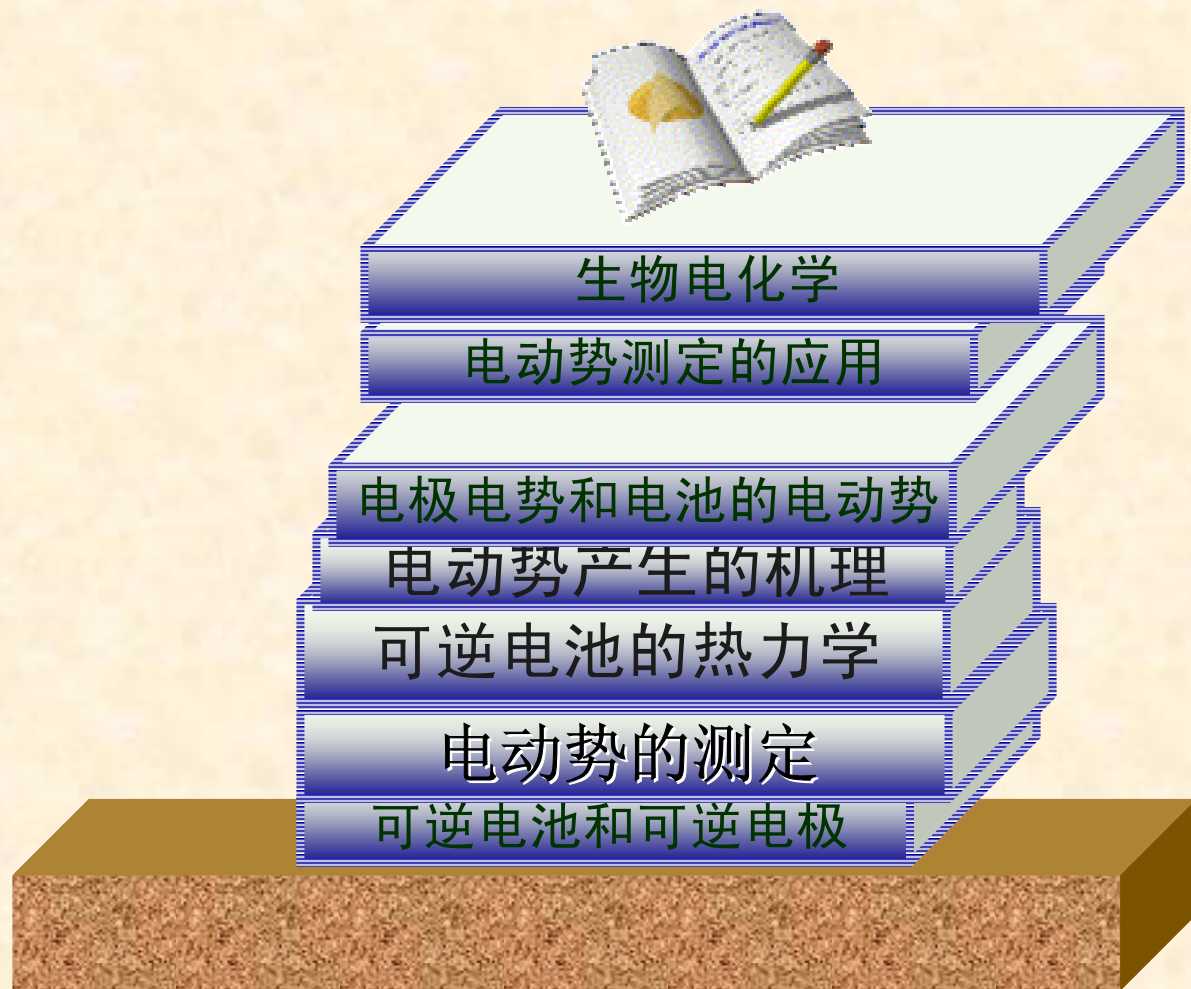


第九章 可逆电池的电动势及其应用




主要内容

- ◆ 可逆电池和可逆电极
- ◆ 电动势的测定
- ◆ 可逆电池的书写方法及电动势的取号
- ◆ 可逆电池的热力学
- ◆ 电动势产生的机理
- ◆ 电极电势和电池的电动势
- ◆ 电动势测定的应用

9.1 可逆电池和可逆电极

 电化学与热力学的联系

 组成可逆电池的必要条件

 可逆电极的类型

电化学与热力学的联系

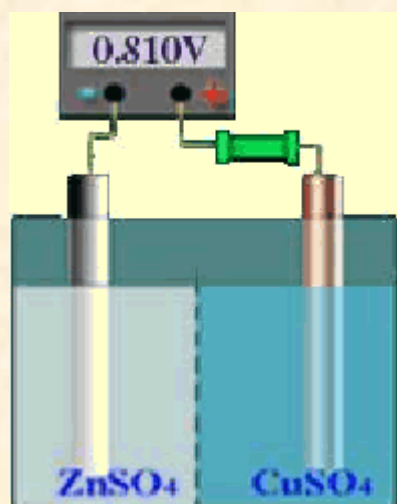


桥梁公式:

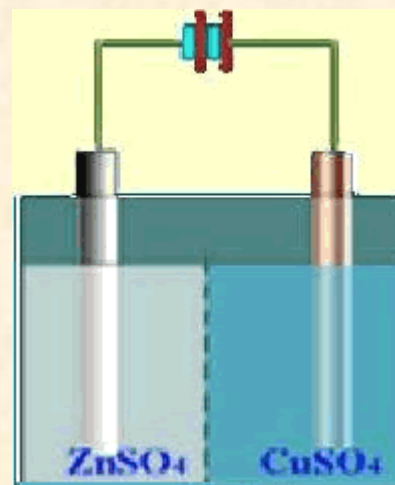
$$\left\{ \begin{array}{l} (\Delta_r G)_{T,P,R} = W_{f,\max} = -nEF \\ (\Delta_r G_m)_{T,P,R} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF \end{array} \right.$$

组成可逆电池的必要条件

原电池 \longleftrightarrow 电解池



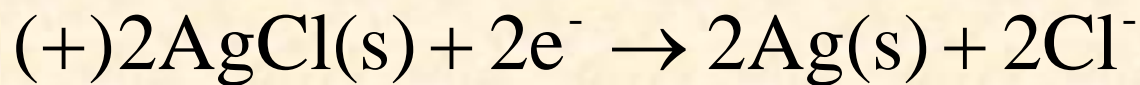
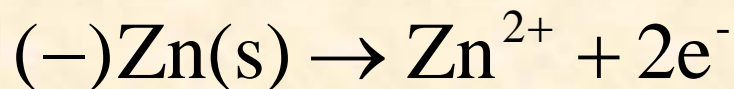
化学反应可逆



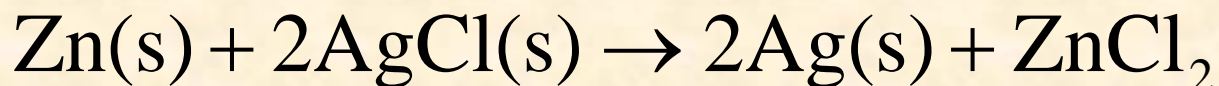
能量变化可逆

组成可逆电池的必要条件(1)、(2)

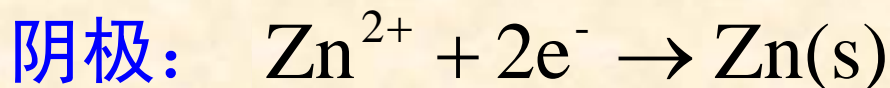
原电池



净反
应:



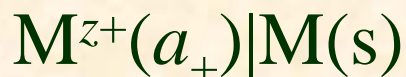
电解池



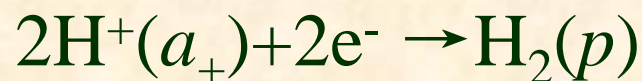
可逆电极的类型

(1) 第一类电极

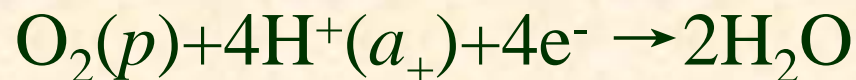
✦ 金属与其阳离子组成的电极



✦ 氢电极

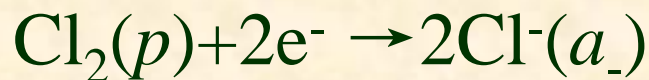


✦ 氧电极

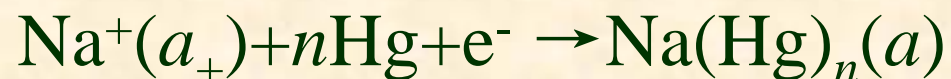


可逆电极的类型

✦ 卤素电极

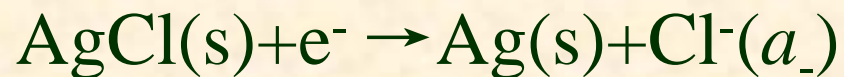


✦ 汞齐电极



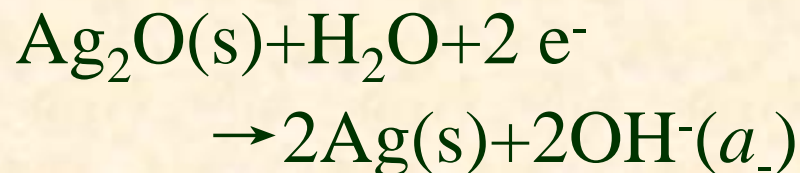
(2) 第二类电极

✦ 金属-难溶盐及其阴离子组成的电极



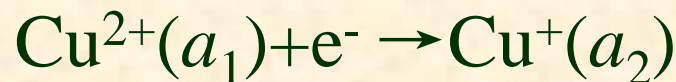
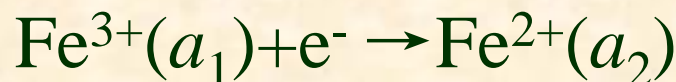
可逆电极的类型

✦ 金属-氧化物电极



(3) 第三类电极

✦ 氧化-还原电极



9.2 电动势的测定

👁️ 对消法测电动势的原理

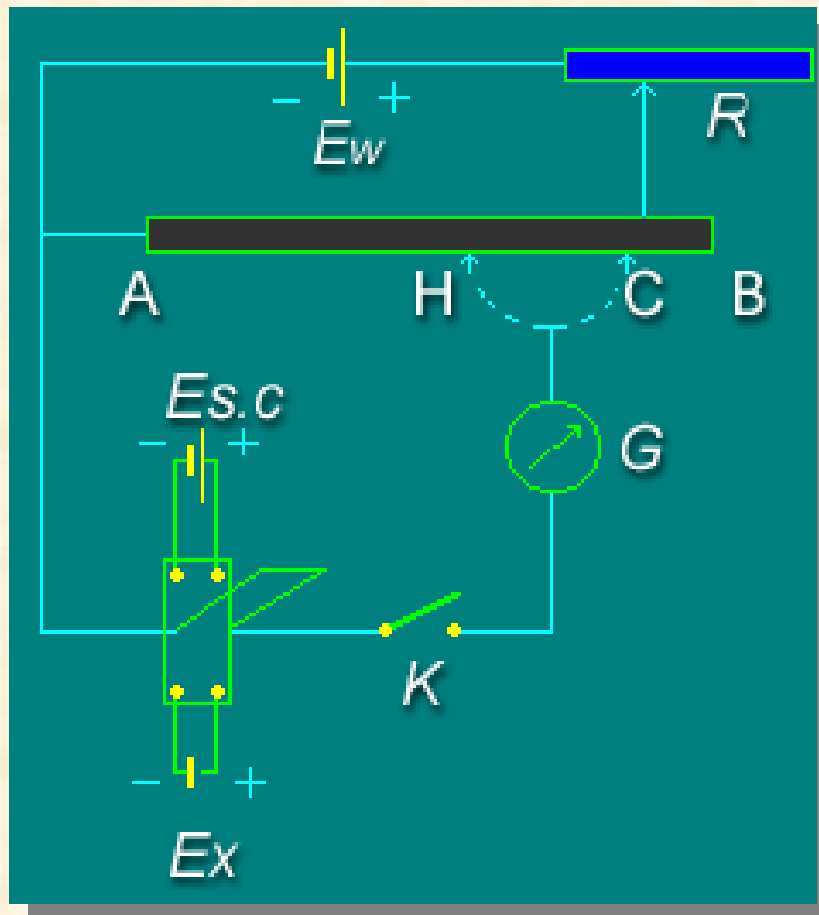
👁️ 对消法测电动势的实验装置

👁️ 标准电池

👁️ 为什么标准电池有稳定的电势值

👁️ 电动势与温度的关系

对消法测定电动势的原理图



$$E = (R_0 + R_i)I$$

$$U = R_0 I$$

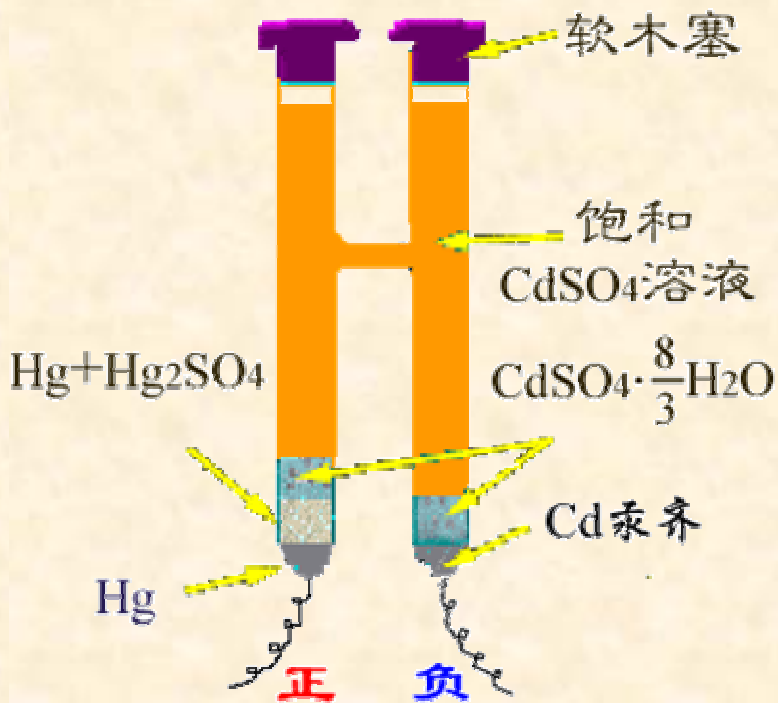
当 $R_0 \rightarrow \infty$ 时,

有:

$$R_0 + R_i \rightarrow R_0$$

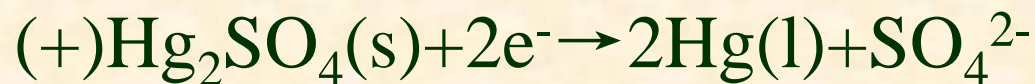
$$E \approx U$$

标准电池结构图



韦斯顿标准电池简图

电池反应:



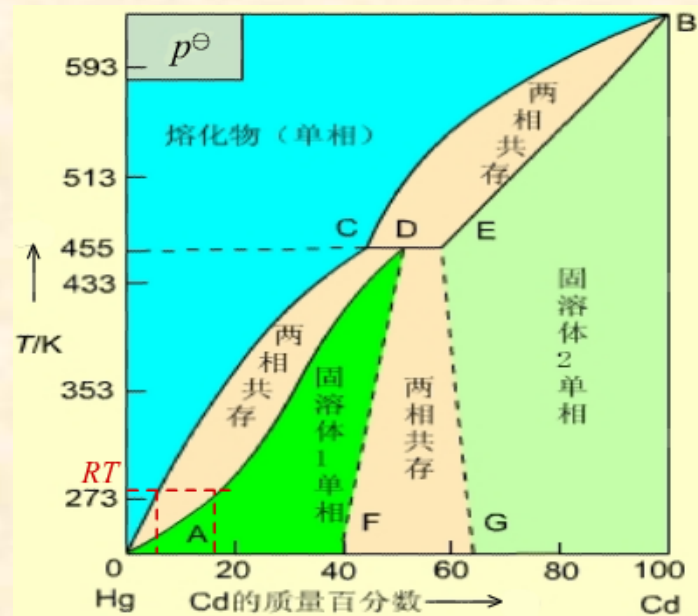
净反应:



问题

为什么在一定温度下，含Cd的质量百分数在5~14%之间，标准电池的电动势有定值？

答：从Hg-Cd的相图可知，在室温下，镉汞齐中镉含量在5~14%之间时，体系处于熔化物 and 固溶体两相平衡区，**镉汞齐活度有定值**。而标准电池**电动势只与镉汞齐的活度有关**，所以也有定值。



标准电池电动势与温度的关系




$$E_T/V = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(T/K - 293.15) \\ - 9.5 \times 10^{-7}(T/K - 293.15)^2 \\ + 1 \times 10^{-8}(T/K - 293.15)^3$$

我国在1975年提出的公式为：

$$E_T/V = E(293.15K)/V - \{ 39.94(T/K - 293.15) \\ + 0.929(T/K - 293.15)^2 \\ - 0.009(T/K - 293.15)^3 \\ + 0.00006(T/K - 293.15)^4 \} \times 10^{-6}$$

通常要把标准电池恒温、恒湿存放，使电动势稳定。

9.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号

-  可逆电池的书面表示法
-  可逆电池电动势的取号
-  从化学反应式设计电池

可逆电池的书面表示法

1. 左边为负极，起氧化作用；
右边为正极，起还原作用。
2. “|”表示相界面，有电势差存在。
3. “||”表示盐桥，使液接电势降到可以忽略不计。
4. “|”表示半透膜。
5. 要注明温度，不注明就是298.15 K；要注明物态，
气体要注明压力；溶液要注明浓度。
6. 气体电极和氧化还原电极要写出导电的惰性电极，
通常是铂电极。

可逆电池电动势的取号

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

自发电池：

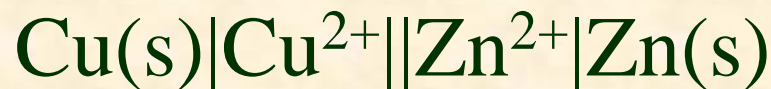
$$\Delta_r G_m < 0,$$

非自发电池：

$$\Delta_r G_m > 0,$$

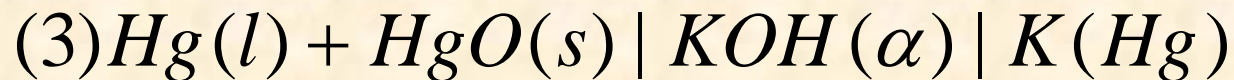
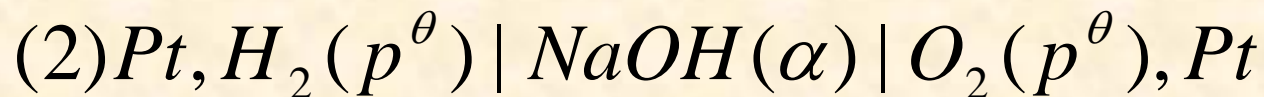
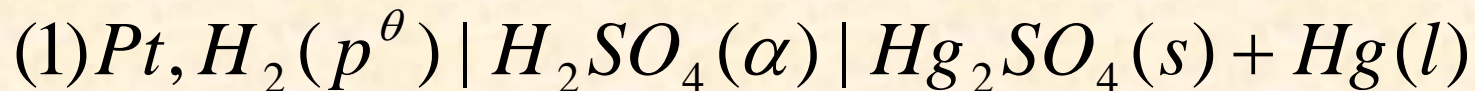
$E < 0$

例如：



电池书写与电池反应互译

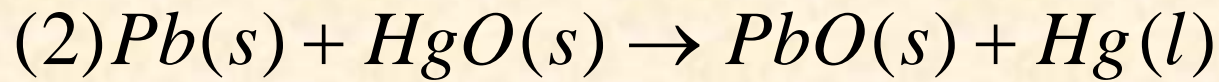
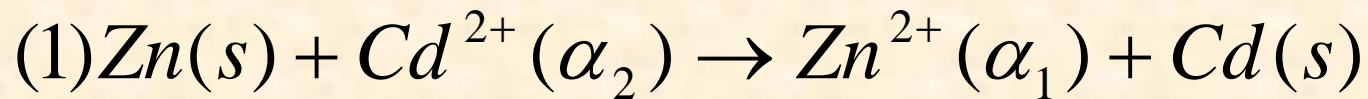
1. 由电池表示式写电池反应



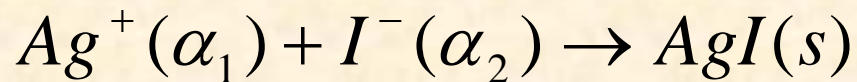
电池书写与电池反应互译

2. 由化学反应设计电池

(1) 由反应中氧化数有变化




(2) 由反应中氧化数不变价



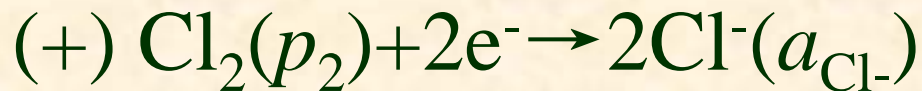
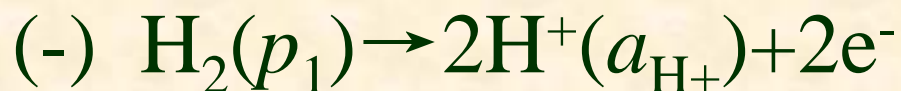
9.4 可逆电池的热力学

 E 与活度 a 的关系--*Nernst*方程

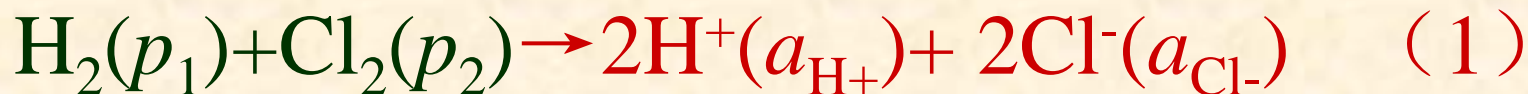
 E^\ominus 求平衡常数 K^\ominus

 从 E 及其温度系数求 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$

(1) E 与 a (活度)的关系



净反应:



(1) E 与 a (活度)的关系

$$\Delta_r G_{m,1} = \Delta_r G_m^\$ + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}}$$

$$E_1 = E^\$ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}}$$

$$a_{\text{H}_2} = \frac{\gamma_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{p^\$} \quad a_{\text{Cl}_2} = \frac{\gamma_{\text{Cl}_2} p_{\text{Cl}_2}}{p^\$}$$

$$a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2 = \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^\$}\right)^2 \left(\gamma_- \frac{m_-}{m^\$}\right)^2 = \left(\gamma_\pm \frac{m}{m^\$}\right)^4 \approx (0.1)^4 \quad (\gamma_\pm = 1)$$

因为

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

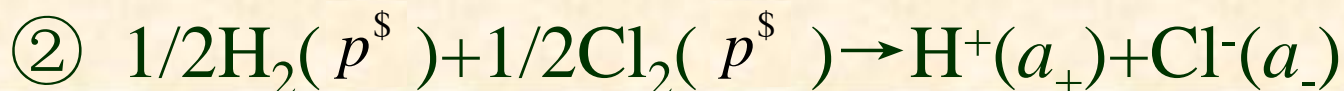
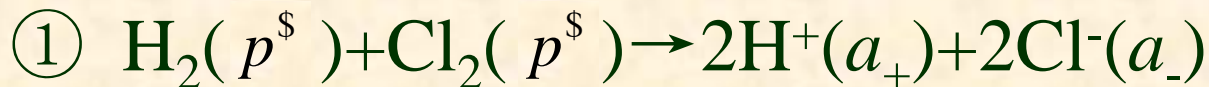
$$\Delta_r G_m^\$ = -zE^\$ F$$

(1) E 与 a (活度)的关系

$$E_2 = E^\$ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}}$$

几点说明

例如:



$$E_1 = E^\$ - \frac{RT}{2F} \ln a_+^2 a_-^2 \quad E_2 = E^\$ - \frac{RT}{F} \ln a_+ a_- \quad E_1 = E_2$$

$$\Delta_r G_m(1) = -2EF \quad \Delta_r G_m(2) = -EF \quad \Delta_r G_m(1) = 2\Delta_r G_m(2)$$

$$E_1^\$ = \frac{RT}{2F} \ln K_1^\$ \quad E_2^\$ = \frac{RT}{F} \ln K_2^\$ \quad K_1^\$ = (K_2^\$)^2$$

由E和温度系数求反应焓变和熵变






$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$

$$\left[\frac{\partial(-zEF)}{\partial T} \right]_p = -\Delta_r S_m \quad \Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

9.5 电动势产生的机理

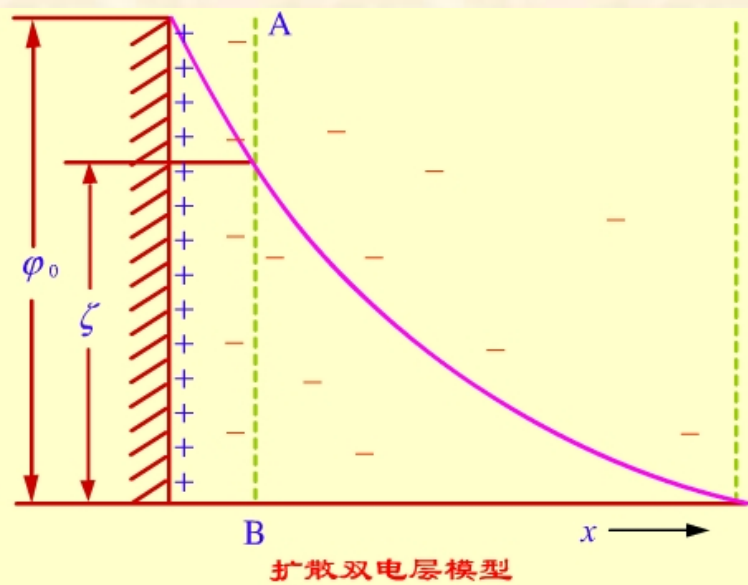
-  界面电势差
-  电极与溶液间的电位差
-  电动势的值
-  E 值为什么可以测量
-  准确断路

电动势产生的机理

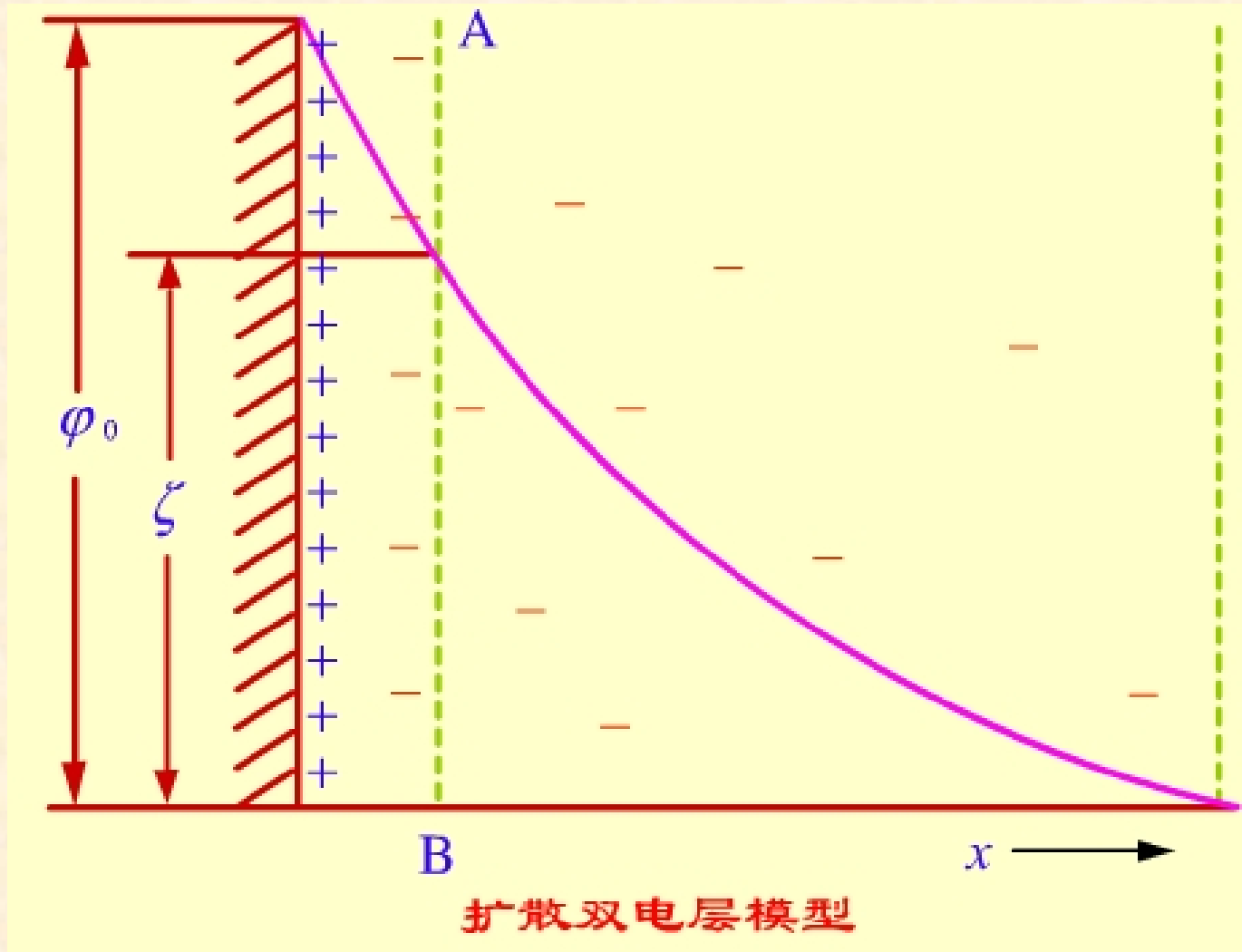
1. 界面电势差

在金属与溶液的界面上，由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为**紧密层**；

另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，称为**扩散层**。紧密层和扩散层构成了**双电层**。金属表面与溶液本体之间的电势差即为界面电势差。



电动势产生的机理



2. 接触电势

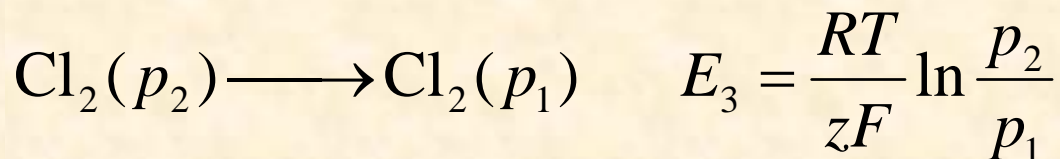
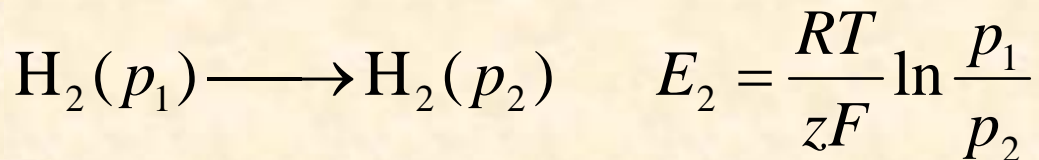
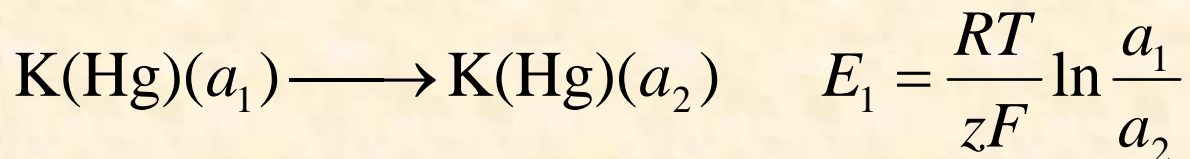
接触电势----当两种不同的金属接触时，由于金属中的电子逸出功不同而产生的电势差。

3. 液体接界电势

液体接界电势---电解质种类不同或同种电解质而浓度不同的溶液界面上产生的微小电势差

(1) 浓差电池(Concentration Cell)

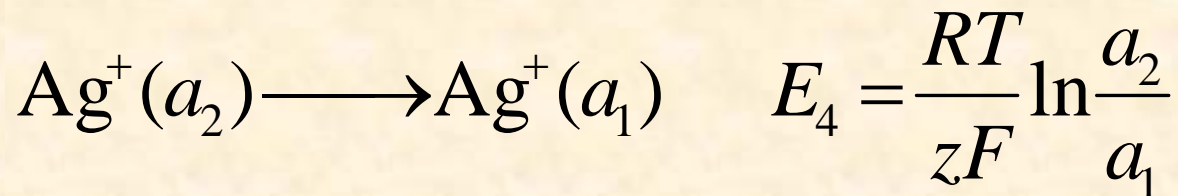
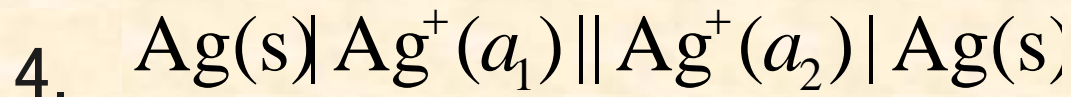
A. 电极浓差电池



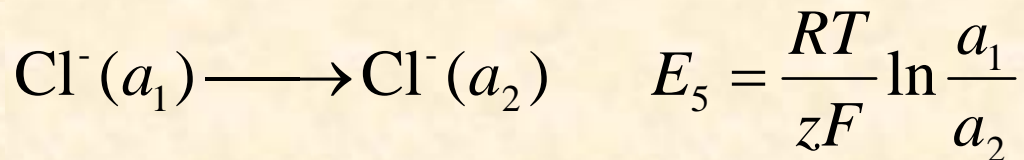
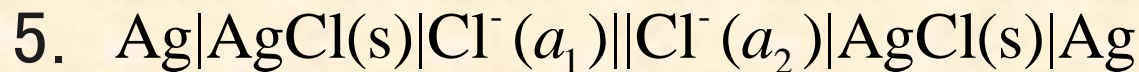
(1) 浓差电池 (Concentration Cell)

B. 电解质相同而活度不同

阳离子转移





阴离子转移



(1) 浓差电池 (Concentration Cell)

浓差电池的特点:

 电池标准电动势 $E^{\ominus} = 0$

 电池净反应不是化学反应，仅仅是某物质从高压到低压或从高浓度向低浓度的迁移。

(2) 液体接界电势 E_j 或 E_l

液接电势 (Liquid Junction Potential)

1. 液体界面间的电迁移 (设通过1mol电量)



整个变化的 $\Delta G_j = t_+ RT \ln \frac{a'_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} + t_- RT \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a'_{\text{Cl}^-}}$

(2) 液体接界电势 E_j 或 E_l

2. 液接电势的计算

$$\Delta G_j = -zE_j F$$

$$E_j = \frac{t_+ RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}} - \frac{t_- RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a'_{\text{Cl}^-}}$$

对1-1价电解质，
设：


$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = \frac{m}{m^\ominus} \quad a'_{\text{H}^+} = a'_{\text{Cl}^-} = \frac{m'}{m^\ominus}$$



$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'}$$


$$t_+ - t_- = 2t_+ - 1$$

测定液接电势，可
计算离子迁移数。

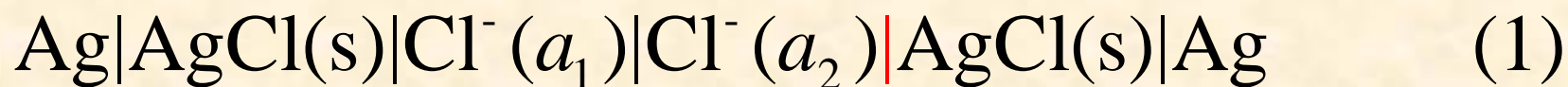
(3) 对盐桥作用的说明

 盐桥中离子的 $r_+ \approx r_-$, $t_+ \approx t_-$, 使 $E_j \approx 0$ 。

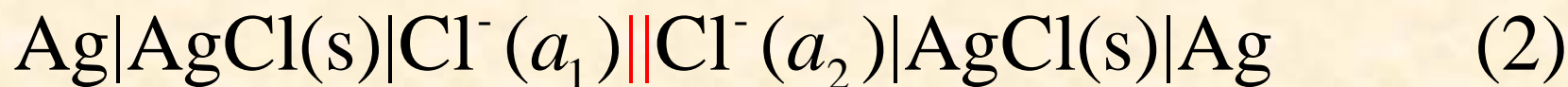
 常用饱和KCl盐桥, 因为 K^+ 与 Cl^- 的迁移数相近, 当有 Ag^+ 时用 KNO_3 或 NH_4NO_3 。
 盐桥中盐的浓度要很高, 常用饱和溶液。

 盐桥只能降低液接电势, 但不能完全消除, 只有电池反串联才能完全消除 E_j , 但化学反应和电动势都会改变。

(4) 总电动势 E 与 E_c ， E_j 的关系



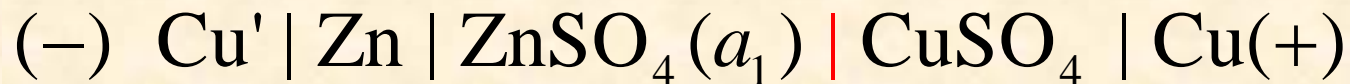
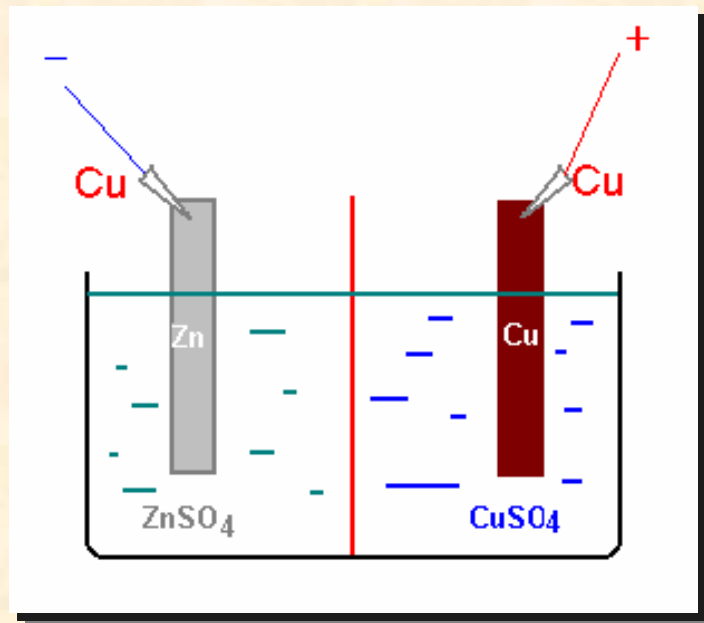
$$E_1 = E_c + E_j$$



$$E_2 = E_c$$

$$E_j = E_1 - E_2$$

电动势的值

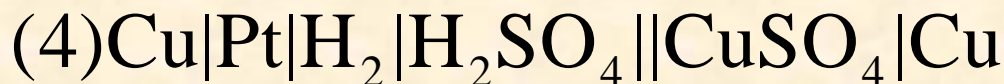
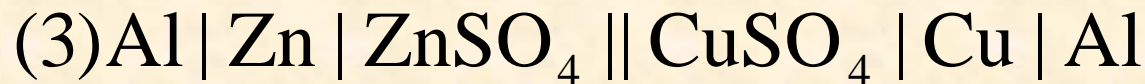


$$\Phi_{\text{接触}} \quad \Phi_{-} \quad \Phi_{\text{扩散}} \quad \Phi_{+}$$

$$E = \Phi_{\text{接触}} + \Phi_{-} + \Phi_{\text{扩散}} + \Phi_{+}$$







正确断路

当电池的两个终端相为同一物质时，称为正确断路。例如下述电池：



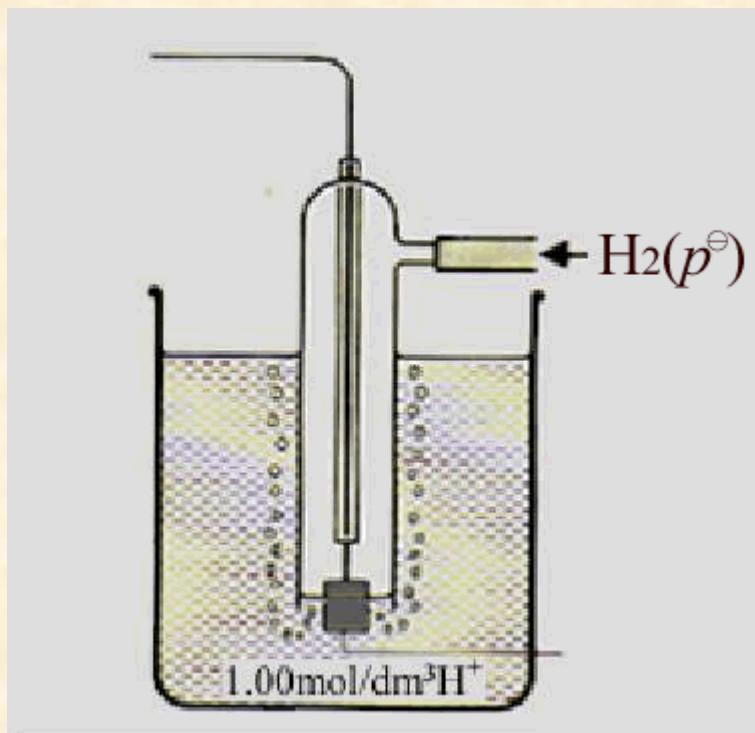
测定电动势时必须正确断路，才能使电动势等于两个相同金属的外电位之差，可以测量。

9.6 电极电势和电池电动势

-  标准氢电极
-  氢标还原电极电势
-  电极电势计算通式
-  为何电极电势有正、负
-  二级标准电极——甘汞电极
-  电池电动势的计算

标准氢电极

标准氢电极

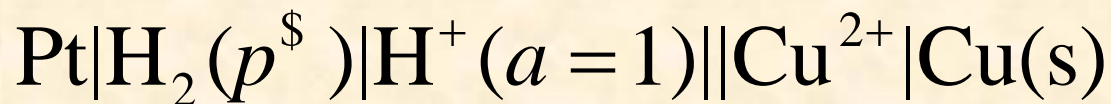


规定

$$E^\ominus (\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0$$

用镀铂黑的金属铂导电

氢标还原电极电势 $E_{(\text{Ox}|\text{Red})}$



(-)

(+)

阳极，氧化

阴极，还原

$$\begin{aligned} E &= E_{+(\text{Ox}|\text{Red})} - E_{-(\text{Ox}|\text{Red})} = E_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})} - E_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^\$ \\ &= E_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})} \end{aligned}$$

以标准氢电极为阳极，待测电极为阴极，因为 $E_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^\$$ 为零，所测电动势即为待测电极的**氢标还原电极电势**。

电极电势计算通式

氧化态 + ze^- → 还原态



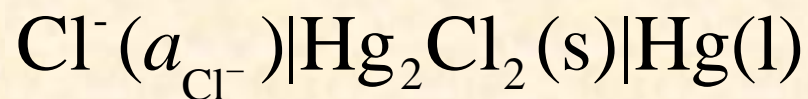
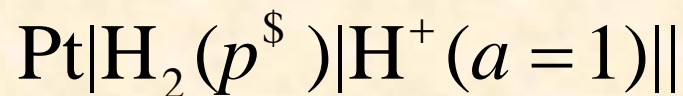
$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = E^{\$}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{Red})}}{a_{(\text{Ox})}}$$

$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = E^{\$}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

这就是 Nernst 方程。

二级标准电极——甘汞电极

氢电极使用不方便，用有确定电极电势的甘汞电极作二级标准电极。



$$E = E(\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg})$$

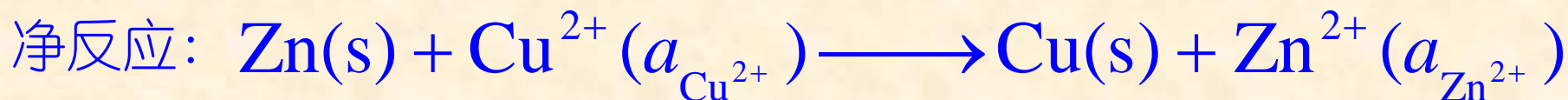
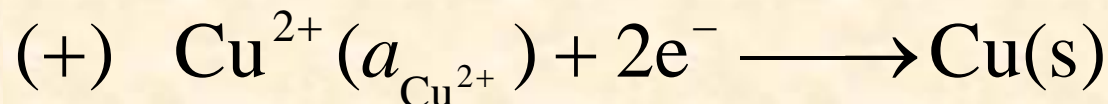
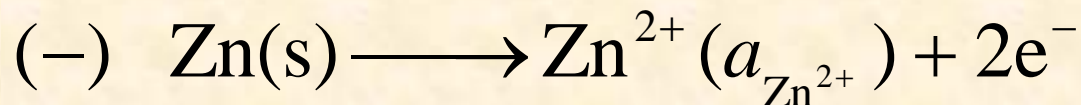
a_{Cl^-}	$E(\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \text{Hg}) / \text{V}$
-------------------	--

0.1	0.3337
-----	--------

1.0	0.2801
-----	--------

饱和	0.2412
----	--------

电池电动势的计算

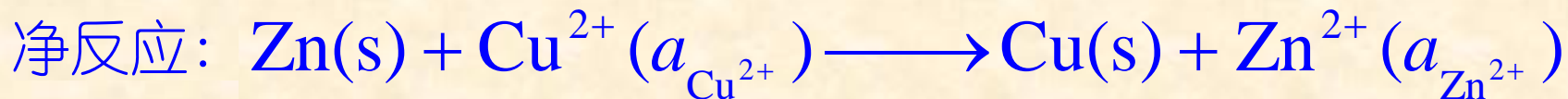


方法一:

$$E = E_{(\text{Ox}|\text{Red}) (+)} - E_{(\text{Ox}|\text{Red}) (-)}$$

$$= \left[E^{\$}_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right] - \left[E^{\$}_{(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right]$$

方法二



化学反应等温式:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\$ + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$








$$\Delta_r G_m = -2EF \quad \Delta_r G_m^\$ = -2E^\$ F$$

$$E = E^\$ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

两种方法, 结果相同

$$E^\$ = E^\$_{(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})} - E^\$_{(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})}$$

9.7 电动势测定的应用

-  (1) 求热力学函数的变化值
-  (2) 判断氧化还原的方向
-  (3) 求离子迁移数
-  (4) 测平均活度系数 g
-  (5) 测定未知的 E^\ominus (Ox|Red) 值
-  (6) 求 K_{ap}^\ominus , K_{w}^\ominus , K^\ominus (不稳定) 等
-  (7) 测溶液的pH

(1) 求热力学函数的变化值

测

定: $E, E^{\$}, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

应用: (1) 求 $\Delta_r G_m, \Delta_r G_m^{\$}, \Delta_r S_m, \Delta_r H_m, Q_R$

$$\Delta_r G_m = -zEF \quad \Delta_r G_m^{\$} = -zE^{\$} F$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad Q_R = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

(2) 判断氧化还原的方向

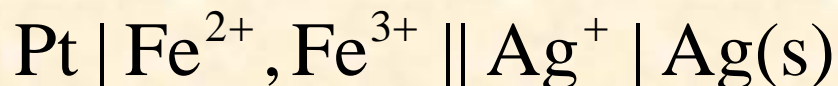
应用：(2) 判断氧化还原的方向

已知： $E^{\$}_{(\text{Ag}^+|\text{Ag})} = 0.799 \text{ V}$ $E^{\$}_{(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})} = 0.771 \text{ V}$

试判断下述反应向哪方进行？



排成电池：设活度均为1



$$E = E^{\$} = 0.799\text{V} - 0.771\text{V} > 0 \quad \text{正向进行。}$$

(3) 求离子迁移数

应用：(3) 求一价离子的迁移数 t_+ , t_-

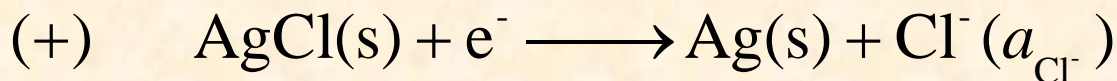
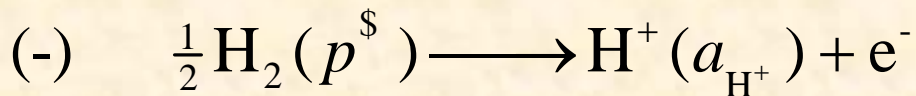
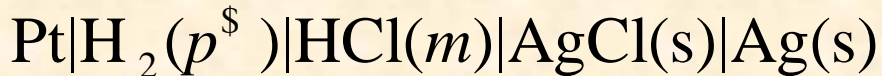


$$E = E_j + E_c \quad E_j = E - E_c$$

$$\left. \begin{aligned} E_j &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'} \\ t_+ + t_- &= 1 \end{aligned} \right\} \text{解出 } t_+ \text{ 和 } t_-$$

(4) 测离子平均活度系数 r_{\pm}

应用：(4) 测离子平均活度系数 r_{+}



$$E = E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag})}^{\$} - E_{(\text{H}^+|\text{H}_2)}^{\$} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$= E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag})}^{\$} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^{\$}} \right)^2$$

$E^{\$}$ 和 m 已知，测定 E ，可求出 γ_{\pm}

(5) 测定未知的 $E^{\$}$ ($Ox | Red$) 值

应用: (5) 测定未知的 $E^{\$}$ ($Ox | Red$) 值

$$E_{(Cl^- | AgCl, Ag)}^{\$} = E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^{\$}} + \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

根据德拜-休克尔公式:

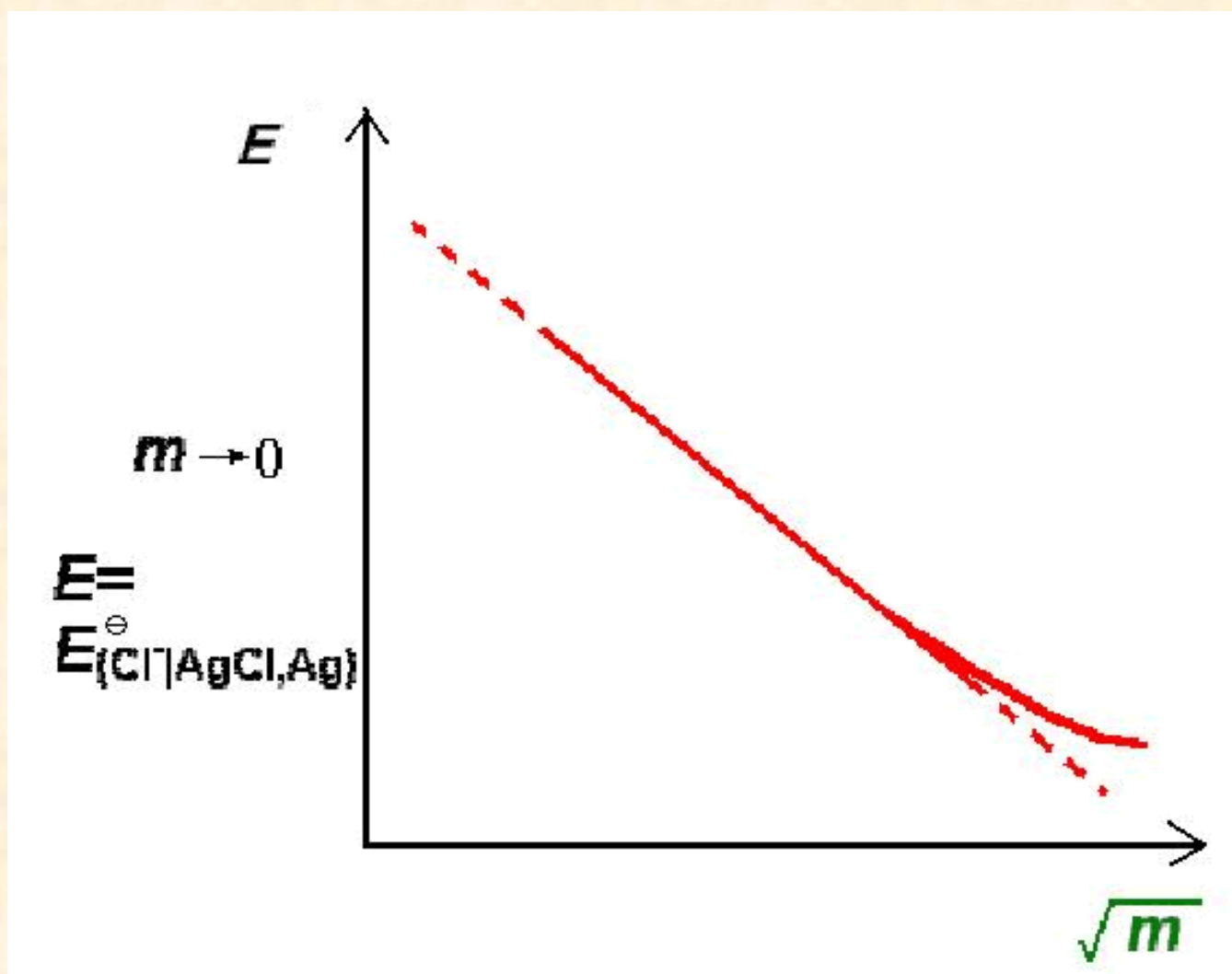
$$\ln \gamma_{\pm} = -A' \sqrt{I} \approx -A' \sqrt{m}$$

$$E_{(Cl^- | AgCl, Ag)}^{\$} = E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^{\$}} + \frac{2RTA'}{F} \sqrt{m}$$

以 $E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m}{m^{\$}} + \frac{2RTA'}{F} \sqrt{m}$ 对 \sqrt{m} 作图

图见下页:

(5) 测定未知的 $E^{\ominus}(\text{Ox}|\text{Red})$ 值

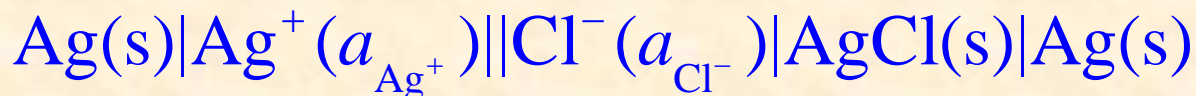
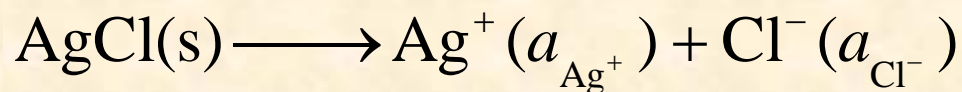


(6) 求K

应用: (6)求 $K_{\text{ap}}^{\$}$, $K_{\text{w}}^{\$}$, $K_{\text{不稳定}}^{\$}$...

A. 求AgCl(s)的 $K_{\text{ap}}^{\$}$

设计电池, 使电池反应为



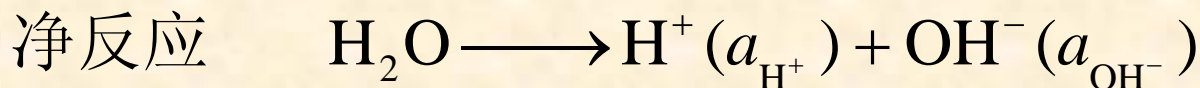
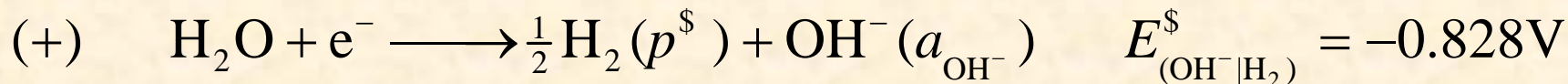
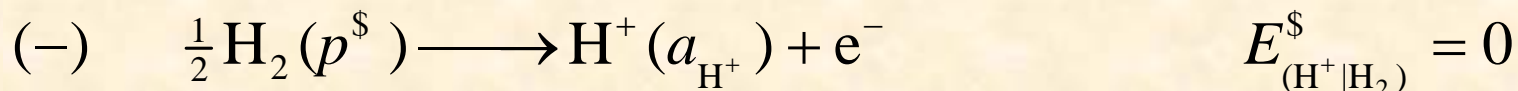
$$E^{\$} = E_{(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag})}^{\$} - E_{(\text{Ag}^+ | \text{Ag})}^{\$} = 0.2224\text{V} - 0.7991\text{V} = -0.5767\text{V}$$

$$K_{\text{ap}}^{\$} = \exp\left(\frac{zE^{\$} F}{RT}\right) = 1.76 \times 10^{-10}$$

B. 求水的 $K_w^\$$

设计电池，使电池反应为： $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

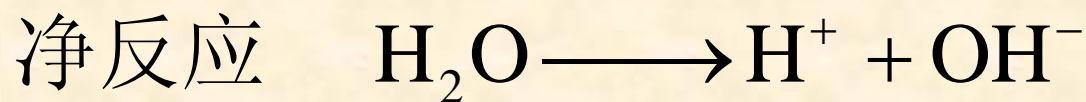
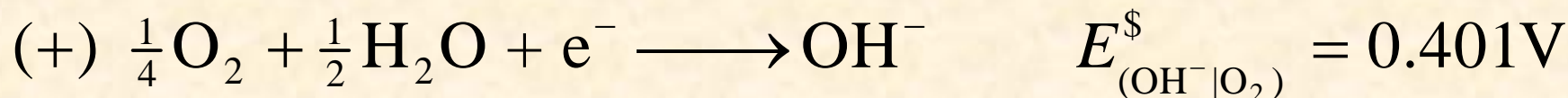
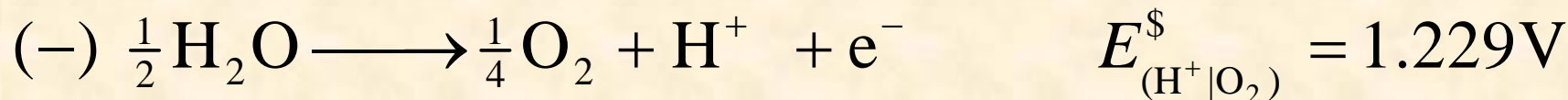
电池 I： $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\$) | \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) || \text{OH}^-(a_{\text{OH}^-}) | \text{H}_2(p^\$) | \text{Pt}$



$$E^\$ = -0.828\text{V}$$

$$K_w^\$ = \exp\left(\frac{zE^\$ F}{RT}\right) = 1.004 \times 10^{-14}$$

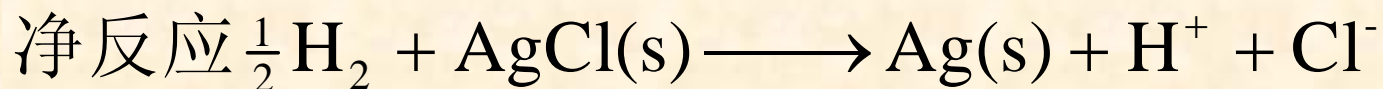
电池 II: $\text{Pt}|\text{O}_2(p^\$)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+})||\text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})|\text{O}_2(p^\$)|\text{Pt}$



$$E^\$ = 0.401\text{V} - 1.229\text{V} = -0.828\text{V}$$

$$K_w^\$ = \exp\left(\frac{zE^\$ F}{RT}\right) = 1.004 \times 10^{-14}$$

电池III: $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\$)|\text{Ba}(\text{OH})_2(m_1),\text{BaCl}_2(m_2)|\text{AgCl}|\text{Ag}$



$$E = E_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag})}^\$ - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

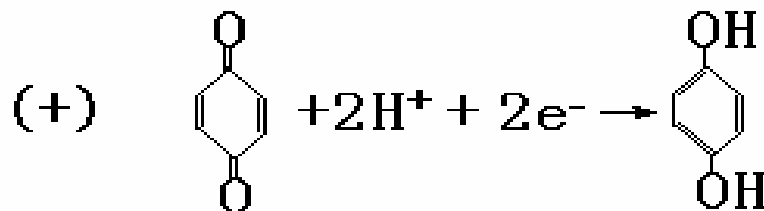
$E^\$, a_{\text{Cl}^-}, a_{\text{OH}^-}$ 已知, 测定 E 可计算 K_w 。

(7) 测溶液的pH

应用：(7) 测溶液pH

A. 醌·氢醌电极

摩尔甘汞电极||醌·氢醌|Pt



$$E_{(\text{Ox}|\text{Red})} = E_{(\text{Ox}|\text{Red})}^{\$} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(\text{氢醌})}}{a_{(\text{醌})} a_{\text{H}^+}^2}$$
$$= 0.6995\text{V} - 0.05916\text{V} \times \text{pH}$$

其中 $a_{(\text{氢醌})} = a_{(\text{醌})}$, $E_{(\text{Ox}|\text{Red})}^{\$} = 0.6995\text{V}$, $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$

(7) 测溶液的pH

$$\begin{aligned} E &= E_{(\text{醌}|\text{氢醌})} - E_{(\text{摩尔甘汞})} \\ &= 0.6995 \text{ V} - 0.05916 \text{ V} \times \text{pH} - 0.2801 \text{ V} \\ \text{pH} &= \frac{0.4194 - E/\text{V}}{0.05916} \end{aligned}$$

使用醌氢醌电极注意事项:

→ pH < 7.1, 当 pH > 7.1 时, E 为负值。

→ pH > 8.5 时, 氢醌酸式解离, 并易发生氧化。

→ 醌-氢醌为等分子复合物, 溶解度很小, 用量不必太多。

(7) 测溶液的pH

B. 玻璃电极



pH定义:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \frac{c_{\text{H}^+}}{c^\ominus}$$

因为 γ_{H^+} 无法测量，故该定义不严格，

pH操作定义:

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(s) - \frac{(E_s - E_x)F}{RT \ln 10}$$

pH(s)有五种标准溶液。

膜电势

在膜两边由于某离子浓度不等可产生电势差，这就是膜电势。



$$[\text{K}^+]_{\text{内}} > [\text{K}^+]_{\text{外}}$$

达渗透平衡时， K^+ 在内外的电势相等。

$$\bar{\mu}_{\text{K}^+}(\alpha) = \bar{\mu}_{\text{K}^+}(\beta) \quad 1\text{mol K}^+, z = 1, e = F$$

$$\mu_{\text{K}^+}(\alpha) + F\Phi(\alpha) = \mu_{\text{K}^+}(\beta) + F\Phi(\beta)$$

膜电势

$$E_{\text{膜}} = \Delta\Phi(\alpha, \beta) = \Phi(\alpha) - \Phi(\beta)$$
$$= [\mu_{\text{K}^+}(\beta) - \mu_{\text{K}^+}(\alpha)] / F$$

$$\mu_{\text{K}^+} = \mu_{\text{K}^+}^{\$} + RT \ln a_{\text{K}^+}$$

$$E_{\text{膜}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{K}^+}(\beta)}{a_{\text{K}^+}(\alpha)}$$

医学上，膜电势习惯用负值表示。维持了细胞膜内外的电势差，就维持了生命。

本章小结

1. 熟练掌握电池表示式与电池反应的“互译”方法
2. 掌握E的热力学函数的计算
3. 理解电动势产生的机理
4. 熟练掌握电动势测定的原理和应用
5. 明确浓差电池的特性，
掌握液体接界电势的计算方法。