

DOI: <https://doi.org/10.31992/0869-3617-2019-28-11-98-103>

Надстройки над периодическим законом, или Дьявол, засидевшийся в мелочах (о статье О. В. Михайлова)

Дмитриев Игорь Сергеевич – д-р хим. наук, проф. E-mail: isdmitriev@gmail.com
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Адрес: 199034, г. Санкт-Петербург, Менделеевская линия, 2

Аннотация. Высказаны критические замечания по поводу статьи О.В. Михайлова о преподавании темы «Периодический закон Д.И. Менделеева» в национальном исследовательском университете. Указаны некоторые конкретные ошибки О.В. Михайлова историко-научного и квантово-химического характера, а также дана общая критическая оценка его подхода к преподаванию.

Ключевые слова: Д.И. Менделеев, Периодический закон, строение атома, преподавание химии

Для цитирования: Дмитриев И.С. Надстройки над Периодическим законом, или Дьявол, засидевшийся в мелочах (о статье О.В. Михайлова) // Высшее образование в России. 2019. Т. 28. № 11. С. 98-103.

DOI: <https://doi.org/10.31992/0869-3617-2019-28-11-98-103>

С историко-химическими и социологическими работами проф. О.В. Михайлова я знаком давно и как-то имел случай одну из них прокомментировать [1]. Проф. Михайлова отличает необычайная широта интересов: химик, науковед, историк науки, педагог. Его историко-научные статьи отличаются яркостью языка и необычностью приводимой в них информации. Уже начало вышеприведённой статьи возвышает душу: «4 марта 1869 г. произошло величайшее по значимости для химической науки событие – наш соотечественник Дмитрий Иванович Менделеев на заседании Русского химического общества (РХО) представил доклад под названием “Соотношение свойств с атомным весом элементов”...».

Учитывая, что в марте 1869 г. ни в РХО, ни где-либо ещё «наш соотечественник Дмитрий Иванович Менделеев» о Периодическом законе не докладывал, что 4 марта заседаний в РХО никаких не было и, наконец, что в этот день Менделеев обследовал артельные сыро-

варни в Тверской губернии, то от возвышенного зачина статьи остаётся только пафос. Не утруждая читателя разбором всех ошибок автора, скажу лишь, что их много. Казалось бы, зачем в таком случае публиковать статью? Думаю, однако, что редакция, решившись на её публикацию, поступила правильно, поскольку речь идёт не только о неповторимом индивидуальном стиле и познаниях автора, но о предметах более существенных.

На мой взгляд, преподавание любой дисциплины должно базироваться на принципе, который я буду называть принципом акад. Г.С. Ландсберга: учить надо так, чтобы в дальнейшем человек доучивался, но не переучивался [2].

В перспективе этого принципа изложение темы «Строение атома и Периодический закон» может быть реализовано разными путями. Можно, например, кроме всего прочего, что обычно рассказывается в этой теме,

отметить два крайне важных обстоятельства (подробнее см. [3, с. 80-103]).

1. Сумма орбитальных энергий не только не равна полной энергии атома ($E_{\text{полн}}$), но составляет её меньшую часть. Поэтому говорить о том, что заполнение АО происходит в порядке возрастания их энергий, совершенно некорректно (я мягко выражаюсь). Порядок заполнения АО обусловлен не соотношением их энергий (особенно когда речь идёт об орбиталях одной и той же nl -оболочки), а требованием минимума *полной* энергии атома. Более того, сами энергии АО – это не совокупность величин, одинаковых для всех атомов; нет, они зависят от выбора электронных конфигураций, т.е. от порядка заполнения АО.

Следует строго различать два явления – последовательность заполнения АО при переходе от одного элемента к другому и относительный порядок величин ϵ_{nl} на энергетической шкале для данной конфигурации данного атома¹. Второе не определяет первое.

Говорить, что у атомов К и Са заполняется $4s$ -, а не $3d$ -АО потому, что $\epsilon_{4s} < \epsilon_{3d}$, объясняя это какими-то особенностями самих АО (скажем, их узловой структурой), или правилом Маделунга – Клечковского (о чём дальше), совершенно необоснованно. Если придерживаться подобных объяснений, то становится непонятным, почему в атоме скандия реализуется в качестве основной конфигурация $[\text{Ar}]3d^14s^2$, для которой $\epsilon_{4s} > \epsilon_{3d}$, а не $[\text{Ar}]3d^3$? В атоме калия реализуется электронная конфигурация $[\text{Ar}]4s^1$, а не $[\text{Ar}]3d^1$ не потому, что $\epsilon_{4s} < \epsilon_{3d}$, а потому, что в первом случае полная энергия атома ($E_{\text{полн}} = -599,16459$ а.е.) меньше, чем во втором ($E_{\text{полн}} = -599,07571$ а.е.).

Указанные выше ошибочные, но прочно вжившиеся в практику преподавания интерпретации структуры Периодической

системы с позиций теории строения атома восходят к началу 1920-х годов, когда Периодическую систему трактовали в рамках «старой» квантовой теории Бора – Зоммерфельда. Но и в этой теории полная энергия атома не равна сумме энергий электронов. Рассмотрим для примера двухэлектронную систему. Энергии электронов, согласно «старой» квантовой теории, равны $\epsilon_1 = p_1^2/2 + 1/r_{12}$ и $\epsilon_2 = p_2^2/2 + 1/r_{12}$ (где p_i – импульс i -го электрона, r_{12} – расстояние между электронами), тогда как полная энергия системы $E_{\text{полн}} = p_1^2/2 + p_2^2/2 + 1/r_{12} \neq \epsilon_1 + \epsilon_2$.

Следует также отметить ещё одно обстоятельство. Поскольку соответствующие уравнения, отвечающие орбитальному приближению (уравнения Хартри – Фока в том или ином их варианте), имеют только численное решение, т.е. в результате определённой расчётной процедуры мы получаем ряды чисел, а не математическую формулу, как в случае аналитического решения, то причина периодического повторения сходных валентных конфигураций атомов остаётся не более чем расчётным результатом. Таким образом, Периодический закон остаётся загадкой. По сути, мы имеем своего рода «чёрный ящик», т.к. не знаем – и по природе используемого приближения не можем знать, – почему минимум полной энергии отвечает именно данной конфигурации.

2. По мере увеличения заряда ядра приходится учитывать релятивистские эффекты, в результате чего меняется характеризующий АО набор квантовых чисел, поскольку происходит «расщепление» каждой nl -оболочки на две, различающиеся новым квантовым числом j , меняющимся через единицу от $|l - 1/2|$ до $|l + 1/2|$. Таким образом, АО характеризуются уже тремя квантовыми числами: n , l и j . Так, для $l = 1$ (p -АО) получаем два значения j : $j = 1 - 1/2 = 1/2$ и $j = 1 + 1/2 = 3/2$, а для s -АО $j = 1/2$. Скажем, вместо $6s$ теперь имеется АО $6s_{1/2}$, вместо $6p - 6p_{1/2}$ и $6p_{3/2}$. Поэтому для атома свинца валентная конфигурация будет не $6s^26p^2$, но $6s_{1/2}^26p_{1/2}^2$,

¹ А уж если совсем строго, то и для данного термина, но понятие термина, по-видимому, не всегда используется в общем курсе химии.

т. е. в известном смысле электронная конфигурация атома свинца подобна электронной конфигурации инертных газов (его заселённые nj -оболочки полностью заполнены). И это обстоятельство проявляется в химии свинца: степени окисления Pb(II) более устойчивы, тогда как соединения Pb(IV), например, PbO_2 – сильные окислители, а оксид Tl_2O_3 во времена Менделеева вообще принимали за пероксид и Дмитрий Иванович поначалу помещал Tl в группу щелочных металлов.

Кроме того, важным релятивистским эффектом является «сжатие» АО, которому в большей степени подвержены ns -АО, что приводит к их стабилизации (уменьшению энергии). Иногда говорят об $6s^2$ инертной паре (*эффект Сиджвика*). Действительно: $\epsilon_{5s}(\text{Sn}) = -1250.64$ кДж/моль, тогда как $\epsilon_{6s}(\text{Pb}) \approx -1410$ кДж/моль.

На мой взгляд, приведённый разворот темы позволяет, с одной стороны, понять реальное положение дел в теории периодичности, а с другой – выводит слушателя непосредственно на химическую проблематику.

Естественно, может возникнуть вопрос: будет ли студентам доступно такое изложение? Моя практика и практика многих моих коллег показывает: если преподаватель сам хорошо владеет материалом, то он, как правило, в состоянии найти слова и образы, чтобы донести до своих студентов идеи, пунктирно изложенные выше. Дело не в средствах донесения тех или иных концепций и представлений, дело в выборе подхода и в квалификации преподавателя.

Однако проф. Михайлов, судя по всему, придерживается другой методы. Какой? Он сам ясно ответил на этот вопрос в двух своих публикациях в данном журнале.

1. «Одним из важнейших критериев целесообразности практического использования того или иного фрагмента научного знания в учебном процессе является его *удобство*, прежде всего – для *обучающихся* лиц» [4, с. 158].

2. Тема должна усваиваться студентом творчески (на этом сделан акцент в его публикации в данном номере журнала).

Если рассуждать «в общем и целом», то со вторым тезисом трудно не согласиться. Но... «дьявол кроется в мелочах», как мудро заметил проф. Михайлов, приписав это изречение Мефистофелю. И что же профессор конкретно предлагает? Он предлагает для творческого усвоения темы «Периодический закон» даже «не слишком обременённым знаниями и интеллектом студентом» (крайне интересен и симптоматичен адресат его методических усилий!) воспользоваться... правилом Маделунга – Клечковского, наряду, разумеется, с правилом Хунда (трактовку которого автором я оставляю в стороне) и принципом Паули.

Что касается правила Маделунга – Клечковского, то его поначалу (в 1920-х гг. и позднее) воспринимали как некое мнемоническое правило. Затем В.М. Клечковский [5], а вслед за ним Д. Уонг [6] пересмотрели его, используя статистическую модель атома Томаса – Ферми. Это квазиклассическая модель, основанная на предположении о непрерывном сферически-симметричном распределении плотности заряда в атоме. Модель Томаса – Ферми справедлива только в пределе бесконечного ядерного заряда. Использование её для анализа правила Маделунга – Клечковского нельзя считать строгим обоснованием этого правила. Да и вряд ли это возможно, ведь само это правило (о чём проф. Михайлов деликатно умалчивает) не выполняется для атомов многих элементов, например Cr, Cu, Mo, Pd, Ag, Pt, Au, Nb, Ru, Rh, La, Ce, Gd, Ac, Th, Pa, U, Np, Cm.

Итак, студенту предлагается поиграть в некую игру по несложным арифметическим правилам, цель которой – правильно расставить электроны-стрелки по ячейкам-орбиталам. Разумеется, студенту, особенно «не обременённому...», в такой ситуации учиться очень удобно и даже весело.

Я ни в коей мере не возражаю против использования правила Маделунга –

Клечковского в преподавании. Более того, вопреки утверждениям проф. Михайлова, оно в образовательной практике (скажем, в Петербургском университете) использовалось давно, ещё в 1970-х гг. Мои возражения касаются другого: в теории периодичности есть куда более глубокие и важные проблемы, нежели это правило. Соответственно и образовательные задачи должны быть несколько более серьёзными, по крайней мере, в национальных исследовательских университетах. И здесь мне хотелось бы сделать несколько замечаний общего характера.

Как известно, каждое знание существует в разных ипостасях и социопрофессиональных нишах. Прежде всего, знание (я имею в виду уже устоявшееся знание) пребывает в нише строгой (если угодно, академической – в лучшем смысле этого слова) науки².

Но рано или поздно наличное знание попадает в образовательную нишу или в иную дисциплину. И в том, и в другом случае оно заметно трансформируется, особенно когда имеет место трансфер знания в смежные дисциплинарные области (скажем, когда квантово-механические концепции и методы внедряются в химию). Как правило, эта трансформация сопровождается известными потерями в содержании. То, что важно для физика-теоретика, для теоретизирующего химика становится излишним обременением, и наоборот – тривиальное следствие квантовой механики становится самостоятельным принципом в химических

рассуждениях (как это имело место с понятием «кайносимметрии», введённым С.А. Щукаревым). Химику нужны наглядные образы, эвристические концепции. Приемлемые пределы трансформации знания при переходе его в другие дисциплины или в учебные курсы определяются практически консенсусом научно-преподавательского сообщества. Природа этого консенсуса сложна, противоречива и переменчива, поскольку здесь играют роль разные факторы (специфика дисциплины-донора и дисциплины-акцептора, исторические традиции, цели и направленность образования, общая интеллектуальная и культурная ситуация в обществе и т. д.).

Наконец, есть ещё одна ниша, куда попадает знание, – это ниша интеллектуального (или псевдоинтеллектуального) досуга. В ней свои правила, в частности, большое внимание уделяется форме подачи знания и его чисто прикладным аспектам. Само по себе существование такой ниши вполне естественно и в определённых аспектах даже полезно. Хуже другое.

В ситуации снижения общего интеллектуального уровня населения, с одной стороны, и усложнения (концептуального и формального) собственно научного знания, локализованного в первой нише, происходит дифференциация знания по его пригодности для массового потребления, причём этот процесс вторгается и во вторую из вышеперечисленных ниш, т.е. в сферу образования, что проявляется, в частности, в примитивизации, или, скажем мягче, в упрощении программ и/или критериев выбора объяснительных процедур. Разумеется, в ситуации расхождения карьерных и репутационных траекторий в науке и в образовании указанные тенденции быстро находят своих носителей в академической среде. Поэтому акцент проф. Михайлова на принципе удобства образования, какой бы смысл он в него ни вкладывал, неизбежно будет работать и, судя по изложенному им «опыту преподавания

² Те, кто работает в этой нише, знают, к примеру, что квантовое число спинового момента (s), в отличие от числа l , может принимать только *одно* значение (а не два, как утверждает проф. Михайлов): $s = S$, а формулировки «спин электрона может быть равен $+1/2$ и $-1/2$ » или «электрон со спином вверх и вниз» – это жаргон, который надо правильно понимать: речь идёт не о спине электрона (момент не может быть отрицательным), но о значениях квантового числа m , характеризующего проекцию спинового момента на ось квантования.

Периодического закона Д.И. Менделеева в национальном исследовательском университете», уже успешно работает на закрепление тенденции к упрощённым подходам к выбору «того или иного фрагмента научного знания в учебном процессе».

В своё время Ф. Энгельс сказал о европейском Ренессансе: «эпоха, которая нуждалась в титанах, и которая породила титанов по силе мысли, страсти и характеру, по многосторонности и учёности» [7, с. 346]. Он был прав: каждая эпоха порождает то, в чём нуждается.

Литература

1. *Дмитриев И.С.* «Он химик, он ботаник, механик и матрос» (Ещё раз о Дмитрие Ивановиче Менделееве) // Вестник Российской Академии наук. 2015. Т. 85. № 4. С. 338–343. DOI: 10.7868/S0869587315040039

2. *Щербakov P.H.* Г.С. Ландсберг: в будущем учащийся должен доучиваться, но не переучиваться // Педагогика. 2014. № 5. С. 95–102.
3. *Дмитриев И.С.* Электрон глазами химика. Л.: Химия, 1986. 228 с.
4. *Михайлов О.В.* Альтернативные варианты Периодической системы химических элементов в учебном процессе // Высшее образование в России. 2016. № 5. С. 156–160.
5. *Клечковский В.М.* Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения (n+1)-групп. М.: Атомиздат, 1968. 432 с.
6. *Wong D.P.* Theoretical justification of Madelung's rule // Journal of Chemical Education. 1979. Vol. 56. № 11. P. 714–717.
7. *Энгельс Ф.* Диалектика природы // Маркс К., Энгельс Ф. Соч.: в 50 т. 2-е изд. М.: Политиздат, 1955–1986. Т. 20. С. 343–628.

Статья поступила в редакцию 13.06.19

Принята к публикации 10.10.19

Superstructures above the Periodic Law (About the article of O.V. Mikhailov)

Igor S. Dmitriev – Dr. Sci. (Chemistry), Prof., e-mail: isdmitriev@gmail.com
St Petersburg University, St. Petersburg, Russia.

Address: 2, Mendeleevskaya liniya, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Abstract. The author expresses critical remarks regarding the article by O.V. Mikhailov on teaching the topic “Mendeleev’s Periodic law” by at the national research University. Some specific errors of O.V. Mikhailov relating to historical-scientific and quantum-chemical issues are indicated. The article also presents a general critical assessment of his approach to teaching

Keywords: D.I. Mendeleev, Periodic law, atomic structure, chemistry teaching

Cite as: Dmitriev, I.S. (2019). Superstructures above the Periodic Law (About the article of O.V. Mikhailov). *Vysshee obrazovanie v Rossii = Higher Education in Russia*. Vol. 28, no. 11, pp. 98–103. (In Russ., abstract in Eng.)

DOI: <https://doi.org/10.31992/0869-3617-2019-28-11-98-103>

References

1. Dmitriev, I.S. (2015). “He’s a Chemist, a Botanist, a Mechanic, and a Sailor” (About “The Suitcase Maker” by O.V. Mikhailov, or once more about Dmitry Ivanovich Mendeleev). *Vestnik Rossiyskoi Akademii nauk = Herald of the Russian Academy of Sciences*. Vol. 85, no. 4, pp. 338–343. DOI: 10.7868/S0869587315040039 (In Russ.)
2. Shcherbakov, R.N. (2014). G.S. Landsberg: in the Future, the Student Must Complete His Education, but Not Relearn. *Pedagogika = Pedagogy*. No. 5, pp. 95–102. (In Russ., abstract in Eng.)

3. Dmitriev, I.S. (1986). *Electron glazami khimika* [Electron as Seen by a Chemist]. Leningrad: Khimiya Publ., 228 p. (In Russ.)
4. Mikhailov, O.V. (2016). Alternative Versions of Periodic System of Chemical Elements in the Educational Process. *Vysshee obrazovanie v Rossii = Higher Education in Russia*. No. 5, pp. 156-160. (In Russ., abstract in Eng.)
5. Klechkovskiy, V.M. (1968). *Raspredelenie atomnykh electronov i pravilo posledovatel'nogo zapolneniya (n+1)-grupp* [The Distribution of Atomic Electrons and the Rule of Sequential Filling of (n+1)-Groups]. Moscow: Atomizdat Publ., 432 p. (In Russ.)
6. Wong, D.P. (1979). Theoretical Justification of Madelung's Rule. *Journal of Chemical Education*. Vol. 56, no. 11, pp. 714-717.
7. Engels, F. (1961). *Dialektika Prirody* [The Dialectic of Nature]. In: Marx K., Engels F. Works: In 50 vols. Moscow: Politizdat Publ., 1955–1986. Vol. 20, pp. 343-628. (In Russ.)

The paper was submitted 13.06.19

Accepted for publication 10.10.19

