

solubile in acqua. In queste condizioni si riscontrerà una differenza di potenziale fra gli elettrodi esterni, e l'elettrodo di sinistra risulterà positivo rispetto a quello di destra. (Il valore assoluto del potenziale non serve: qui hanno importanza solo le differenze). È successo che ioni di cadmio dell'amalgama sono andati in soluzione nell'acqua, ognuno lasciandosi dietro due elettroni, finché l'elettrodo su cui è disposta l'amalgama non ha assunto una notevole carica negativa: l'esodo è cessato quando l'elettrodo ha trattenuto un numero di elettroni extra tale che il campo da essi prodotto ha impedito a ulteriori ioni di cadmio di abbandonare i propri elettroni e di andarsene. Se ora procuriamo una via di conduzione esterna collegando un resistore agli estremi della pila, gli elettroni si muoveranno esternamente lungo questo percorso, andando dall'elettrodo negativo a quello positivo. Questo permetterà che altri ioni Cd^{++} vadano in soluzione mentre gli elettroni che rimangono riforniscono di cariche negative l'elettrodo. Si continuerà ad avere una corrente stazionaria «accoppiata» a una migrazione di ioni attraverso la soluzione acquosa, che completa così il circuito. Nel frattempo, qualcosa di simile sta succedendo all'altro elettrodo: la figura 4.17 mostra cosa avviene in ognuna delle superfici che separano un elettrodo dalla soluzione (elettrolita), mentre la corrente fluisce lungo il circuito. Nella figura 4.17 (a) ioni di mercurio, Hg^+ , stanno per abbandonare la soluzione e incontrare elettroni provenienti dall'esterno, con i quali formeranno atomi di mercurio neutri. Essi sono sostituiti nella soluzione dalla dissociazione del Hg_2SO_4 , che al tempo stesso rifornisce l'elettrolita di nuovi ioni solfato. In figura 4.17 (b) gli atomi di cadmio continuano a dissociarsi ed entrano nell'elettrolita come ioni Cd^{++} . L'effetto complessivo è essenzialmente la rimozione di elettroni dagli atomi di cadmio e la cattura di elettroni da parte degli ioni mercurio. Un chimico direbbe che il cadmio si sta ossidando e il mercurio

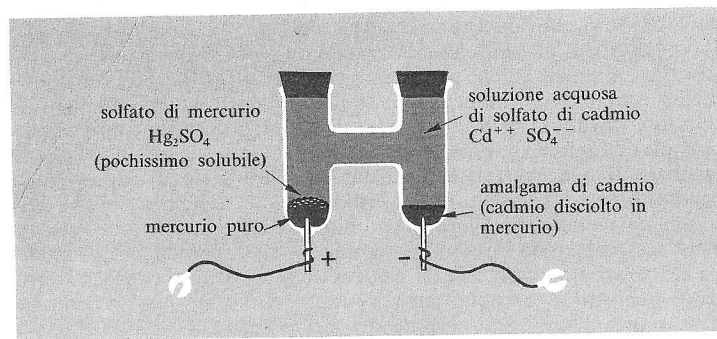


FIGURA 4.16 La pila Weston, usata come campione nelle misure molto precise di tensione. Questa di figura è la pila «non saturata»; nella versione «satura» sopra ciascun elettrodo vi è una certa quantità di $CdSO_4$ non disciolto, oltre ai componenti qui indicati.

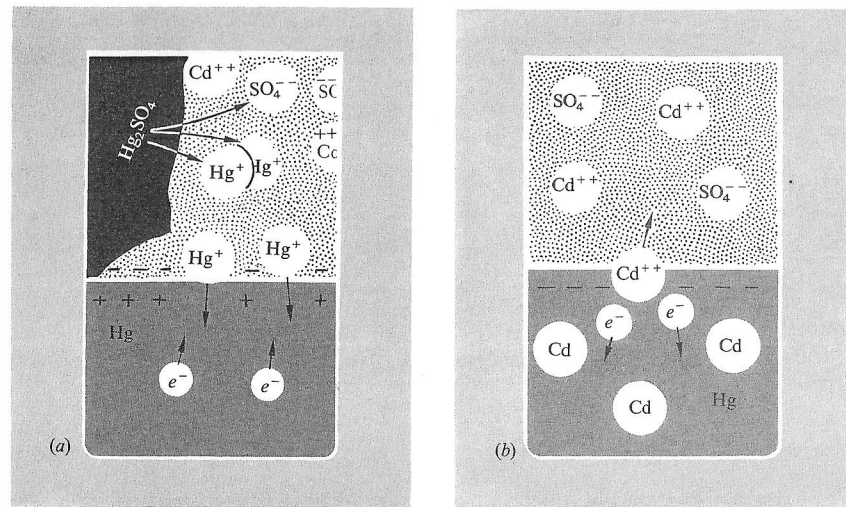


FIGURA 4.17 Molto schematicamente sono mostrati i processi che avvengono (a) all'interfaccia dell'elettrodo positivo, e (b) all'interfaccia dell'elettrodo negativo quando la pila Weston è collegata a un carico esterno.

riducendo. La pila funziona perché questo processo è favorito da un punto di vista energetico. I legami a cui sono soggetti gli elettroni rispettivamente nella struttura dell'atomo di cadmio e in quella dell'atomo di mercurio sono tali per cui possiamo dire che gli ioni di mercurio amano accaparrarsi elettroni più di quanto agli atomi di cadmio dispiaccia perderli.

Si noti che gli ioni attraversano ciascuna superficie di separazione interna in verso opposto al campo elettrico: questi strati di transizione, il cui spessore non supera qualche ångström, sono l'equivalente della cinghia nel generatore Van de Graaff.

Consideriamo ora le variazioni di potenziale elettrico sull'intero sistema in entrambi i casi, che si abbia passaggio di corrente, o no. In figura 4.18 è riportato l'andamento del potenziale lungo il circuito, quando questo è interrotto in un punto. La differenza di potenziale fra i terminali a circuito aperto è la forza elettromotrice della cella e viene indicata con \mathcal{E} . Il campo elettrico è dato dal gradiente del potenziale preso con il segno meno. Come in qualsiasi altro campo elettrostatico, l'integrale di linea di E lungo un percorso chiuso è zero. (Per inciso, il livello a cui il potenziale dell'elettrolita è stato disegnato è piuttosto arbitrario: non può venire misurato direttamente). La figura 4.19 mostra l'andamento del potenziale lungo il circuito quando la corrente sta fluendo attraverso un resistore esterno. All'interno dell'elettrolita esiste un campo elettrico con lo stesso verso della corrente. La soluzione di solfato di cadmio si comporta come