



Rys. 83. Diagram fazowy helu

i 3,0 MPa (równowaga: α -He, γ -He, ciecz He_{II} i He_{I}). Faza γ -He krystalizuje w układzie regularnym wewnętrznie centrowanym (grupa przestrzenna $Im\bar{3}m$) z parametrami komórki (w temp. 1,73 K i pod ciśnieniem 2,9 MPa): $a = 411,0$ pm, $Z = 2$. Pod ciśnieniem ok. 110 MPa i w temp. 14,9 K stwierdzono istnienie punktu potrójnego z udziałem fazy β -He, α -He i cieczy He_{I} . Faza β -He pod ciśnieniem 125 MPa i w temp. 16 K krystalizuje w układzie regularnym zewnętrznie centrowanym najgęstszego upakowania (grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$) z komórką o parametrach: $a = 424,0$ pm i $Z = 4$.

3.2. Pierwiastki pozbawione cech blokowych

3.2.1. Charakterystyka pierwiastków pozbawionych cech blokowych

Przynależność do bloków pierwiastków wynika z układu potencjalnych podpowłok walencyjnych wokół ich rdzeni. Charakterystycz-

ne właściwości pierwiastków bloku *s*, *sp*, *dsp* i *fdsp* ujawniają się wówczas, gdy w stanach walencyjnych mogą lokalizować się wolne elektrony bądź elektrony wiązań z ligandami. Zdolność pierwiastka do wiązania obydwu rodzajów elektronów zależy od jego elektroujemności, wynikającej z ładunku rdzenia oraz przesłonięcia jądra elektronami rdzeniowymi. Do trwałego związania elektronów w stanach walencyjnych pierwiastka niezbędna jest pewna określona jego elektroujemność, której nie mogą osiągać najmniej elektroujemne pierwiastki o jedno- i dwudodatnich rdzeniach, należące do I i II grupy rdzeniowego układu okresowego.

Pierwiastki I grupy, o jednododatnich rdzeniach, występują zawsze w związkach chemicznych w postaci kationów rdzeni, niezależnie od stopnia przesłonięcia jąder elektronami rdzeniowymi. Brak elementów strukturalnych zlokalizowanych w ich stanach walencyjnych powoduje, iż nie ujawniają się w nich cechy bloków, do których są formalnie przypisane, tj. dla litu i sodu cechy bloku *sp*, dla potasu i rubidu cechy bloku *dsp* i wreszcie dla ceszu i fransu cechy bloku *fdsp*.

W zakresie pierwiastków drugiej grupy o dwudodatnich rdzeniach sytuacja jest bardziej złożona. Pierwiastki – beryl, magnez, cynk, kadm i rtęć zostały zaliczone do II grupy bloku *sp* ze względu na tworzenie, z udziałem ich stanów *sp*, zlokalizowanych wiązań kowalencyjnych z prostymi ligandami, np. w drobinach: BeF_4^{2-} , MgO_4^{2-} , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, CdO_4^{2-} , HgO_2^{2-} . Dwudodatnie rdzenie tych pierwiastków wykazują znaczną elektroujemność – w przypadku berylu wynikającą z małego przesłonięcia jądra dwoma elektronami powłoki K, w przypadku zaś cynku, kadmu i rtęci, z dużej polaryzowalności zewnętrznej osiemnastoelektronowej powłoki rdzeniowej. Właściwości takich nie wykazują pozostałe pierwiastki o znacznie mniejszej elektroujemności – wapń i stront, formalnie należące do bloku *dsp*, oraz – bar i rad, do bloku *fdsp*. Dla tej grupy pierwiastków zasadne byłoby utrzymanie nazwy grupowej – wapniowce.

Wśród pierwiastków o trójdodatnich rdzeniach występuje znaczne zróżnicowanie cech. Bor, glin, gal i tal wykazują już ewidentnie cechy bloku *sp*, również skand, itr i lutet wykazują cechy pierwiastków bloku *dsp*. Jedynie najmniej elektroujemne pierwiastki należące formalnie do bloku *fdsp* – lantan i aktyn – nie wykazują cech bloku *fdsp*, jednak dość wysoki ładunek rdzeni i stosunkowo

wysoka elektroujemność d są powodem tworzenia wiązań kowalencyjnych z udziałem orbitali dsp , co powoduje, iż nie zaliczymy ich do pierwiastków pozbawionych cech blokowych.

Tak więc do pierwiastków pozbawionych cech blokowych zaliczymy wszystkie pierwiastki I grupy oraz z drugiej grupy – wapń, stront, bar i rad. Nie wykazują one cech blokowych, a ich właściwości chemiczne są związane z budową ich rdzeni. Stanowią one wśród pierwiastków odrębną grupę, dla której różnice w układzie potencjalnych powłok walencyjnych nie rzutują na ich podstawowe właściwości chemiczne w obszarach molekularnych związków chemicznych i w nieekstremalnych warunkach przebiegu reakcji chemicznych. Należy jednak zaznaczyć, iż np. cechy bloku sp są widoczne w przypadku litu i sodu. Lit w soli $KLiO$ tworzy warstwową podsić anionową o stechiometrii LiO^- , będącą układem połączonych w warstwę płaskich, charakterystycznych dla połączeń tlenowych I okresu rdzeniowego trójkątnych jednostek LiO_3 . Sód w soli $KNaO$ tworzy podsić anionową NaO^- zbudowaną z połączonych w warstwę czworościennych jednostek NaO_4 . Potas, rubid i cez wykazują cechy blokowe w ciśnieniowych fazach metalicznych przez angażowanie w utworzenie wiązania metalicznego orbitali d bądź f . Wszystkie zaś litowce angażują orbitale s w tworzenie drobin w fazach gazowych – cząsteczek A_2 lub atomów A .

3.2.2. Pierwiastki I grupy, litowce

3.2.2.1. Ogólna charakterystyka litowców

Do litowców należą najmniej elektroujemne pierwiastki w poszczególnych okresach, tj. lit, sód, potas, rubid, cez i frans. Podstawowe informacje o tych pierwiastkach – liczby atomowe, skład izotopowy, masy atomowe, budowa rdzeni, elektroujemność rdzeniowa oraz częstości występowania w skorupie ziemskiej, zostały zestawione w tabl. 16.

W tej grupie frans jest pierwiastkiem nie mającym stabilnych izotopów, a jego najstabilniejszy izotop ^{223}Fr ma półokres rozpadu wynoszący zaledwie 0,36 godziny, również częstość jego występowania w skorupie ziemskiej jest znikoma, tworzy się on lokalnie w sąsiedztwie innych promieniotwórczych pierwiastków jako produkt ich