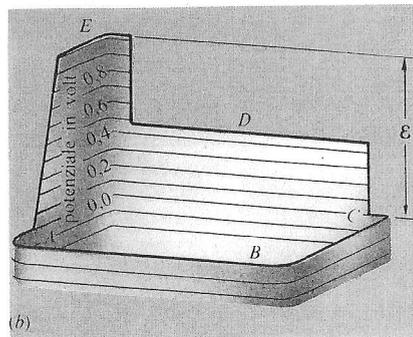


FIGURA 4.18 Distribuzione del potenziale a circuito aperto. Lo zero della scala del potenziale



è stato arbitrariamente scelto in corrispondenza del valore del potenziale sul terminale di destra.

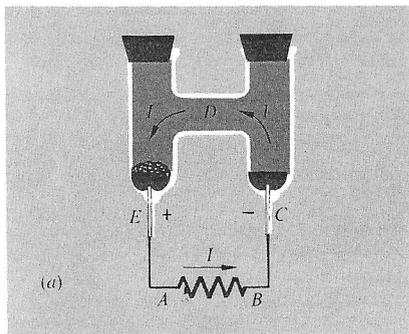
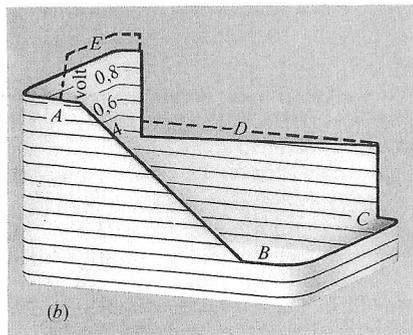


FIGURA 4.19 Distribuzione del potenziale quando la corrente fluisce attraverso un resistore esterno. Si osservi la caduta di potenziale nell'elettrolita. Questo NON è il modo corretto per usare



una pila Weston come standard di riferimento. Una pila campione viene usata in modo che fluisca solo una corrente debolissima.

una normale resistenza ohmica. La differenza di potenziale ai terminali è ora inferiore a ϵ a causa della caduta interna di potenziale nell'elettrolita e, probabilmente, anche di una resistenza extra, localizzata nello strato di transizione. L'integrale di linea del campo elettrico lungo l'intero circuito è ancora zero. Se la corrente continua a fluire fino a quando Q coulomb di carica hanno oltrepassato ogni punto del circuito, allora ϵQ , con ϵ espresso in volt, è l'energia, in joule, dissipata, sia esternamente che internamente, a spese della energia chimica delle celle.

La sequenza delle reazioni che si svolgono nella pila è reversibile. Cioè, se un'altra sorgente, di forza elettromotrice più intensa, venisse collegata al circuito in opposizione, allora la corrente fluirebbe in

verso opposto al precedente e il processo che abbiamo ora descritto procederebbe in senso inverso. Questo è esattamente quanto accade quando si carica una batteria di accumulatori. Nelle comuni «pile-a-secco» durante la scarica si verificano alcuni cambiamenti irreversibili che escludono la inversione del processo.

La forza elettromotrice di una pila dipende dalle proprietà atomiche: i suoi valori oscillano attorno al volt, in quanto le energie di legame degli elettroni esterni dell'atomo sono di alcuni elettron-volt, ed è sostanzialmente dalle differenze fra queste energie di legame che dipende la forza elettromotrice. La forza elettromotrice dipende anche dalla temperatura e ricordiamo che una trattazione corretta dei processi elettrochimici costituisce un problema termodinamico. È un argomento fondamentale in chimica-fisica. Per l'esattezza, quella che entra in gioco non è l'energia, ma quella che normalmente si chiama *energia libera*: questa è una distinzione termodinamica che non possiamo qui approfondire.

La pila Weston stessa non viene utilizzata come sorgente di energia elettrica, ma piuttosto come pila campione per la misura di differenze di potenziale. La situazione illustrata in figura 4.19, in cui sta fluendo una corrente così intensa che la differenza di potenziale si abbassa del 10 per cento, mostra un cattivo impiego della pila. La forza elettromotrice che si ottiene in una pila Weston è altamente riproducibile. In una versione leggermente diversa, in cui la soluzione acquosa è saturata con un eccesso di solfato di cadmio presso entrambi gli elettrodi, la forza elettromotrice a 20°C è 1,0183 volt. Utilizzando una pila Weston come pila campione e un buon potenziometro, è possibile misurare differenze di potenziale con una precisione di uno su 1 000 000.

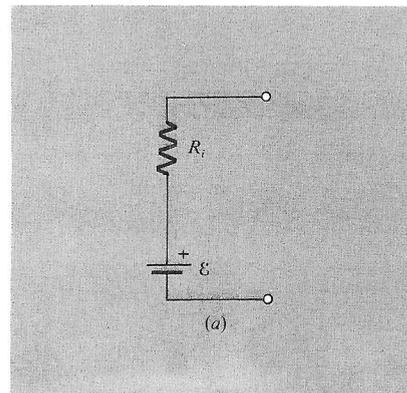
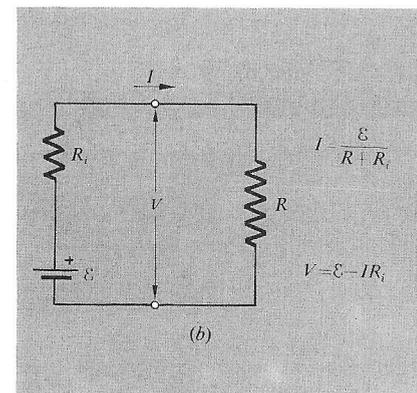


FIGURA 4.20 (a) Il circuito equivalente di una pila è costituito semplicemente da una resistenza R_i in serie con una forza elettromotrice ϵ di valore



fissato. (b) Calcolo della corrente in un circuito contenente una pila.

$$I = \frac{\epsilon}{R + R_i}$$

$$V = \epsilon - IR_i$$