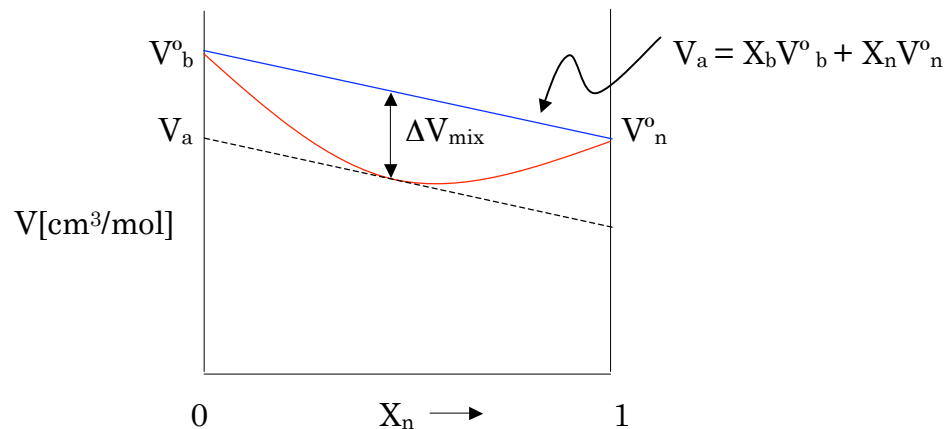
Si proyectamos en un gráfico el volumen molar frente a la fracción molar de cada uno de los dos tipos de arena, obtendríamos una línea recta, denominada **línea de mezcla ideal**. Ésta corresponde a la mezcla mecánica de las 2 arenas:



Claramente las relaciones anteriores no dependen de la interacción de las partículas de arena, es una situación ideal. Imaginemos ahora que podemos reducir el tamaño de las partículas de arena hasta que se transformen en moléculas de arena blanca y negra, que interactúan entre sí (atracción blanca-negra). El volumen de una partícula BN será menor que de una B o N por separado:



En este caso, en lugar de obtener una línea de mezcla ideal obtendremos una curva cóncava:



- La línea azul recta representa la mezcla ideal
- La curva cóncava roja representa la mezcla real

Como vimos con el caso del volumen, podemos expresar una propiedad cualquiera del sistema, denominada Φ , como una **propiedad parcial molar**:

$$\Phi = \sum X_i \Phi_i = X_1 \Phi_1 + \dots + X_n \Phi_n$$

y consecuentemente, para un proceso mezcla o disolución tendremos un cambio en la propiedad por efecto de la mezcla, denominado $\Delta\Phi_{\text{mix}}$, que se sumará a la propiedad parcial molar:

$$\bar{\Phi} = \sum X_i \Phi_i + \Delta\Phi_{\text{mix}}$$

Teniendo en cuenta estas consideraciones, derivaremos las expresiones para calcular los “delta de mezcla” para cada el V, H, S y G. Volviendo a los volúmenes parciales molares, tenemos que del gráfico se deduce que para una **mezcla ideal**, el “delta V mix” es cero:

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{ideal mix}} &= 0 \\ \bar{V}_{\text{ideal}} &= \sum X_i V_i + 0 = \sum X_i V_i\end{aligned}$$

- Cuando 2 especies puras se mezclan idealmente, no hay cambios positivos ni negativos de volumen como resultado de la mezcla.

Para el caso de la entalpía es similar al volumen:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{ideal mix}} &= 0 \\ \bar{H}_{\text{ideal}} &= \sum X_i H_i + 0 = \sum X_i H_i\end{aligned}$$

- Cuando 2 especies puras se mezclan idealmente, no hay calor emitido ni absorbido producto de la disolución (efecto de la no-interacción de las moléculas!).

Sin embargo, a pesar de no haber cambios de volumen ni intercambio calórico, si hay variación en el “estado de ordenamiento” del sistema, por lo que el “delta S de mezcla” en condiciones ideales es distinto de cero. Para una expansión de p_1 a p_2 , el cambio de entropía es:

$$\Delta S = R \ln(p_1 / p_2)$$

El “delta S de mezcla ideal” será la variación en desorden para cada una de las especies presentes:

$$\Delta S_{\text{ideal mix}} = R \sum X_i \ln(p_1/p_2)$$

y reemplazando por Raoult:

$$\Delta S_{\text{ideal mix}} = -R \sum X_i \ln X_i$$

$$\bar{S}_{\text{ideal}} = \sum X_i S_i - R \sum X_i \ln X_i$$

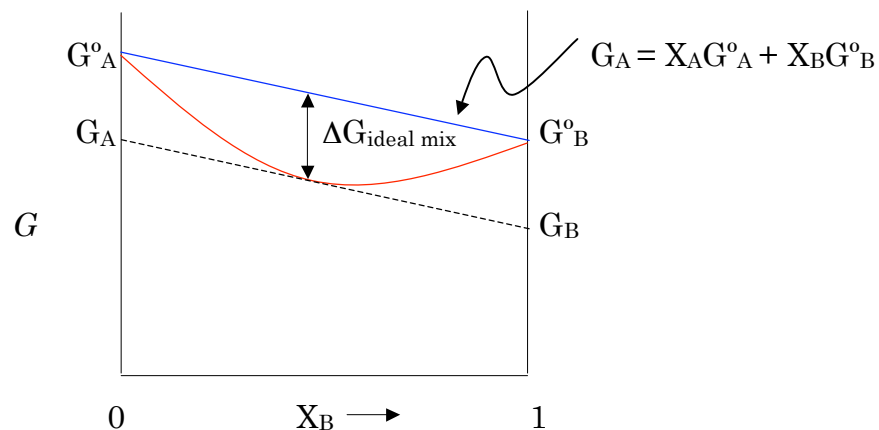
Y finalmente para el cambio en la energía libre de Gibbs por efecto de la mezcla

$$\Delta G_{\text{ideal mix}} = \Delta H_{\text{ideal ix}} - T \Delta S_{\text{ideal ix}} = 0 - T(-R \sum X_i \ln X_i)$$

$$\Delta G_{\text{ideal mix}} = RT \sum X_i \ln X_i$$

$$G_{\text{ideal}} = \sum X_i G_i + RT \sum X_i \ln X_i$$

Entonces la gráfica de energía libre de Gibbs para una solución binaria A-B será:



Si la ordenada la expresamos MOLAR, tenemos una herramienta para encontrar gráficamente los potenciales químicos de A y B en la mezcla, que corresponderán a la intersección de la recta segmentada con cada ordenada ($\bar{G}_A = \mu_A$, y $\bar{G}_B = \mu_B$).

Para calcular ahora numéricamente los **potenciales químicos de una mezcla**:

$$(\partial G/\partial p)_T = V$$

y transformando G en propiedad intensiva:

$$(\partial \mu/\partial p)_T = \bar{V}$$

Considerando que la definición de solución ideal está basada en la Ley de Raoult, derivaremos las expresiones de potencial químico a partir de la Ley de Gases Ideales:

$$(\partial \mu/\partial p)_T = RT/p$$

Integrando respecto de la presión, entre un estado inicial y final:

$$\int_{p^o}^p d\mu = RT \int_{p^o}^p (1/p) dp$$

$$\mu^p - \mu^{p^o} = RT \ln(p/p_o)$$

$$\mu^p = \mu^{p^o} + RT \ln(p/p_o)$$

Y reemplazando la Ley de Raoult:

$$\mu_{i, \text{ideal}} = \mu_i^o + RT \ln X_i$$

Esta ecuación es de gran importancia en Termodinámica de Soluciones y expresa que el potencial químico de una especie “i” en una mezcla a una presión “p”, es igual al potencial químico standard de la misma especie pero PURA más RT log natural de la fracción molar de la especie en la mezcla.

4.1 Soluciones Reales

Soluciones Líquidas y Sólidas: Actividad

Hasta ahora nos hemos dado cuenta que el modelo de Solución Ideal no considera las interacciones entre partículas, pero el caso más general va a ser aquel en el que exista algún tipo de interacción entre los componentes, dándose una **solución real**, en la que debemos esperar una desviación del comportamiento ideal como consecuencia de la interacción de las moléculas. Para ello, introducimos un “factor de corrección” para la fracción molar que da una idea del grado de “idealidad” de la disolución, denominado **coeficiente de actividad (γ)**, aplicable a soluciones líquidas y sólidas:

$$\mu_{i, \text{real}} = \mu_i^0 + RT \ln[\gamma_i X_i]$$

por lo que la expresión de concentración “real” de un componente “i” en una mezcla real ahora se denomina **actividad (a_i)**:

$$a_i = \gamma_i X_i$$

La actividad corresponde a la “concentración” para soluciones reales, pero ni las actividades ni los coeficientes de actividad tienen unidades. Para el caso ideal, tenemos que los coeficientes de actividad γ_i son iguales a la unidad

$$a_i = X_i$$

El coeficiente de actividad puede medirse o calcularse teóricamente, o puede ignorarse, haciendo que $\gamma_i = 1.0$. Podemos expresar ahora en forma general el potencial químico de una especie “i” en una mezcla real como:

$$\mu_{i, \text{real}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Para un compuesto puro “i”, $a_i = 1.0$, puesto que $X_i = 1.0$ y $\gamma_i = 1.0$, y de la expresión $\mu_i - G_i^0 = RT \ln X_i \gamma_i$, $\mu_i = G_i^0$ para una sustancia pura

Soluciones Gaseosas: Fugacidad

La mezcla de gases también son soluciones y de la misma forma como las soluciones líquidas y sólidas se desvían del comportamiento ideal, las soluciones gaseosas también se desvían de la idealidad. Para describir la composición de los componentes de una solución gaseosa se utiliza la **Presión Parcial** (término análogo a la fracción molar). Si una solución gaseosa tiene una presión total (P_{total}) y los componentes gaseosos tienen fracciones molares X_1 , X_2 , X_3 , ..., las presiones parciales de los componentes se definen como

$$P_1 = X_1 \cdot P_{\text{total}}$$

$$P_2 = X_2 \cdot P_{\text{total}}$$

$$P_n = X_n \cdot P_{\text{total}}$$

Recordando el potencial químico para los gases:

$$\mu_p = \mu^{p^\circ} + RT \ln(p/p^\circ)$$

donde “p” es la presión y “p°” es una presión de referencia.

Se define la **fugacidad (f)** de un componente gaseoso en una mezcla como una medida de la “presión parcial real” de ese componente, y se define como:

$$f_i = \lambda_i p_i$$

es decir, como una desviación de la idealidad (representada por la presión parcial), relacionada a través de un **coeficiente de fugacidad (λ_i)**. Se ha demostrado además que la “actividad” de una mezcla de gases es igual a la fugacidad. La fugacidad representaría una “tendencia de escape” del componente en la mezcla, tiene unidades de presión (bar) y su potencial químico será:

$$\mu_{i, \text{real}} = \mu_i^\circ + RT \ln f_i$$

En condiciones ideales, el coeficiente de fugacidad es unitario, y la fugacidad es igual a la presión parcial:

$$f_i = p_i$$

En Petrología, en general se utiliza el término “fugacidad” para expresar la presión parcial o “contenido” de un determinado componente gaseoso en magmas o soluciones hidrotermales:

Por ejemplo: - fugacidad de oxígeno (f_{O_2}) de un magma (del orden de 10^{-17} bares!!)
 - fugacidad de agua ($f_{\text{H}_2\text{O}}$) de un magma
 - fugacidad de azufre (f_{O_2}) de un fluido hidrotermal

Existe una dependencia de la fugacidad de oxígeno en magma con la temperatura y con la composición. Esta última es controlada por reacciones llamadas “buffers” que equilibran el contenido de oxígeno en los magmas. Éste NO se encuentra como “ O_2 ”, sino más bien se transfiere como H_2O , OH , Fe_2O_3 , etc...

Soluciones acuosas

La unidad de concentración más comúnmente utilizada para las soluciones acuosas es la molalidad, por lo que la actividad para las soluciones acuosas es

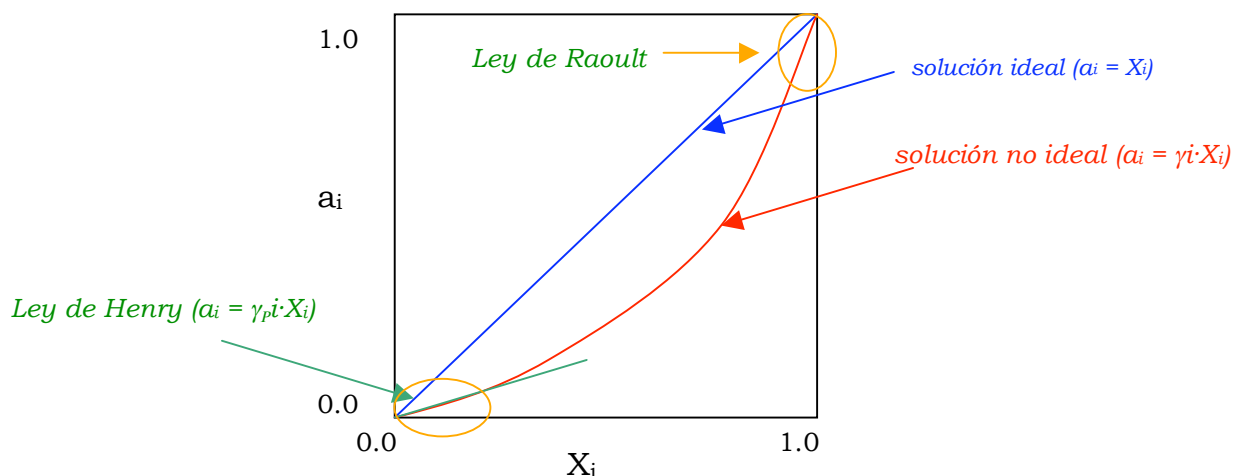
$$a_i = m_i \gamma_{\text{Hi}}$$

donde m_i es la molalidad de i y γ_{Hi} otro tipo de coeficiente de actividad, en esta ocasión, basado en un tipo de solución ideal de tipo Henryano.

*De este modo, hemos visto cómo la **actividad** es un término que nos permite relacionar la concentración de cualquier compuesto en solución con su energía libre. La actividad tiene diferentes formas, en función del tipo de solución. Podemos pensar en la actividad como en un tipo de concentración, ya que, de hecho, en todos los casos es una concentración multiplicada por un factor que nos indica las diferencias existentes entre una solución ideal y una solución real.*

A partir de ahora, cuando nos refiramos a las propiedades de estado de referencia tabuladas para las distintas sustancias, nos estaremos refiriendo a sustancias puras para sólidos y líquidos, gases puros a 1 bar para los gases y a solutos acuosos en solución ideal tipo Henryano con una concentración 1 molal. Estas son técnicamente hablando los estados estándar elegidos para los varios componentes. Son valores tabulados en tablas de referencia y se caracterizan por estar marcados con el superíndice ° sobre el símbolo (por ejemplo, μ° , S°). Siempre están tabulados en condiciones estándar (298.15°K y 1 bar), pero se pueden calcular fácilmente para otras condiciones de P-T. Lo principal en las expresiones de los estados estándar con es tanto P y T, sino el estado físico (sólido o líquido puros, soluto ideal 1m, etc.).

Volviendo a la definición de soluciones henryanas o raoultianas, podemos definir dos tipos de soluciones ideales en función de las relaciones entre la actividad y la concentración:



Conforme a la Ley de Henry, a muy bajas concentraciones (soluciones diluidas) la X_i es proporcional a la a_i

$$a_i = X_i \cdot \gamma_{HI}$$

y conforme a la Ley de Raoult (válido para altas concentraciones)

$$a_i = X_i \cdot \gamma_{Ri}$$

Las soluciones que obedecen a la Ley de Henry también se consideran como soluciones ideales.

Cálculo de los coeficientes de actividad

El coeficiente de actividad (γ_H) para un ión puede calcularse en condiciones de concentraciones relativamente bajas a partir de la derivación de la **ecuación de Debye-Hückel**. Para ello, hay que definir previamente la “*fuerza iónica*” (I) como

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum (m_i z_i)^2$$

donde m_i es la molalidad de las especies iónicas “i” y z_i es su carga. Para el caso de especies iónicas en muy bajas concentraciones (ley de Henry)

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

siendo A una constante (= 0.5092 a 25°C y 0.5998 a 100°C). Esto se conoce como la *ley de Debye-Huckel limitante*, (o restringida), puesto que sólo es válida para especies con concentraciones prácticamente = 0.0 ($m_i < 0.01m$ para iones univalentes). Esta expresión da la pendiente de la ley de Henry. Para mayores concentraciones, hasta $m_i \approx 0.1m$, la expresión de Debye-Hückel es

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba^o \sqrt{I}}$$

donde B es otra constante (= 0.3283 a 25°C y 0.3422 a 100°C, ver Table 7.3 del libro de Norstom & Munoz) y \AA (medido en amgstrom $-1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ -) es una distancia teórica entre dos iones de carga distinta, pero en la práctica es un parámetro ajustable, y los valores de \AA para varios iones se pueden encontrar en tablas de libros de físico-química.

Para concentraciones por encima de $m_i \approx 0.1m$ existen una serie de métodos para calcular γ_H . La mayoría de ellos lo que hacen es que añaden términos (uno o varios) a la expresión de Debye-Huckel. Una de las expresiones más comunes es

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + Az_i^2 I$$

En esta expresión, el término “ Ba^o ” del denominador se cambió por 1.0, en parte porque esto es un valor aproximado y en parte porque es teóricamente despreciable tener un término soluto específico (\AA) en una ecuación general de γ_H .