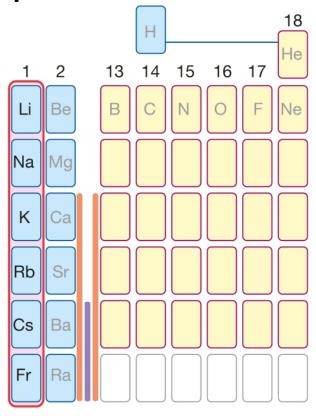
Gruppo 1: metalli alcalini



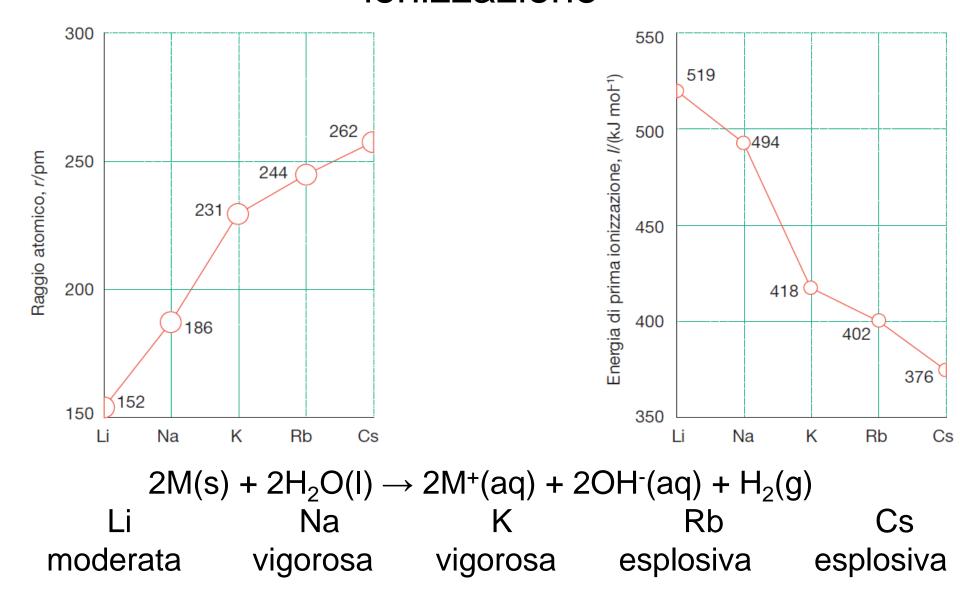
Tutti gli elementi del Gruppo 1 sono metalli con configurazione elettronica di valenza ns^1 ma, a differenza della maggior parte dei metalli, hanno bassa densità e sono molto reattivi. Tutti formano composti ionici semplici, la maggior parte dei quali solubile in acqua.

I bassi punti di fusione e la tenerezza derivano dal fatto che il legame metallico è debole, poiché ogni atomo contribuisce con un solo elettrone alla banda di valenza.

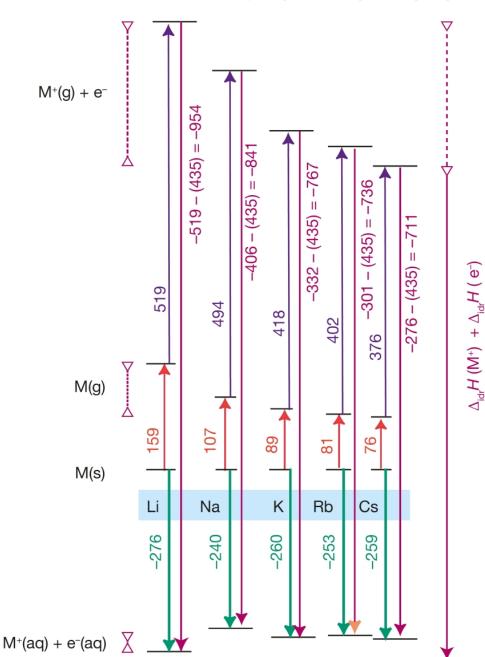
	Li	Na	К	Rb	Cs
Raggio metallico/pm	152	186	231	244	262
Raggio ionico/pm (numero di coordinazione)	59(4)	102(6)	138(6)	148(6)	174(8)
Energia di ionizzazione/kJ mol ⁻¹	519	494	418	402	376
Potenziale standard/V	-3,04	-2,71	-2,94	-2,92	-3,03
Densità/(g cm ⁻³)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Punto di fusione/°C	180	98	64	39	29
$\Delta_{\mathrm{idr}}H^{\oplus}/\mathrm{kJ}\;\mathrm{mol}^{-1}$	-519	-406	-322	-301	-276
$\Delta_{\text{sub}}\mathcal{H}^{\div}/\text{kJ mol}^{-1}$	161	109	90	86	79

Gli andamenti delle proprietà degli elementi del Gruppo 1 e dei loro composti possono venire spiegati in base alle variazioni dei raggi atomici e delle energie di ionizzazione.

Raggio atomico ed Energia di prima ionizzazione

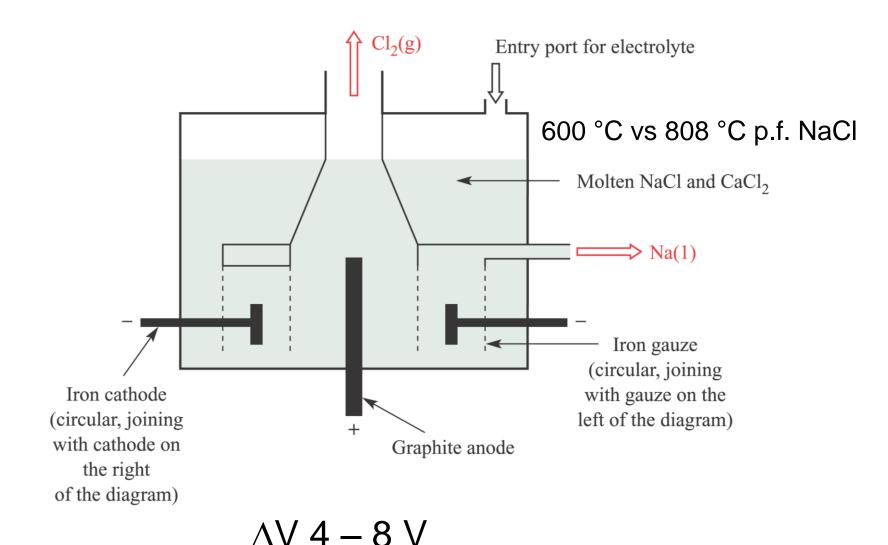


Potenziali standard M+/M

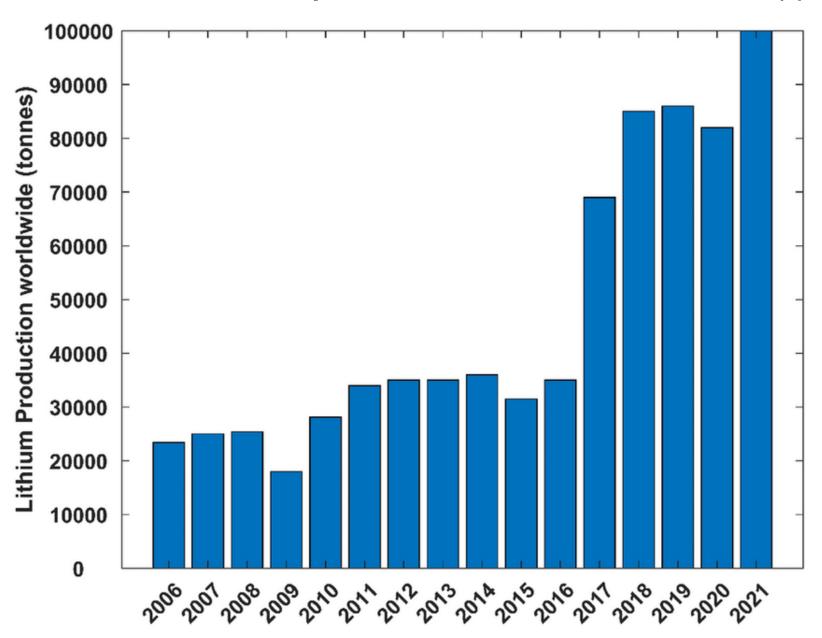


I potenziali standard delle coppie M+/M sono tutti grandi e negativi, indicando che i metalli vengono facilmente ossidati.

Cella elettrolitica del processo Downs per la produzione di Na

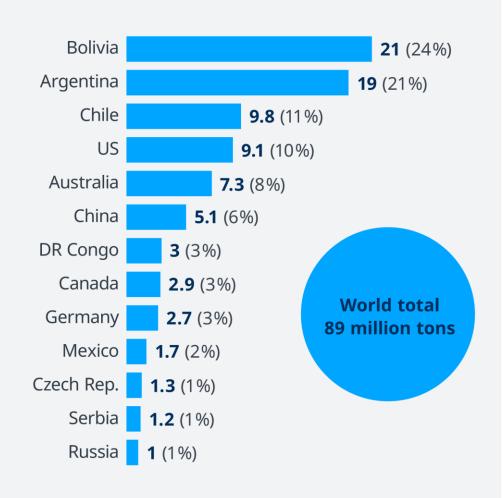


Global lithium production 2006 – 2021 (t)



Countries with the largest lithium resources in million metric tons

Figures in brackets: share of world total

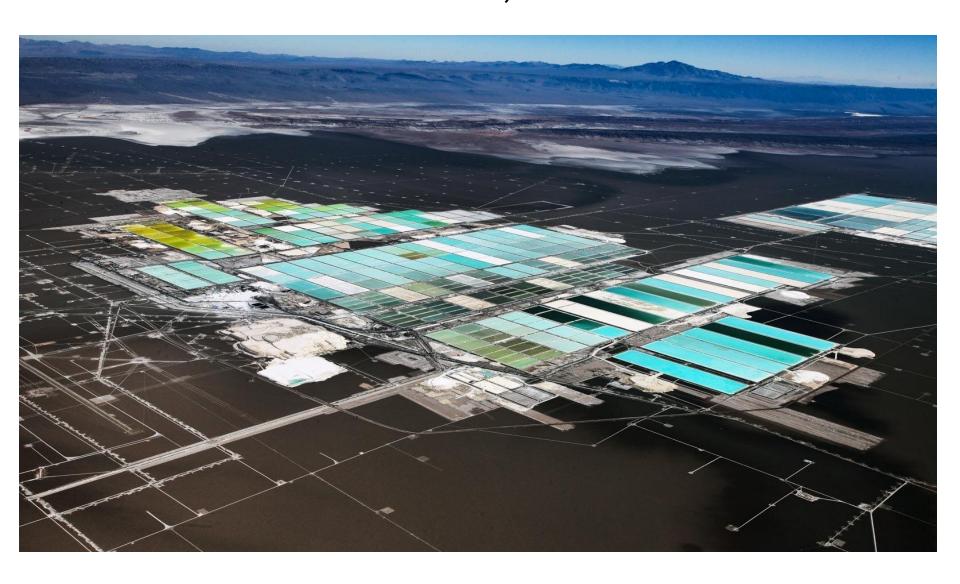




Caliche (principale fonte di Li)



Vasche di evaporazione di *concentrated lithium* brine al Salar di Atacama, nel nord del Cile



Minerale di litio Jadarite



Corriere della Sera, 9 dicembre 2023



SOSTENIBILITÀ

Scoperti negli Stati Uniti i due deposti di litio più grandi del mondo: cambieranno il futuro dell'energia pulita?

di Enrico Maria Corno

Riserve immense del prezioso metallo trovate in un lago nel sud della California e all'interno di una caldera sul confine tra il Nevada e l'Oregon. Le auto elettriche ora verranno alimentate da batterie

americane.

Batterie al litio

Il potenziale standard molto negativo e la piccola massa molare rendono il litio un materiale ideale per gli anodi delle batterie.

Batterie al litio primarie (non ricaricabili)

Anodo:
$$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$$

Catodo: $\text{Mn(IV)O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiMn(III)O}_2$ 3 V

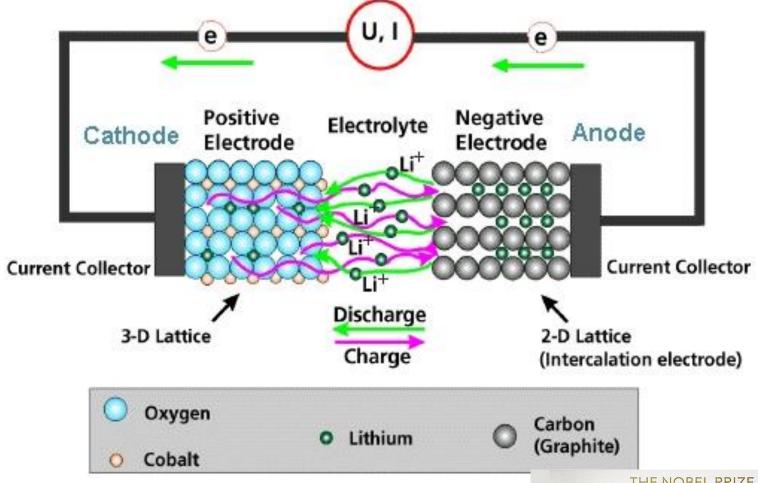
4 Li(s) + 2 SOCl₂(l)
$$\rightarrow$$
 4 LiCl(s) + S(s) + SO₂(l) \rightarrow 3.6 V

Batterie al litio ricaricabili (o a ioni litio)

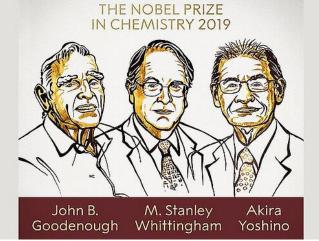
Catodo:
$$1\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2(s) + x\text{Li}^+(sol) + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2(s)$$

Anodo:
$$C_6Li \rightarrow 6C(grafite) + Li^+(sol) + e^-$$

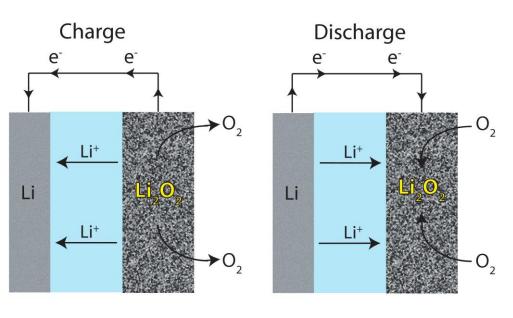
Sia il catodo che l'anodo possono fungere da ospiti per gli ioni Li⁺, che si possono muovere avanti e indietro tra i due elettrodi durante la scarica e la ricarica. L'elettrolita è un sale di Li (e.g. LiPF₆) in un solvente organico.



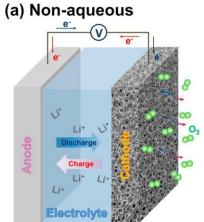
Densità di energia teorica ~400 W h kg⁻¹ (cfr conventional lead-acid batteries: 30–40 W h kg⁻¹ nickel-cadmium batteries: 40–60 W h kg⁻¹ conventional gasoline engines: ~13,000 W h kg⁻¹)

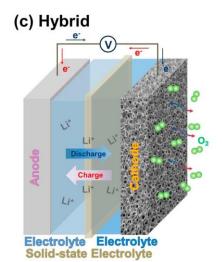


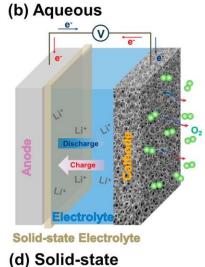
Lithium – air batteries

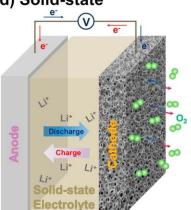


energy density of ca. 12,000 W h kg⁻¹





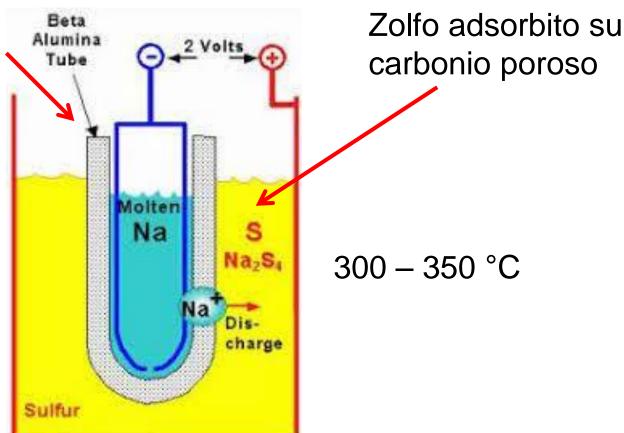




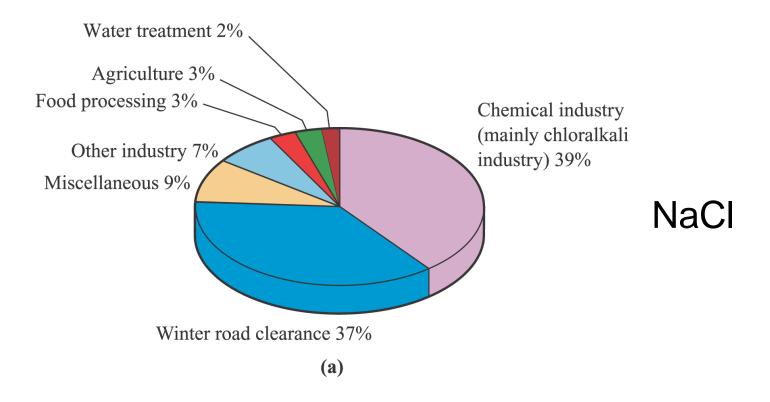
Batterie sodio-zolfo

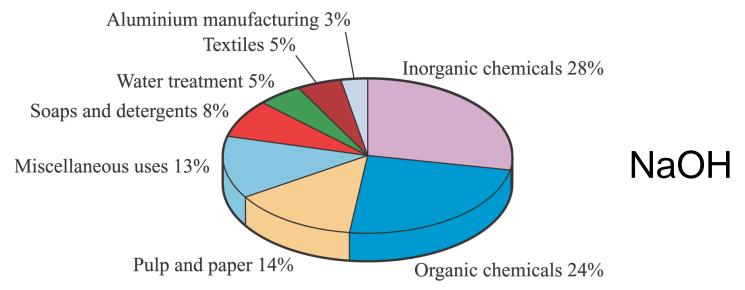
$$2Na(I) + 4S(I) \rightarrow Na_2S_4(I) E_{cella} \approx 2.1V$$

Conduttore ionico (elettrolita solido)



Elevata densità energetica, buona efficienza di carica e scarica (90%), ciclo di vita lungo, materiali poco costosi.





Ossidi e composti correlati

$$4\text{Li}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}(s)$$

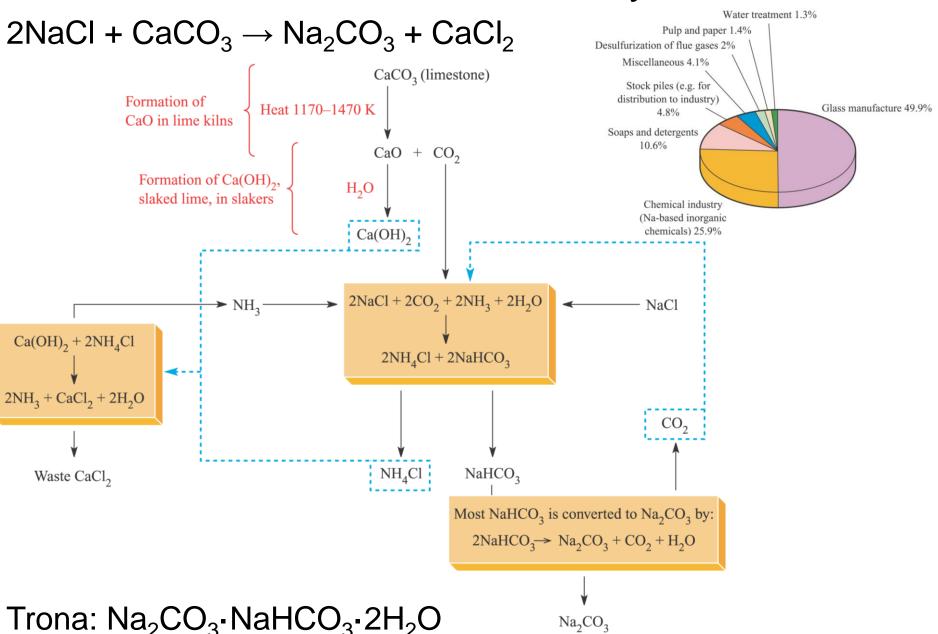
 $2\text{Na}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2(s)$
 $K(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow K\text{O}_2(s)$

Tutti i diversi tipi di ossidi sono basici e reagiscono con l'acqua

Li₂O(s) + H₂O(l)
$$\rightarrow$$
 2Li⁺(aq) + 2OH⁻(aq)
Na₂O₂(s) + 2H₂O(l) \rightarrow 2Na⁺(aq) + 2OH⁻(aq) + H₂O₂(aq)
2KO₂(s) + 2H₂O(l) \rightarrow 2K⁺(aq) + 2OH⁻(aq) + H₂O₂(aq) + O₂(g)

$$KO_2(s) + 2CO_2(g) \rightarrow 2K_2CO_3(s) + 3O_2(g)$$

Processo Solvay

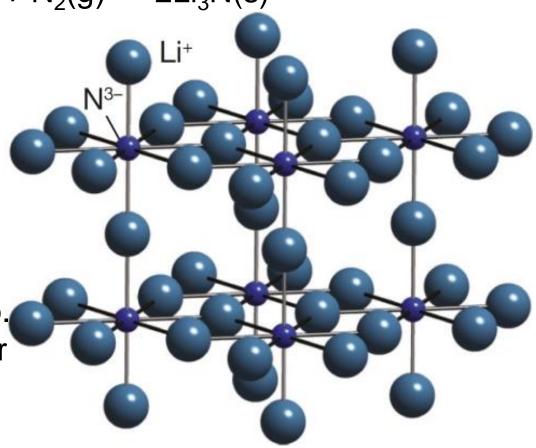


Nitruro di litio

 $6Li(s) + N₂(g) \rightarrow 2Li₃N(s)$

Strati Li₂N

Elettrolita solido (*conduttore ionico veloce*) grazie alla elevata mobilità degli ioni litio. Anche possibile materiale per lo *storage* di H₂ (fino a 11.5% in massa di idrogeno).



$$\text{Li}_3\text{N(s)} + 2\text{ H}_2(g) \rightleftharpoons \text{LiNH}_2(s) + 2\text{ LiH(s)}$$

Soluzioni in ammoniaca liquida

Il sodio si scioglie in ammoniaca liquida per dare una soluzione di colore blu quando è diluita, e di color bronzo quando è concentrata.

$$Na(s) \rightarrow Na^{+}(am) + e^{-}(am)$$

https://www.youtube.com/watch?v=tYjQXjUUvwY

Le soluzioni blu dei metalli alcalini in ammoniaca liquida sono degli eccellenti agenti riducenti. Per reazione con un metallo del blocco p (Gruppi 13 – 16) si formano fasi di Zintl, composti ionici in cui elettroni vengono trasferiti dall'atomo del metallo alcalino a un cluster di atomi dell'elemento del blocco p, formando un polianione (e.g. K₄Ge₄)

