Goldman の式

電位勾配が一定で，正味の電流が流れない場合は以下の Goldman の式が成立する。

濃度勾配$\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)$が一定であると仮定し、液液界面において$0 \le x \le d$の間に電位差$\Delta\phi$がかかっているとすると、イオン$i$の流速は

$$J_\mathrm{i} = -\omega_\mathrm{i} RT \frac{\mathrm{d}c_i}{dx} - z_\mathrm{i} F \omega_\mathrm{i} c \frac{\Delta\phi}{d}$$

定常状態を仮定する。その場合流速は場所によらない定数とすると

$$dx = \frac{-\omega_i RT \mathrm{d}c_i}{z_i F \omega_i c_i \frac{\Delta\phi}{d} + J_i} = -\frac{\omega_i RT}{z_i F \omega_i \frac{\Delta\phi}{d}} \frac{\mathrm{d}c_i}{c_i + \frac{J_i d}{z_i F \omega_i \Delta\phi}}$$

両辺を$0 \le x \le d$で積分すると

$$\int_0^d \mathrm{d}x = -\frac{RTd}{z_i F \Delta\phi} \int_{c_{i,0}}^{c_{i,d}} \left(c_i + \frac{J_i d}{z_i F \omega_i \Delta\phi}\right)^{-1} \mathrm{d}c_i, d = -\frac{RTd}{z_i F \Delta\phi} \ln\left(\frac{c_{i,d} + \frac{J_i d}{z_i F \omega_i \Delta\phi}}{c_{i,0} + \frac{J_i d}{z_i F \omega_i \Delta\phi}}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{z_i F \Delta\phi}{RT}\right) = \frac{c_{i,d} + \frac{J_i d}{z_i F \omega_i \Delta\phi}}{c_{i,0} + \frac{J_i d}{z_i F \omega_i \Delta\phi}}, J_i = \frac{z_i F \omega_i \Delta\phi}{d} \left[\frac{c_{i,d} - c_{i,0} \exp\left(-\frac{z_i F \Delta\phi}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{z_i F \Delta\phi}{RT}\right) - 1}\right]$$

いま、いくつかのイオンが断面積Aの液液界面を移動し、正味の電流Iが流れたとすると，全電流は次式で与えられる。

$$I = \sum_i z_i F J_i A$$

$$= \frac{F^2 A \Delta\phi}{d} \sum_i z_i^2 \omega_i \left[\frac{c_{i,d} - c_{i,0} \exp\left(-\frac{z_i F \Delta\phi}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{z_i F \Delta\phi}{RT}\right) - 1}\right]$$

この式から電位差を解析的に求めることは容易ではないため，すべての電解質は 1:1 すなわちカチオンとアニオンの価数が± 1であるとする。添字jはカチオンで添え字kはアニオンであるとする。

$$I=\frac{F^2A\Delta\phi}{d}\left\{\sum_j\omega_j\left[\frac{c_{j,d}-c_{j,0}\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)-1}\right]+\sum_k\omega_k\left[\frac{c_{k,d}-c_{k,0}\exp\left(\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)-1}\right]\right\}$$

$$=\frac{F^2A\Delta\phi}{d\left[\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)-1\right]}\left\{\sum_j\omega_j\left[c_{j,d}-c_{j,0}\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)\right]+\sum_k\omega_k\left[c_{k,d}-c_{k,0}\exp\left(\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)\right]\left[\frac{\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)-1}{\exp\left(\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)-1}\right]\right.$$

$$=\frac{F^2A\Delta\phi}{d\left[\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)-1\right]}\left\{\sum_j\omega_j\left[c_{j,d}-c_{j,0}\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)\right]-\sum_k\omega_k\left[c_{k,d}\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)-c_{k,0}\right]\right\}$$

通常は、界面に電流は流れないから、$I=0$ とおくことにより、

$$\sum_j\omega_j\left[c_{j,d}-c_{j,0}\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)\right]-\sum_k\omega_k\left[c_{k,d}\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)-c_{k,0}\right]=0$$

$$\left(\sum_j\omega_jc_{j,0}+\sum_k\omega_kc_{k,d}\right)\exp\left(-\frac{F\Delta\phi}{RT}\right)=\sum_j\omega_jc_{j,d}+\sum_k\omega_kc_{k,0}$$

$$\Delta\phi=-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\sum_j\omega_jc_{j,d}+\sum_k\omega_kc_{k,0}}{\sum_j\omega_jc_{j,0}+\sum_k\omega_kc_{k,d}}\right)$$

この式が Goldman の式である。

Henderson の式

濃度勾配が一定で，正味の電流が流れない場合は以下の Hendeson の式が成立する。

濃度勾配$\left(\dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)$が一定であると仮定し、液液界面において$0 \le x \le d$の間に電位差$\Delta\phi$がかかっているとすると、イオン$i$の流速は

$$J_i = -\omega_i RT \frac{c_{i,d} - c_{i,0}}{d} - z_i F\omega_i \left(c_{i,0} + \frac{c_{i,d} - c_{i,0}}{d} x \right) \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}$$

となる。いま、いくつかのイオンが断面積Aの液液界面を移動し、正味の電流Iが流れたとすると，全電流は次式で与えられる。

$$I = \sum_i z_i F J_i A$$

$$= FA \sum_i z_\mathrm{i} \left[-\omega_i \frac{RT}{d} \left(c_{i,d} - c_{i,0} \right) - z_i F \omega_i \left(c_{i,0} + \frac{c_{i,d} - c_{i,0}}{d} x \right) \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} \right]$$

$$= -FA \left[\frac{RT}{d} \sum_i z_i \omega_i \left(c_{i,d} - c_{i,0} \right) + F \sum_i z_i^2 \omega_i c_{i,0} \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} + F \frac{1}{d} \sum_i z_i^2 \omega_i (c_{i,d} - c_{i,0}) x \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} \right]$$

通常は、界面に電流は流れないから、$I = 0$とおくことにより、

$$\frac{RT}{Fd} \sum_i z_i \omega_i (c_{i,d} - c_{i,0}) + \sum_i z_i^2 \omega_i c_{i,0} \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} + \frac{1}{d} \sum_i z_i^2 \omega_i (c_{i,d} - c_{i,0}) x \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} = 0$$

ここで、

$$A = \sum_i z_i \omega_i (c_{i,d} - c_{i,0})$$

$$B = \sum_i z_i^2 \omega_i c_{i,0}$$

$$C = \sum_i z_i^2 \omega_i (c_{i,d} - c_{i,0}) = \sum_i z_i^2 \omega_i c_{i,d} - B$$

すなわち、

$$\frac{RT}{Fd} A + B \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} + C \frac{x}{d} \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} = 0$$

となる。変数分離して

$$\mathrm{d}\phi = -\frac{RT}{F} \frac{A}{C} \frac{\mathrm{d}x}{x + \dfrac{B}{C} d}$$

となる。両辺をそれぞれ$\phi[\phi_o, \phi_d]$、$x[0, d]$の範囲で積分すると、

$$\int_{\phi_0}^{\phi_d} \mathrm{d}\phi = \phi_d - \phi_0 = \Delta\phi$$

$$= -\frac{RT}{F}\frac{A}{C}\int_0^d \frac{\mathrm{d}x}{x+\frac{B}{C}d} = -\frac{RT}{F}\frac{A}{C}\ln\frac{C+B}{B}$$

A,B,C を代入すると、次式を得る。

$$\Delta\phi = -\frac{\sum_i z_i\omega_i(c_{i,d}-c_{i,0})}{\sum_i z_i^2\omega_i\left(c_{i,d}-c_{i,0}\right)}\frac{RT}{F}\ln\frac{\sum_i z_i^2\omega_i c_{i,d}}{\sum_i z_i^2\omega_i c_{i,0}}$$

単位の電場でのイオンの移動速度をイオン移動度 u とすると、モル移動度 ω と

$$u_i \equiv |z_i|\omega_i F$$

の関係があるので、次のように書き換えられる。

$$\Delta\phi = -\frac{\sum_i |z_i|\frac{u_i}{z_i}(c_{i,d}-c_{i,0})}{\sum_i |z_i|u_i\left(c_{i,d}-c_{i,0}\right)}\frac{RT}{F}\ln\frac{\sum_i |z_i|u_i c_{i,d}}{\sum_i |z_i|u_i c_{i,0}}$$

この式は Henderson の式と呼ばれる。Goldman の式とは異なり，1:1 電解質でなくても成立する。Henderson の式で求めた液間電位と実測値はよく一致することが知られている。

（大堺，加納，桑畑，Basic 電気化学 page 65 表 4.1）