

<https://doi.org/10.56117/ReSBEnQ.2020.v1.e012001>

Orbital Atômico: conceitos, ontologia e ensino

Atomic Orbital: concepts, ontology and teaching

Orbital Atómico: conceptos, ontología y enseñanza

Márcio Matos Lima (marciolimatos@yahoo.com.br)

Colégio Estadual Frederico Costa, SEC-Bahia

<https://orcid.org/0000-0002-0036-7991>

José Luis de Paula Barros Silva (jose Luis@ufba.br)

Universidade Federal da Bahia

<https://orcid.org/0000-0003-0721-6341>

Resumo

Os conceitos de orbital atômico são fundamentais para a compreensão e a explicação de grande parte da Química, posto que fornecem as bases para a explicação da estrutura molecular. No entanto, sugere-se que a formação dos químicos não contribui significativamente para a aprendizagem de tais conceitos e alega-se que a concepção química de orbital está impregnada de um realismo acrítico. O propósito desse trabalho é argumentar em favor de um ensino superior de Química que considere dois conceitos de orbital atômico no âmbito de uma concepção alargada de realidade. Para tanto, examinaremos a elaboração dos conceitos de orbital como: (a) função de onda monoelétrica obtida como solução da equação de Schrödinger para um átomo e (b) região do espaço na qual a probabilidade de encontrar o elétron é alta, por meio da análise da literatura química pertinente, expondo os problemas e raciocínios que levaram à elaboração de cada conceito. Também discutiremos a controvérsia acerca da realidade dos orbitais, nos posicionando em favor de um realismo pluralista admite a coexistência de várias realidades independentes condizentes com diversos pontos de vista teóricos. Concluímos pela necessidade do ensino superior de Química tratar os orbitais tanto como funções de onda, quanto como regiões do espaço, cuja existência pode ser concebida de diversos modos, de acordo com o ponto de vista adotado.

Palavras-chave: Conceitos de Orbital Atômico; Ontologia de Orbital Atômico; Ensino de Química.

Abstract

The concepts of atomic orbital are fundamental for the understanding and explanation of a large part of Chemistry, since they provide the basis for the explanation of the molecular structure. However, it is suggested that the education of chemists does not contribute significantly to the learning of such concepts and it is claimed that the chemical conception of orbital is impregnated with an uncritical realism. The purpose of this work is to argue in favor of a higher education in Chemistry, which considers two concepts of atomic orbital within the scope of a broader conception of reality. For that, we will examine the elaboration of orbital concepts such as: (a) mono-electronic wave function obtained as a solution of the Schrödinger equation for an atom and (b) region of space in which the probability of finding the electron is high, by means of analysis of the relevant chemical literature, exposing the problems and reasoning that led to the elaboration of each concept. We will also discuss the controversy about the reality of the orbitals, positioning ourselves in favor of a pluralist realism which admits the coexistence of several independent realities consistent with different theoretical points of view. We conclude that Chemistry higher education needs to treat orbitals both as wave functions and as regions of space, whose existence can be conceived in different ways, according to the point of view adopted.

Keywords: concepts of atomic orbital; ontology of atomic orbital; Chemistry teaching.

Resumen

Los conceptos de orbital atómico son fundamentales para la comprensión y explicación de gran parte de la Química, ya que proporcionan la base para la explicación de la estructura molecular. Sin embargo, se sugiere que la formación de químicos no contribuye significativamente al aprendizaje de tales conceptos y se afirma que la concepción química de orbital está impregnada de un realismo acrítico. El propósito de este trabajo es argumentar a favor de una educación superior en Química que considere dos conceptos de orbital atómico en el ámbito de una concepción más amplia de la realidad. Para ello, examinaremos la elaboración de conceptos orbitales como: (a) función de onda mono-electrónica obtenida como solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo y (b) región del espacio en la que la probabilidad de encontrar el electrón es alta, mediante el análisis de la literatura química relevante, exponiendo los problemas y razonamientos que llevaron a la elaboración de cada concepto. También discutiremos la polémica sobre la realidad de los orbitales, posicionándonos a favor de un realismo pluralista que admite la coexistencia de varias realidades independientes consistentes con diferentes puntos de vista teóricos. Concluimos que la educación superior en Química necesita tratar a los orbitales como funciones de onda y como regiones del espacio, cuya existencia se puede concebir de diferentes formas, según el punto de vista adoptado.

Palabras clave: conceptos de orbital atómico; ontología de orbital atómico; enseñanza de la Química.

Introdução

Os conceitos de orbital atômico estão relacionados à elaboração teórica das estruturas de átomos, moléculas e cristais, de modo que, são fundamentais para a compreensão e a explicação de grande parte da Química. Entretanto, a literatura mostra que estudantes de Química ao redor do mundo (Bianco & Meloni, 2019; Cataldo, Griffith & Fogarty, 2018; Eagle, Seaney & Grubb, 2017; Ligouri, 2014; Saputra *et al.*, 2015) assim como licenciandos em formação inicial (Türk & Tüzün, 2018) encontram dificuldades na apropriação dos conceitos ligados à Teoria Quântica e, de modo específico, dos conceitos de orbital.

São várias indicações de equívocos e falhas conceituais, tanto nos discursos dos estudantes quanto em materiais didáticos. Por exemplo: desconhecimento do conceito de orbital atômico como função de onda e de que a função de onda orbital é, em geral, complexa; entendimento de que as imagens atribuídas aos orbitais representam suas formas e que indicam limites para o movimento dos elétrons; entre outros (Papaphotis & Tsarpalis, 2008; Tsarpalis & Papaphotis, 2002).

Consideramos de especial relevância a constatação de que estudantes de graduação em Química não desenvolvem a percepção de que há (ao menos) dois conceitos de orbital atômico (Lima & Silva, 2019; Tsarpalis & Papaphotis, 2002): (a) como função de onda monoelétrica em um átomo, e (b) como região do espaço onde há alta probabilidade de encontrar o elétron em torno do núcleo atômico. Ademais, alega-se que o conceito de orbital como região do espaço está impregnado de um modo de pensar realista acrítico (Barradas-Solas & Sánchez Gómez, 2014; Scerri, 2000a).

Esses dois pontos encontram-se associados à formação recebida pelos estudantes de Química a qual, em nosso entender, implica em menor compreensão dos fenômenos químicos e, no caso particular, do futuro professor de Química, em uma atividade didática de qualidade discutível.

O propósito deste ensaio é argumentar em favor de um ensino superior de Química, incluindo-se a formação de professores, que considere a existência de dois conceitos de orbital atômico no âmbito de uma concepção alargada de realidade. Para tanto, examinaremos a elaboração dos conceitos de orbital por meio da análise da literatura de Química e discutiremos a controvérsia acerca da realidade dos orbitais.

Dois Conceitos de Orbital Atômico

Antecedentes

Conceitos têm origem nas buscas das soluções de problemas (Vigotski, 2009) e, conforme argumentaremos a seguir, os conceitos de orbital atômico (a) como função de onda monoelétrica em um átomo, próprio da Teoria Quântica; e (b) como região do espaço onde há alta probabilidade de encontrar o elétron em torno do núcleo atômico, próprio da Química, visaram resolver problemas distintos.

O termo *orbital*, relacionado aos elétrons dos átomos, surgiu como adjetivo nas primeiras décadas do século XX, posto que, os modelos atômicos de então consideravam os estados dos elétrons nos átomos como correspondentes a órbitas circulares e/ou elípticas em torno do núcleo atômico (Lopes, 2009; Sommerfeld, 1923). Assim, a literatura do período traz expressões como: *movimento orbital*, *plano orbital*, *momento orbital* (Mulliken, 1931; Pauling & Goudsmit, 1930; Slater, 1926; Sommerfeld, 1923).

Em 1926, Erwin Schrödinger (1928) publicou a série de artigos intitulados *Quantização como um problema de valores próprios*, com os quais estabeleceu a equação de onda que hoje leva seu nome. Em relação ao modelo atômico, a mudança foi extraordinária: a nova abordagem fazia corresponder a cada estado do elétron no átomo de hidrogênio uma função de onda, posteriormente compreendida como um vetor. Tal correspondência se estendeu a todos os sistemas quânticos, sendo adotado como um dos axiomas da Teoria Quântica: “A todo sistema corresponde um espaço de Hilbert H cujos vetores (vetores de estado, funções de onda) descrevem completamente os estados do sistema” (Jammer, 1974, p. 5).

As soluções da equação de Schrödinger para os estados eletrônicos estacionários no átomo de hidrogênio (Peixoto, 1978) são funções de onda das coordenadas do elétron no espaço em torno do núcleo atômico, fatoráveis em três funções de uma variável:

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r).\Theta(\theta).\Phi(\phi).$$

A função de onda também costuma ser apresentada e discutida na forma do produto de uma parte radial e uma parte angular:

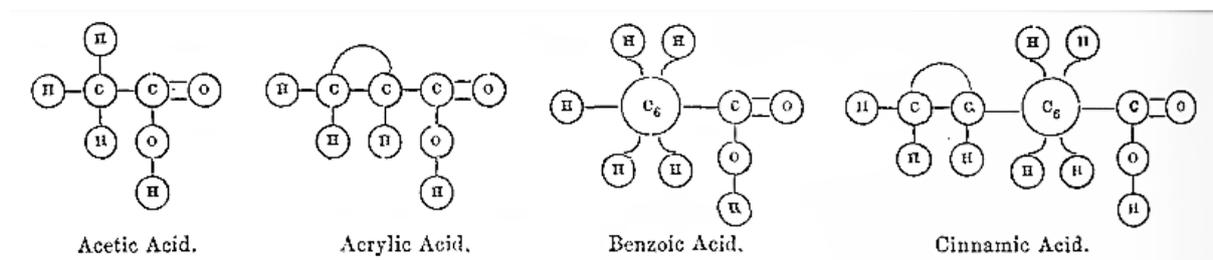
$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r).Y(\theta,\phi).$$

Para átomos com mais de um elétron, a equação de Schrödinger não é passível de resolução analítica e suas soluções são aproximações (McQuarrie, 2008).

Nos anos anteriores ao trabalho de Schrödinger, vários estudos — interpretação do efeito fotoelétrico, explicação dos espectros atômicos pelo modelo atômico planetário, efeito Compton, interpretação ondulatória do comportamento da matéria, experimentos de colisões de elétrons — indicavam que conforme o caso, tanto matéria quanto radiação aparentavam comportar-se ora como ondas, ora como corpúsculos. Porém, Born (1937) entendia que ondas e corpúsculos eram modos para explicar os fenômenos detectados e que não havia meios de estabelecer a veracidade a respeito da natureza corpuscular ou ondulatória de um ente quântico porque, de acordo com as relações de indeterminação (Heisenberg, 1949), não havia como caracterizar o estado do ente de modo completo. Além disso, muitas das soluções da equação de Schrödinger são funções complexas e, segundo Born, “grandezas suscetíveis de interpretação física devem ser reais” (p. 130). Por isso, apenas o quadrado da função de onda, que é uma função real, seria passível de interpretação física.

Estabelecendo uma analogia entre os movimentos de quanta de radiação e elétrons, Born (1926) propôs que a função de onda de um sistema de elétrons indicasse a probabilidade do sistema seguir algum caminho. De modo mais específico, considerando um elétron em um estado de movimento correspondente à função Ψ_n , “então, $|\Psi_n|^2 dv$ é a probabilidade de que o elétron seja precisamente encontrado no elemento de volume dv ” (Born, 1937, p. 130).

Figura 1 - “Formulas gráficas” de alguns ácidos (Brown, 1866, p. 332).

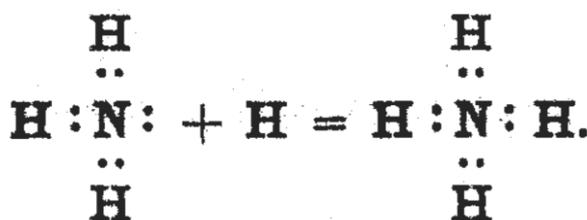


Paralelamente, se estudavam as ligações químicas nos materiais. A noção de estrutura molecular havia sido estabelecida desde o século XIX, anteriormente à concepção da divisibilidade dos átomos e alcançado imensa importância para a Química

(Benfey, 1964). Concebida geometricamente, como disposição espacial relativa de átomos ligados numa molécula, cada estrutura indicava como as ligações se encontravam espacialmente direcionadas pelas posições dos dois átomos que as formavam, conforme mostram as fórmulas da Figura 1.

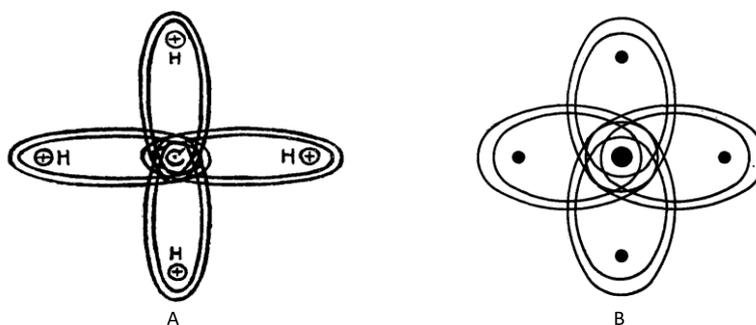
Desde quando os primeiros modelos de átomos estruturados foram elaborados (Lopes, 2009), a distribuição dos elétrons no espaço atômico foi objeto de conjectura. Ao propor o modelo do átomo cúbico e da ligação química como o emparelhamento de dois elétrons, Lewis (1916) distribuiu os pares eletrônicos da camada externa do átomo no espaço em torno do seu âmago [kernel], de modo a correlacionar as posições das ligações com a estrutura molecular atribuída a cada composto. Cada par eletrônico correspondia uma ligação (representada por traço na Figura 1).

Figura 2 - Representação estrutural da reação $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ (Lewis, 1916, p. 778).



O modelo atômico de Bohr também possibilitava a representação espacial das ligações por meio das órbitas dos elétrons compartilhados situadas em torno de dois núcleos atômicos (Fowler, 1923; Knorr, 1923; Pauling, 1926), conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Representação de ligações químicas em: (A) molécula do metano (Knorr, 1923, p. 114); (B) íon amônio (Pauling, 1926, 1134).



Os conceitos de orbital vão nascer inseridos nesse contexto.

Orbital como Função de Onda

O conceito para orbital atômico atualmente recomendado pela IUPAC¹ é “função de onda monoelétrica obtida como solução da equação de Schrödinger para um átomo” (Atomic orbital, 2019) e sua origem remonta a cerca de 90 atrás, quando Robert Mulliken (1932) transformou o adjetivo *orbital* em substantivo, ao estabelecer que: “[d]aqui por diante, as funções de onda orbitais para um elétron serão referidas, abreviadamente, como *orbitais*” (p. 50, grifo do autor). Como se vê, o problema que deu origem ao conceito de orbital consistiu na longa expressão linguística empregada para os representantes dos estados eletrônicos em átomos e moléculas; a solução encontrada por Mulliken foi abreviar a terminologia. Como todo substantivo comum expressa um conceito, assim foi criado o conceito de orbital, em geral.

Simultaneamente, foram criados os conceitos de *orbital atômico* e *orbital molecular* para se referir a estados eletrônicos em átomos e moléculas, respectivamente:

Por orbital atômico entende-se um orbital correspondente ao movimento de um elétron no campo de um único núcleo mais outros elétrons, enquanto um orbital molecular corresponde ao movimento de um elétron no campo de dois ou mais núcleos mais outros elétrons (Mulliken, 1932, p. 50).

Estudiosos de átomos e moléculas prontamente adotaram os novos conceitos (Pauling & Huggins, 1934; Slater, 1932; Van Vleck, 1933; Wheland, 1934).

Entretanto, no mesmo artigo em que definiu orbital como função de onda monoelétrica, Mulliken (1932) considerou que orbitais degenerados poderiam ser ocupados por até dois elétrons, tendo cada elétron spin diferente. Note-se que tal concepção, também adotada por outros (Pauling & Huggins, 1934; Van Vleck, 1933), ampliava o conceito de modo que cada orbital incluía os dois spin-orbitais que poderia originar².

Esta conceituação do orbital está vinculada à Mecânica Quântica na sua formulação ondulatória, mas também considera a divisão do átomo em núcleo e eletrosfera, própria dos modelos atômicos planetários.

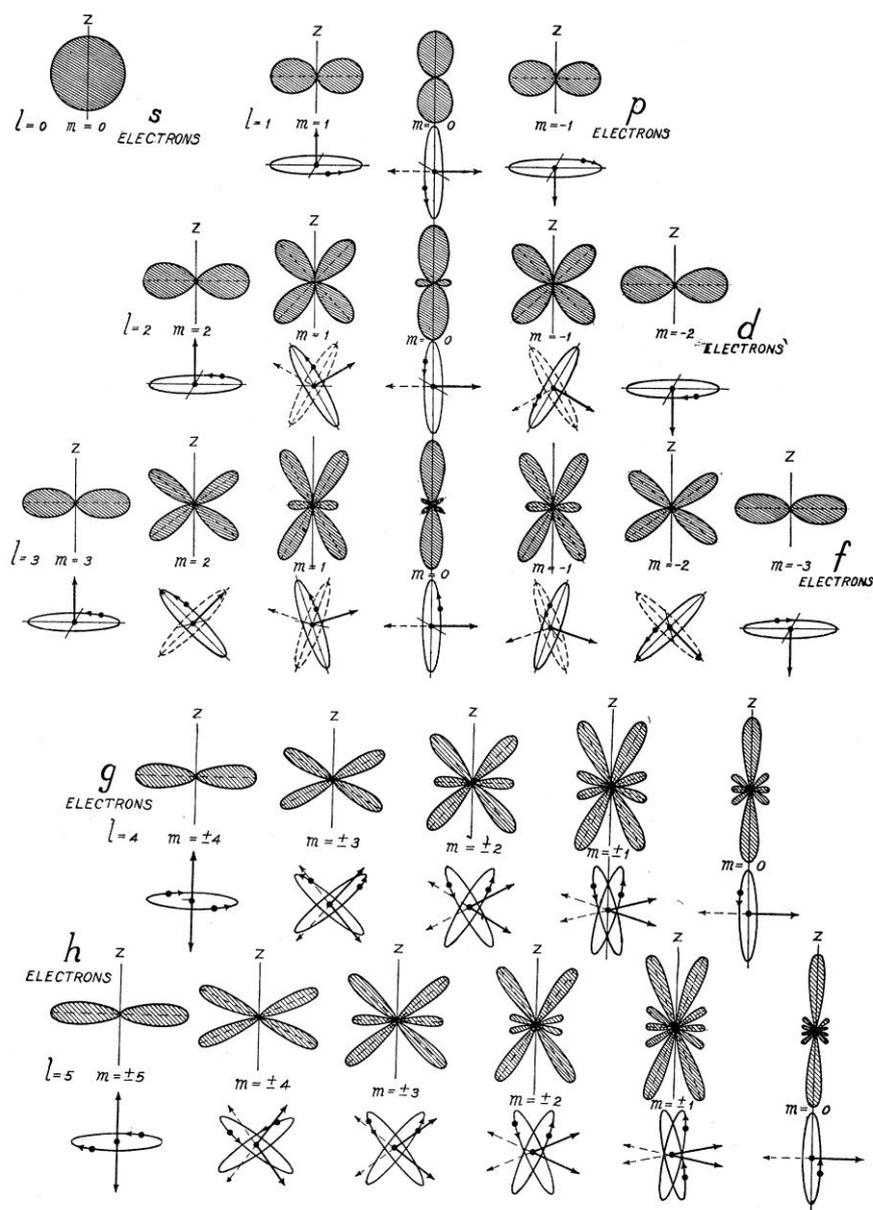
¹ IUPAC: sigla de International Union of Pure and Applied Chemistry.

² Um spin-orbital consiste no produto de duas funções: um orbital (função de onda espacial monoelétrica) e uma função de spin (Slater, 1952). Como só existem duas funções de spin eletrônico, cada orbital pode dar origem a dois spin-orbitais, daí a concepção de que cada orbital pode ser ocupado por dois elétrons.

Orbital como Região do Espaço

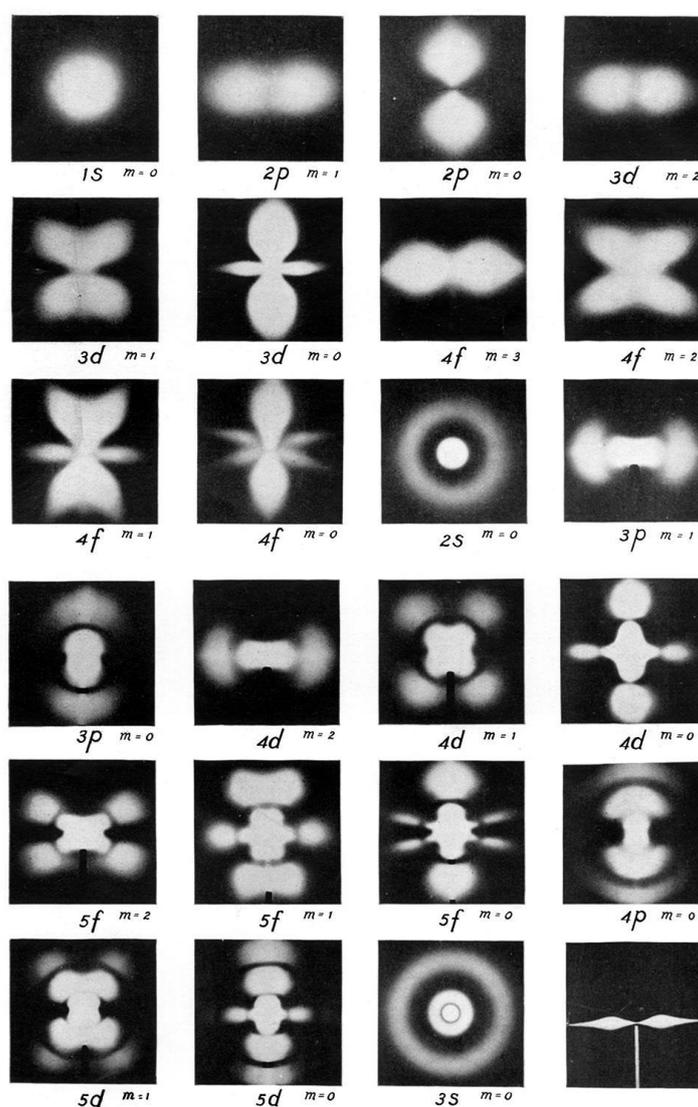
O conceito de orbital como região do espaço se baseia na interpretação da função de onda como densidade de probabilidade da ocorrência de um evento e contribuiu para solucionar o problema da explicação da ligação covalente espacialmente direcionada em moléculas (Pauling, 1931; Slater, 1931), conforme elaborada pela bem-sucedida teoria estrutural das moléculas do século XIX (Benfey, 1964). Assim, embora vinculado ao formalismo da Mecânica Quântica, é um conceito profundamente enraizado na Química.

Figura 4 - "Fig. 3. O fator de densidade de probabilidade $(\Theta_{\ell,m})^2$ traçado em coordenada angular $[\theta]$ para elétrons s, p, d, f, g e h" (White, 1931, p. 1419).



A interpretação probabilística da função de onda possibilitou comparações entre representações gráficas dos estados eletrônicos de átomos monoelétrônicos pelo modelo de órbitas e pelo modelo das funções de onda, denominadas por White (1931) como “representações pictóricas da nuvem eletrônica para átomos hidrogenóides” (p. 1416). A Figura 4 compara órbitas espacialmente quantizadas (Sommerfeld, 1923) e gráficos do fator angular da função de onda³ ($\Theta_{\ell,m}$)².

Figura 5 - “Fig. 6. Fotografias da nuvem eletrônica para vários estados de átomos hidrogenóides” (White, 1931, p. 1423). A foto à direita da linha mais baixa é das paletas imobilizadas do dispositivo utilizado para a confecção das fotos.



³ White (1931) apresenta e comenta representações pictóricas, tanto da parte angular quanto da parte radial do quadrado da função de onda. Limitamos a apresentação à parte angular por ser a que mais interessa à discussão em foco neste ensaio.

Em um “esforço para apresentar os fatores de densidade de probabilidade $\Phi_m\Phi_m^*$, $[\Theta_{\ell,m}]^2$, e $[R_{n,\ell}]^2$ em uma única imagem [picture] para $\Psi\Psi^*$, se é que podemos denominá-la de imagem [picture]” (White, 1931, p. 1422), foram produzidas fotos de um modelo tridimensional construído com um dispositivo mecânico, a partir de funções de densidade de probabilidade (Figura 5).

Estas fotos também foram reproduzidas, total ou parcialmente, por Ruark e Urey (1930), Slater (1931), White (1934) e Born (1933). Entre as expressões empregadas por esses autores para referi-las, encontramos: “densidade de carga” e “distribuição de carga” (Slater, 1931, p. 482); “nuvem eletrônica” (White, 1931, p. 1425; White, 1934, p. 71); “distribuição de densidade de elétrons no átomo ou nuvem eletrônica ao redor do núcleo” e “distribuição de carga” (Born, 1933, p. 102). Pauling (1928) entendeu o produto $\Psi\Psi^*$ como a “probabilidade de que o elétron ocupe uma certa posição relativa ao núcleo”, de modo que, representaria uma “densidade eletrônica” (p. 182).

Anteriormente, Schrödinger (1926, p. 1066) havia considerado que, em átomos hidrogenóides, a “carga do elétron não está concentrada em um ponto, mas está espalhada por todo o espaço, proporcional à grandeza $\Psi\Psi^*$ ”. Supomos, com Partington (1957, p. 435), que dessa interpretação tenha sugerido a ideia de “nuvem” eletrônica.

O emprego de representações gráficas na explicação da ligação covalente não se fez tardar. O modelo dessa ligação pressupunha o pareamento de dois elétrons com spins opostos, cada um procedente de um átomo (Pauling, 1931; Slater, 1931). Sua explicação pelo novo modelo atômico considerava que as funções de onda correspondentes aos elétrons de ligação deveriam se “sobrepor [overlap] tanto quanto possível” e que “a carga [dos elétrons] se concentrava no local onde as funções estavam se sobrepondo” (Slater, 1931, p. 481). Em outras palavras, as funções de onda dos elétrons de ligação “mostravam a máxima sobreposição na região entre os dois núcleos” (Pauling, 1931, p. 1370).

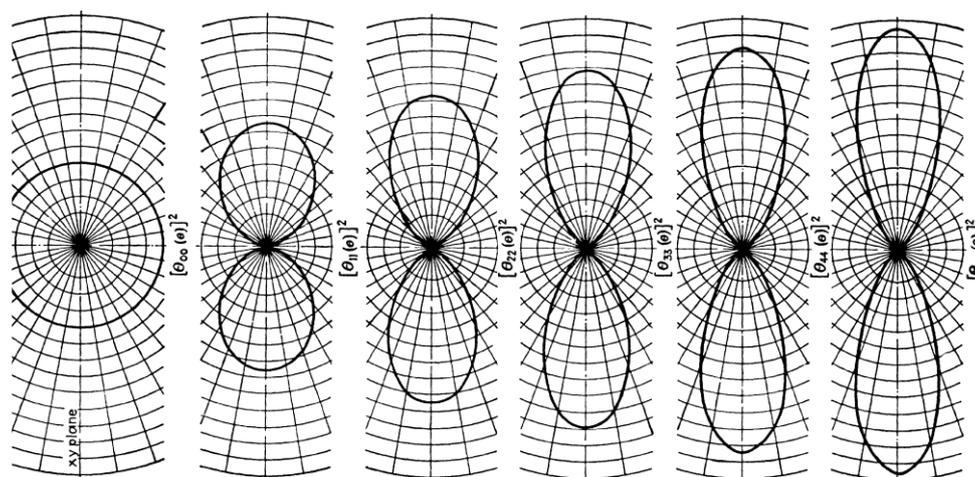
Para ilustrar a direcionalidade da ligação, Slater (1931) recorreu a três fotografias representativas de densidades de carga ($\Psi\Psi^*e$) (onde o símbolo e representa a carga do elétron) relativas aos estados $2s$, $2p_0$ e $2p_+$ do elétron em um átomo (ver Figura 5). A distribuição de p_0 se concentra na direção do eixo z e a de p_+ (ou p_-), no plano $x-y$. Pauling (1931) recorreu a gráficos das funções de onda $2s$, $2p_+$ e combinações lineares de funções $2s$ e $2p$.

Embora White (1931; 1934) tivesse assinalado que os gráficos de $(\Theta_{\ell,m})^2$ (Figura 4) não representavam os limites dentro dos quais o elétron se encontrava espacialmente confinado em cada estado, a correspondência estabelecida com as órbitas possibilitava ou, mesmo, sugeria interpretações nesse sentido:

Na antiga teoria quântica essa quantização espacial supostamente determinava o plano da órbita relativamente à direção do eixo z, o plano sendo normal ao eixo z para $m = \pm k$ e inclinado em vários ângulos para outros valores de m. Podemos interpretar a função de distribuição de probabilidade $\Psi\Psi^*$ de maneira similar. [...] Isso [...] é mostrado na Figura 21-4, na qual é representada a função $\{\Theta_{\ell,m}(\theta)\}^2$ para $m = \pm l$ e para $l = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5. Note-se que, à medida que l aumenta, a função de distribuição de probabilidade torna-se mais e mais concentrada sobre o plano⁴ xy. (Pauling, & Bright Wilson, Jr., 1935, p. 147)

A Figura 6, abaixo, reproduz a Figura 21-4 da citação:

Figura 6 - “Fig. 21-4. - Gráficos polares da função $\{\Theta_{\ell,m}(\theta)\}^2$ para $m = \pm \ell$ e para $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5, mostrando a concentração da função sobre o plano xy à medida que ℓ aumenta” (Pauling, & Bright Wilson, Jr., 1935, p. 148).



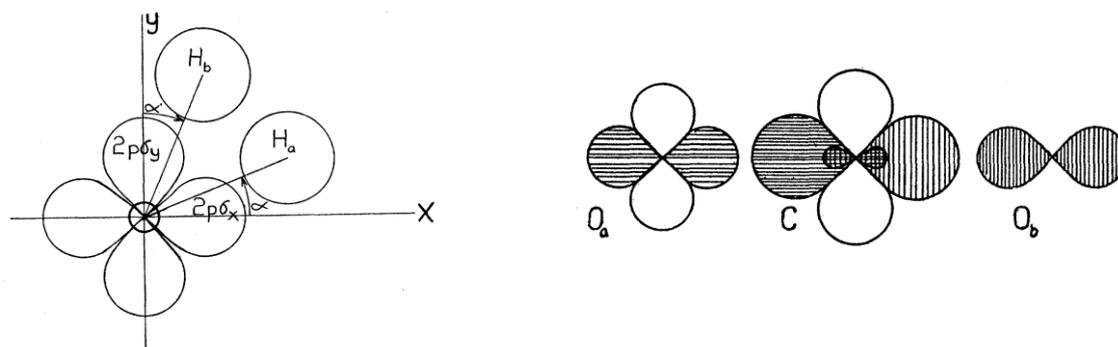
Na mesma obra (Pauling & Bright Wilson, Jr., 1935) também foram apresentados gráficos polares de $\{\Theta_{\ell,m}(\theta)\}^2$ para $\ell = 3$ e os correspondentes valores de m, chamando a atenção para o fato de que “a função tende a ser concentrada em direções correspondentes ao plano de orientação da órbita de Bohr” (p. 149), conforme se pode verificar nos gráficos relativos aos elétrons f da Figura 4 acima.

⁴ O plano xy está representado pela linha reta vertical no centro de cada gráfico: notar primeiro gráfico à esquerda.

Ao definir orbital como função de onda monoelétrica, Mulliken (1932) passou a utilizar a noção de ligação química como resultante da sobreposição de orbitais atômicos, no que foi seguido por Pauling (1945), no seu célebre livro *The Nature of the Chemical Bond*, que influenciou químicos em todo o mundo: entre 1945 e 1985 recebeu mais de 20 mil citações (Garfield, 1989).

Logo as sobreposições de orbitais atômicos em ligações químicas foram pictoricamente representadas por meio de gráficos de parte angular das funções, $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ (Figura 7):

Figura 7 - Reprodução de representações das ligações em moléculas de H_2O e CO_2 (Van Vleck & Sherman, 1935, p. 200 e 205, respectivamente).



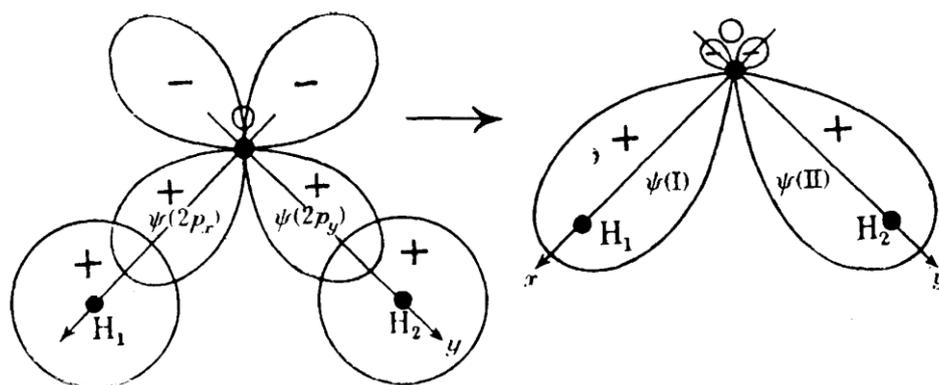
Tais entendimentos davam margem à interpretação do orbital como uma porção delimitada e localizada do espaço onde elétrons são encontrados no átomo. Nesse sentido, a longa citação de Coulson (1947) é esclarecedora:

Cada elétron [no átomo] era atribuído a uma órbita específica definida. Na antiga teoria quântica de Bohr, essa órbita era tão precisa e clara quanto a órbita de um planeta em torno do sol; mas, na teoria mais recente da mecânica ondulatória, onde essas medições precisas de posição não são possíveis e uma descrição estatística deve ser usada, a órbita é descrita por uma função de onda Ψ . Nem todas as funções de onda são possíveis, mas apenas aquelas que são encontradas como soluções da equação de onda de Schrödinger. Como Ψ define a órbita, denominamo-la *orbital atômico* (O. A.). O valor de Ψ para qualquer elétron varia de ponto a ponto, e Ψ^2 em qualquer local mede a probabilidade do elétron ser encontrado naquele local. Assim, se Ψ for grande em qualquer lugar, independentemente de seu sinal, que não tem significado físico, é provável que o elétron seja encontrado nesse lugar. Para muitos propósitos, uma interpretação mais pictórica (embora menos estritamente precisa) da função de onda pode ser dada do seguinte modo: o elétron pode ser considerado espalhado na forma de uma nuvem (nuvem de carga) e a densidade dessa nuvem em qualquer ponto é proporcional a Ψ^2 . Nos locais onde Ψ^2 é maior, a nuvem de carga é mais densa e a maior parte da carga negativa é encontrada. A

objeção a essa interpretação é que um único elétron não pode ser distribuído por regiões do tamanho de um ou dois raios de Bohr. Somente a interpretação estatística ou probabilística é realmente válida, mas a imagem da nuvem de carga é útil. Assim, devemos, frequentemente, ter ocasião para representar orbitais atômicos e moleculares diagramaticamente por superfícies de contorno; essas superfícies são tais que, se elas são desenhadas na escala correta, quase toda a carga eletrônica (por exemplo, 90%) fica dentro do contorno desenhado e, para a maioria dos propósitos, podemos dizer que o elétron está confinado dentro desse limite. (p. 145, grifo do autor)

Coulson (1947, p. 146) deu como exemplos de “tipos de orbitais” s, p e d, os gráficos das funções $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$, assim como gráficos de funções correspondentes às hibridizações “diagonal”, “trigonal” (p. 149) e “tetraédrica” (p. 148). Mais adiante, usou tais representações para mostrar a formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Formação de orbitais moleculares na molécula de H_2O por combinação de orbitais atômicos de O e H (Coulson, 1947, p. 161).



Um terceiro tipo de contribuição à elaboração do conceito de orbital como região do espaço veio da linguagem empregada a seu respeito. No mesmo artigo em que os definiu, Mulliken (1932) caracterizou os orbitais como: sendo ocupados por elétrons; sendo localizados (ou não) entre dois núcleos; possuindo formas e sendo deformáveis; podendo ser combinados, sobrepostos e compartilháveis entre dois átomos; contendo energia e densidade eletrônica. São expressões que remetem a características do espaço — ocupação, localização, delimitação (forma), combinação, compartilhamento, contenção de energia e de carga elétrica — e oriundas do modelo anterior no qual os elétrons eram considerados como se movendo em órbitas em torno do núcleo atômico (Mulliken, 1931). A terminologia empregada pelos estudiosos do modelo atômico, nas citações anteriores, também sugere que as representações gráficas de $\Psi\Psi^*$ eram tratadas

de um modo reificado, como representações de prováveis regiões do espaço onde os elétrons se moviam em torno dos núcleos atômicos.

Os orbitais atômicos chegaram aos livros didáticos do ensino superior e, portanto, ao processo formativo dos novos químicos. Pauling (1947, p. 146; 1957, p. 92) utilizou o termo “orbital” como sinônimo de “órbita” eletrônica, embora tivesse empregado muitas ilustrações sugestivas dos orbitais como regiões do espaço nas discussões sobre a estrutura eletrônica de átomos e as ligações químicas.

Na sexta edição de seu *Text-Book of Inorganic Chemistry*, Partington (1952) empregou gráficos de $[Y_{\ell,m}(\theta,\phi)]^2$ relativos aos estados s e p como representações de “densidades eletrônicas” (p. 436), para ilustrar a formação de ligações espacialmente direcionadas, embora não tenha utilizado o termo orbital.

Ingold (citado por Reed; Tucker, 1956, p. 31; 1969, p. 15) definiu orbitais como “funções de onda monoelétrônicas, tais que descrevem os estados do átomo de hidrogênio” e complementou: “É conveniente pensar dos orbitais, ocupados ou não, como pré-existentes, e como mapeando o espaço em torno do núcleo, tanto quanto se pensava anteriormente das órbitas de Bohr”. Apoiados em Ingold e Coulson, Reed e Tucker (1956, p. 31) concluíram que a “superfície limite” correspondente a 90% do valor de Ψ^2 “pode ser dita como abrangendo uma região no espaço dentro da qual a probabilidade de encontrar o elétron é maior e fora da qual, a probabilidade, embora finita, é muito pequena”. Tal superfície indicaria “a forma da órbita na qual o elétron mais provavelmente se encontra”. Para ilustrar, reproduziram figuras do artigo de Coulson (1947).

Roberts, Stewart e Caserio (1971) simplificaram e sintetizaram tais ideias ao considerar os orbitais como “regiões do espaço ocupadas por elétrons” (p. 7), contudo, “não mais que dois elétrons” (p. 8). Dada a importância de Roberts para a Química Orgânica (Wang, 2016), sua adoção do conceito de orbital como região do espaço foi altamente significativa e, certamente, influenciou na formação de muitos químicos.

Como se pode notar, o processo de elaboração do conceito de orbital atômico como região do espaço foi relativamente demorado e recebeu contribuições diversas, no intuito de explicar a ligação covalente espacialmente direcionada e a estrutura molecular.

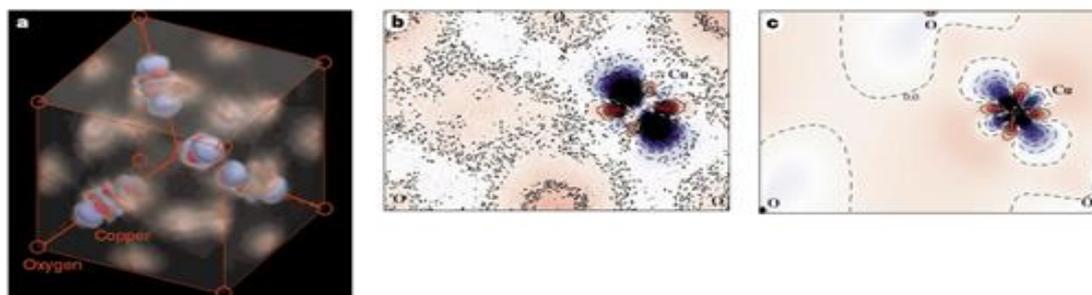
Atualmente, o termo orbital atômico permanece em uso na Química, seja como função de onda (Maier, Ikabata, & Nakai, 2020) ou como região do espaço (Sarkar, Solel, Kozuch, & Abe, 2020), assim como a linguagem sugestiva de região do espaço (Albright; Burdett; Whangbo, 2013).

Polêmica Acerca do Estatuto Ontológico dos Orbitais

O fato de terem sido elaborados dois conceitos tão diferentes para o termo orbital atômico levou a uma polêmica acerca da existência dos orbitais.

No final do século XX, um grupo de pesquisadores do Arizona (Zuo, Kim, O'Keefe, & Spence, 1999), empregou uma combinação de difração de elétrons e difração de raios X para realizar o mapeamento da densidade eletrônica do cristal de Cu_2O e concluiu pela existência de “buracos [holes] de orbitais d em átomos de cobre” (p. 49), correspondentes às regiões de baixa densidade eletrônica no interior dos átomos de cobre pelo fato de que “parte do estado d_{z^2} torna-se não ocupado” (p. 49). As imagens dos buracos são apresentadas na Figura 9.

Figura 9 - Buracos de orbitais d (Zuo et al., 1999, p. 50).



A Figura 9-a (esquerda) mostra os buracos de orbitais d de átomos de cobre em forma tridimensional, na matriz do cristal. As Figuras 9-b e 9-c apresentam projeções dos buracos em um dos planos do cristal de Cu_2O . Os autores chamaram a atenção para o fato de que “a correspondência entre nosso mapa experimental e os clássicos diagramas do orbital d_{z^2} esboçados em livros textos é impressionante” e que não se tratava de uma medida isolada, pois todos os mapas de densidade de carga revelavam distorções “em torno dos átomos de cobre, com a característica forma dos orbitais d” (p. 51). Isso explica porque o artigo foi intitulado “Observação direta de buracos de orbitais d e ligação Cu-Cu

em Cu_2O ” (p. 49). O trabalho foi matéria de capa do número 6748 da *Nature*, que apresentou a Figura 9-a (acima) sob a chamada: “Orbitais observados”.

As descobertas foram imediatamente festejadas como confirmação experimental de previsões teóricas, pelo fato das imagens dos mapas de densidade eletrônica serem similares às ilustrações dos orbitais d presentes em livros textos (Humphreys, 1999; Jacoby, 1999; Leutwyler, 1999; Samuelson, 1999; Stein, Schewe, & Benka, 1999) e o artigo foi incluído entre os cinco trabalhos de Química mais importantes citados pela *Chemical & Engineering News* em 1999 (Zurer, 1999). A imagem da Figura 9-a foi reproduzida várias vezes como comprovação da observação dos orbitais.

Contudo, surgiram reações em contrário. Scerri (2000b) desqualificou a afirmativa de que os orbitais dos livros didáticos teriam sido “diretamente observados” como “patente insensatez” (p. 1) e que estaria havendo confusão entre modelo e realidade. Na sua concepção (Scerri, 2000a; 2001), orbitais não poderiam ser observados por serem meras funções de onda que representam estados estacionários em átomos monoelétrônicos e, em átomos polieletrônicos (como nos casos dos átomos de cobre e do oxigênio, citados no trabalho de Zuo et al. (1999), são apenas aproximações e não possuem referente físico. Então, concluiu:

Do mesmo modo que o sistema de coordenadas x , y e z usado para descrever qualquer experimento particular em física clássica é inobservável, os orbitais atômicos são também igual e completamente inobserváveis, igualmente por princípio. O que pode ser observado, e de fato frequentemente é observado em experimentos é a densidade eletrônica (Scerri, 2001, p. S80).

Scerri (2001) admitia que, embora não se pudesse observar orbitais, “podemos observar o quadrado de um orbital atômico”, ou seja: “a função de onda de qualquer sistema é inobservável, enquanto o quadrado da função de onda é observável” (p. S87). Ainda, segundo Scerri (2001), as imagens atribuídas aos orbitais representariam densidades eletrônicas e sua semelhança com os gráficos dos orbitais seriam simples coincidência.

Os “orbitais dos químicos” seriam “uma relíquia” (Scerri, 2000c, p. 413) do modelo atômico das órbitas e que, desse modo, era passível de interpretação realista. Entretanto, os químicos se equivocavam ao relacionar o conceito de orbital que empregavam à Mecânica Quântica moderna, campo no qual orbitais não tinham existência.

Wang e Schwartz (2000) também discordaram que a figura obtida no trabalho de Zuo et al. (1999) fosse a imagem de um buraco de orbital d: ao invés, seria o resultado do modelo físico-matemático específico adotado pelos investigadores, e não, “um orbital ao natural” (p. 1759). As premissas de seu argumento são os entendimentos de que: (a) orbitais são funções de onda monoelétrônicas e (b) a função de onda e a densidade eletrônica de um sistema de N elétrons, como os átomos de cobre, podem ser expressas por uma soma de orbitais, de modo que, “os orbitais são peças arbitrárias da densidade total”. Consequentemente, é “claro que nenhuma diferença experimental de densidade [...] vai se assemelhar aqueles orbitais dos livros textos” (p. 1760).

Anos antes, Ogilvie (1990) havia se posicionado contra a existência dos orbitais atômicos e moleculares. Seu principal argumento pode ser resumido do seguinte modo: partindo do fato de que existem (pelo menos) dois métodos equivalentes da Mecânica Quântica — Mecânica Matricial e Mecânica Ondulatória — “qualquer característica particular de qualquer método matemático é um artefato peculiar desse método”, sendo, por isso, “meramente uma descrição limitada” que não corresponde a “uma propriedade física (ou química) universalmente significativa ou válida do sistema molecular” (p. 282). Ora, como os orbitais são artefatos particulares da Mecânica Ondulatória do átomo, então, não têm correspondentes no mundo físico, donde se conclui que “não têm existência física” (p. 285).

Em sua resposta, Spence, O’Keeffe e Zuo (2001) concordaram que funções de onda não são observáveis, mas que a similaridade entre as imagens obtidas e aquelas dos livros textos indicaria a manutenção da validade do modelo orbital monoelétrônico no Cu_2O . Também defenderam que o termo orbital pode ser entendido como “um padrão de densidade eletrônica real ou potencial” (p. 877), o qual seria observável.

Ostrovsky (2005) e Schwartz (2006) defenderam que, a partir da medição experimental da densidade eletrônica, seria possível a reconstrução da função de onda e, portanto, sua “observação semidireta” (Ostrovsky, 2005, p. 116). O mesmo tipo de observação ocorre com outros entes postulados pela química, como as moléculas.

Labarca e Lombardi (2010a; 2010b) retomaram a polêmica baseados em um realismo pluralista, o qual pressupõe a impossibilidade de se conhecer a realidade em si mesma, de modo que o “objeto do conhecimento está sempre constituído como uma

síntese entre a realidade independente e as contribuições do esquema conceitual do sujeito [...] histórico e culturalmente situado” (Labarca & Lombardi, 2010a, p. 312). Sendo assim, cada esquema conceitual possibilita entender o mundo de um modo distinto, o que conduz à conclusão de que os dois conceitos de orbital — função de onda e região do espaço — pertencem a realidades diferentes.

O emprego do conceito de função de onda no estudo dos átomos não impediria a concepção de orbital como região do espaço, já que pertencem a esquemas conceituais distintos — Mecânica Quântica e Química Molecular — cada qual com uma visão diferente acerca dos átomos e das moléculas. Considerando que não há privilégio ou prioridade metafísica de uma teoria sobre a outra, não é possível decidir se uma ontologia descreve mais adequadamente o mundo ou é mais aproximadamente verdadeira que outra (Labarca & Lombardi, 2010a; 2010b).

O realismo pluralista admite a coexistência de várias realidades independentes condizentes com diversos pontos de vista teóricos. Daí, Labarca e Lombardi (2010a) concluírem que, em princípio, não há impedimento à observação dos orbitais. Contudo, os aspectos técnicos que envolvem o processo observacional não são objeto da filosofia, mas dos especialistas nos métodos envolvidos nos experimentos.

No entender de Mulder (2010), a discussão acerca da existência, ou não, dos orbitais seria sem sentido, posto que estes “são estados, não entes” (p. 180). Estados dos elétrons, são condições circunstanciais, não existem independentemente. Analogamente, não é o caso de discutir se existe uma propriedade de um corpo clássico, como o movimento: este é uma condição circunstancial do corpo. Só faz sentido discutir a existência dos entes, sejam elétrons ou corpos.

Posteriormente, Mulder (2011) aceitou que o termo orbital tivesse um segundo conceito, como região onde “o elétron provavelmente será encontrado na medição” (p. 31), correspondente ao gráfico da função densidade de probabilidade do elétron, $\Psi\Psi^*$. Foi nesse sentido que Mulder compreendeu as posições dos pesquisadores do Arizona (Zuo et al., 1999; Spence, O’Keeffe, & Zuo, 2001) e de Buenos Aires (Labarca & Lombardi, 2010a; 2010b).

Implicações para o Ensino Superior de Química

Os dados históricos apresentados, assim como as controvérsias a respeito dos orbitais, possuem, ao menos, dois tipos de implicações para o Ensino Superior de Química, em geral, e a formação de professores de Química, em particular, conforme discutido a seguir.

Implicações Didáticas

Em primeiro lugar, consideramos que é preciso explicitar a existência de dois conceitos distintos de orbital atômico — função de onda e região do espaço — uma vez que ambos permanecem atualmente em uso, tanto na pesquisa, quanto no ensino de Química. Professores de Química e químicos, em geral, precisam estar atualizados em relação aos conteúdos da Química, principalmente no caso desses conceitos, tão importantes para a compreensão e explicação dos fenômenos materiais.

Costumeiramente, tanto livros didáticos de Química Geral (Brown et al., 2016; Chang & Goldsby, 2013) quanto obras mais avançadas (Atkins & Paula, 2012) não tratam esse ponto de modo muito claro: definem orbital atômico como função de onda e apresentam gráficos de distribuição probabilística do elétron no espaço, os quais sugerem orbitais como regiões do espaço onde os elétrons são encontrados. Porém os argumentos são incompletos, pois não explicam claramente como tais gráficos são construídos a partir das funções de onda (é importante informar o sistema de coordenadas), nem como se chegou à sua interpretação probabilística (o argumento de Born (1937)).

Parece-nos importante chamar a atenção para o fato de que, na comunicação cotidiana, muitas palavras e expressões possuem mais de um significado. E que, não é estranho às ciências naturais ou humanas o emprego de um mesmo termo com dois ou mais conceitos, em áreas de conhecimento distintas, ou na mesma área, em épocas diferentes. Por exemplo, os conceitos de entropia em Termodinâmica, Mecânica Estatística e Teoria da Informação (Denbigh, 1981; Paviotti, 2019); ou os conceitos de dialética, da antiguidade clássica aos dias atuais (Dialética, 2007). Por isso, não deveria causar estranheza o termo orbital atômico ter dois conceitos.

Os dados históricos apresentados nas seções anteriores sugerem que o ensino desenvolva uma linha argumentativa que parta da definição do orbital de Mulliken, como função de onda monoelétrica em um átomo. Tal conceito possibilita calcular valores de energia (ou de outras propriedades) de elétrons em átomos, assim como em moléculas — nesse caso, por meio de uma combinação linear de orbitais de átomos distintos. Entretanto, as expressões analíticas dos orbitais, ou de suas combinações, não explicavam o direcionamento das ligações químicas covalentes, fato que criou uma incompatibilidade entre os conceitos de orbital (como função de onda) e de estrutura química. O conceito de orbital como região do espaço onde o elétron tem alta probabilidade de ser encontrado veio solucionar tal incompatibilidade.

Os gráficos de $[Y_{\ell,m}(\theta,\phi)]^2$ ou $[O_{\ell,m}(\theta)]^2$ em coordenadas esféricas foram considerados análogos das órbitas de Bohr, no sentido de representações dos locais onde os elétrons são encontrados no átomo. A analogia foi explicitamente proposta por Pauling (1935) e, em nosso entender, sugerida por outros (Born, 1937; Ruark & Urey, 1930; Slater, 1931; White, 1931; 1934). O suporte para essa analogia foi a interpretação do quadrado da função de onda como a densidade de probabilidade de se encontrar o elétron em um elemento de volume. O termo orbital atômico passou a ser vinculado às representações pictóricas empregadas na analogia com as órbitas e, desse modo, suprimiram uma visualização — ainda que parcial — compatível com a estrutura molecular.

Os conceitos de orbital atômico estão inseridos em sistemas conceituais complexos (Lima & Silva, 2016), de modo que, seu ensino e sua aprendizagem requerem o emprego de uma grande quantidade de conhecimentos prévios, tais como: átomo, molécula, modelo atômico de Bohr, estado quântico de um elétron em um átomo, conceitos básicos de Teoria Quântica — quantum de uma grandeza, dualidade onda-partícula, equação de Schrödinger e suas soluções para o átomo de hidrogênio, indeterminação da trajetória de um elétron, interpretação probabilística da função de onda — ligação covalente, estrutura molecular, entre outros. Essas exigências fazem com que o ensino dos conceitos de orbital atômico dependa do desenvolvimento conceitual dos estudantes, assim como de estratégias argumentativas que promovam uma clara articulação dos conhecimentos necessários à sua compreensão.

Implicações Filosóficas

Um segundo tipo de implicação que os conceitos de orbital trazem para o ensino de Química e a formação de professores de Química é a discussão acerca do estatuto ontológico dos orbitais atômicos e, por extensão, das entidades teóricas da Química, em geral. Tanto o ofício de ensinar Química quanto o de fazer Química, requerem uma visão crítica acerca dos seus conteúdos e, por isso, aspectos como: realidade, existência, observação, correspondência entre teoria e realidade, merecem a atenção dos futuros e atuais professores.

Sensu lato, entende-se a realidade como constituída pelas “coisas existentes fora da mente humana ou independentemente dela” (Realidade, 2007, p. 831). Por isso, o realismo admite que o mundo existe independentemente dos sujeitos que o conhecem e que é passível de ser conhecido (Bunge, 2010).

Contudo, de acordo com o realismo pluralista de tradição kantiana (Labarca & Lombardi, 2010a; 2010b; Lombardi, 2013), as coisas reais — aquelas de cuja existência é possível falar — dependem das crenças e dos esquemas conceituais aos quais os seres humanos aderem. Nessa perspectiva, não há uma realidade apenas, mas várias e diversas, tantas quantas sejam os pontos de vista a partir dos quais se possa admirar o mundo. E, posto que crenças e esquemas conceituais são elaborados em dado tempo e por sujeitos imersos em dada cultura, as realidades são, também, histórica e culturalmente dependentes.

Em nosso entender, os dois conceitos de orbital atômico discutidos acima — função de onda e região do espaço — expressam duas realidades distintas e irreduzíveis. Porém, a polêmica relatada mostra que, entre os químicos, há posições reducionistas que consideram a concepção da função de onda como prioritária.

Ogilvie (1990), defendeu que orbitais são construtos matemáticos da mecânica ondulatória, de modo que não têm existência como “coisas” (p. 280). Ora, o termo coisa pode ser entendido em, pelo menos, três sentidos (Heidegger, 1992): (1) de modo mais restrito, coisa significa aquilo que está ao alcance dos sentidos e suas extensões, a exemplo dos cristais de Cu_2O contidos em um frasco ou do próprio frasco; (2) mais amplamente, coisa significa aquilo que pode ser referido, mesmo que não seja passível de experiência sensível por outrem, como: um modo de pensar, um unicórnio; (3) de modo

ainda mais amplo, coisa é “aquilo que é contrário do nada” (p. 17), como as divindades, nas quais se tem fé. Relacionadas a esses pontos de vista, há três realidades ou níveis de realidade: a realidade das coisas sensíveis, a realidade das coisas referíveis e a realidade das coisas sobre as quais se tem convicção.

Uma função de onda, nos casos que estamos discutindo, representa um estado eletrônico. As formas analíticas e gráficas das funções de onda são passíveis de experiência sensível, ou seja, visíveis e, por isso, existem enquanto coisas sensíveis.

Por outro lado, um estado eletrônico consiste em uma condição ou situação do elétron no átomo, a qual inclui suas relações com os demais elementos do átomo. Tal situação não é passível de observação ou mensuração direta. A correspondência entre medidas indiretas — p. ex.: energia eletrônica, momento angular do elétron — e estado é estabelecida por meio da teoria. Por isso, estados eletrônicos não são coisas sensíveis. Porém, como podemos relacionar os estados eletrônicos às explicações de uma série de fenômenos, são coisas referíveis.

A afirmativa de Ogilvie (1990, p. 280) de que “não existem tais coisas como orbitais” só faz sentido quando diz respeito aos estados como coisas sensíveis ou se a função (a representante) for tomada pelo estado (o representado).

É claro que orbital como região do espaço na qual a probabilidade de encontrar o elétron é alta também é coisa referível e, portanto, também não existe enquanto coisa sensível.

Outra objeção à existência dos orbitais é que, por serem considerados como entes matemáticos, não são observáveis (Scerri, 2000a; 2000b). Porém há mais de um entendimento do que seja observar no seio da comunidade científica (Mulder, 2011). Em sentido estrito, próprio da Mecânica Quântica, orbitais são representantes de estados e, nem as funções de onda, nem os estados são diretamente observáveis. Em sentido amplo, uma observação (ou medição) pode ser compreendida como o resultado do tratamento de dados, ou seja, um resultado obtido indiretamente (Ostrovski, 2005; Schwartz, 2006). Portanto, orbitais podem ser observáveis ou não, conforme o conceito de observação adotado.

Outros químicos consideram que orbitais atômicos existem, por terem sido diretamente observados (Zuo et al., 1999; Humphreys, 1999; Jacoby, 1999; Leutwyler,

1999; Stein et al., 1999; Samuelsen, 1999): as imagens obtidas em laboratório (entendidas como expressão da realidade) são tomadas como correspondentes às previsões teóricas (as imagens dos orbitais atômicos mostradas nos livros textos), pelo fato de serem aproximadamente isomorfas; ou, inversamente, as imagens dos orbitais atômicos mostradas nos livros textos são consideradas como verdadeiras previsões teóricas porque foram observadas em laboratório.

Essa posição realista pressupõe que: 1^o) a realidade (dos orbitais) é constituída por aquilo que é observado ou observável; 2^o) a verdade de uma afirmativa teórica (sobre os orbitais) é estabelecida por correspondência com a realidade. Ambos pressupostos são discutíveis.

A exigência de que o conhecimento seja obtido por meios empíricos (medição, observação) não é uma característica necessária do realismo, mas sim uma herança do positivismo que influenciou fortemente as ciências (Arana, 2007). Não apenas os orbitais, mas grande parte dos conceitos da Química se refere a entes teóricos que são considerados muito pequenos para observação a olho nu, a exemplo de átomos, moléculas, elétrons etc. Nesses casos, o conhecimento é obtido por meios indiretos, mediados por teoria(s) que reconstrói(em) os registros empíricos primários. É o caso das imagens dos orbitais atômicos em pauta (mapas de densidade eletrônica) que resultaram de dados produzidos por aparelhos complexos e modificados por um conjunto de técnicas sofisticadas e dependentes de teorias (Zuo et al., 1999).

É controverso que as imagens dos orbitais de livros textos possam ser consideradas como previsões teóricas da realidade atômica, porque, em primeiro lugar, são objetos de uma formulação particular da Mecânica Quântica, a Mecânica Ondulatória (Ogilvie, 1990), a qual não possui prioridade em relação a outro tipo de representação dos estados atômicos.

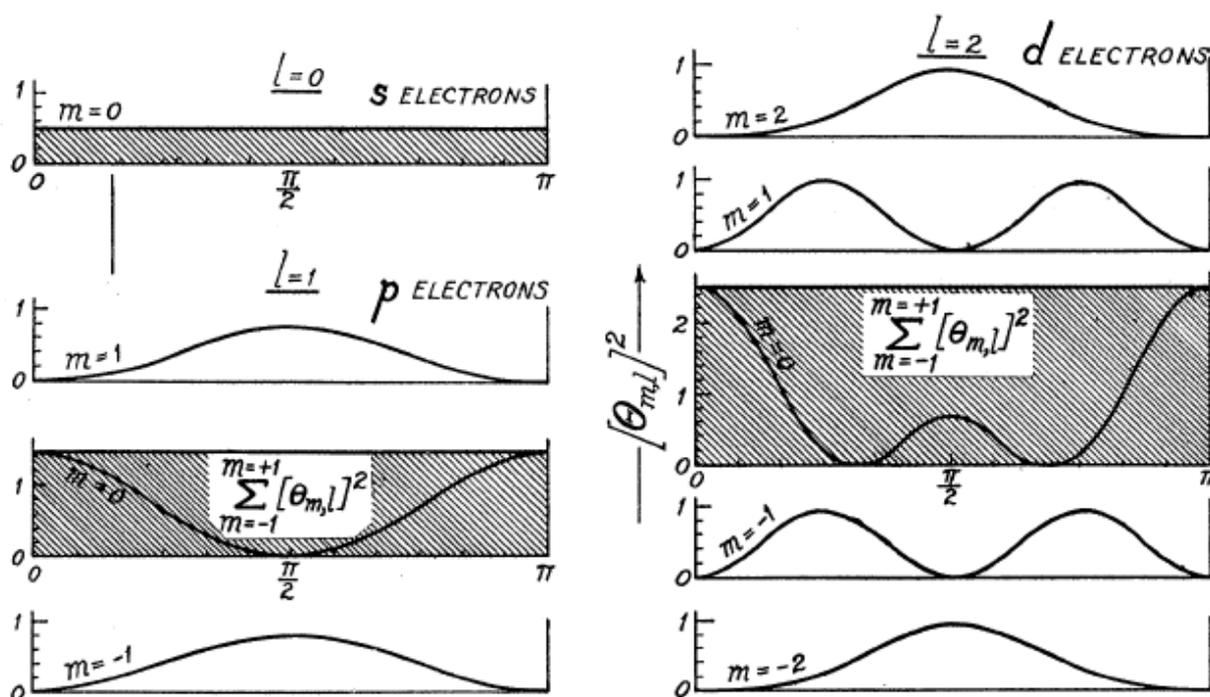
Em segundo lugar, tais imagens são representações parciais das funções de onda, já que são gráficos tridimensionais das suas partes angulares, apenas. Sendo representações parciais, não podem ser imagens dos orbitais como um todo e, muito menos, das densidades eletrônicas correspondentes aos orbitais.

Terceiro, essas supostas imagens dos orbitais são gráficos de $[Y_{\ell,m}(\theta,\phi)]^2$ ou $[\Theta_{\ell,m}(\theta)]^2$ em um sistema específico de coordenadas: o esférico. Porém, os gráficos dessas

funções podem ser traçados em quaisquer outros sistemas de coordenadas, produzindo imagens diferentes. Por exemplo: em coordenadas cartesianas, os gráficos de $[\Theta_{\ell,m}(\theta)]^2$ para os estado s ($\ell = 0$) são planos e, para os demais estados ($\ell > 0$), ondas, conforme mostrado na Figura 10, abaixo.

Uma vez que não dispomos de critérios para decidir qual sistema de coordenadas produz a representação real, todas são igualmente discutíveis como indicações das formas das regiões do espaço onde os elétrons apresentam alta probabilidade de serem encontrados. A escolha dos químicos em trabalhar com gráficos em coordenadas esféricas foi pragmática: tais imagens possibilitavam explicar o direcionamento da ligação covalente e, conseqüentemente, a estrutura molecular. Porém, a utilidade das imagens não pode ser considerada como uma garantia de que os orbitais atômicos tenham essas formas, indubitavelmente.

Figura 10 - "Fig. 2 - O fator de densidade de probabilidade $(\Theta_{\ell,m})^2$ como função de θ para elétrons s, p e d" (White, 1931, p. 1418). Os gráficos de $(Y_{\ell,m})^2$ podem ser obtidos multiplicando-se $(\Theta_{\ell,m})^2$ por $\Phi\Phi^*$, que tem valor constante, em cada estado.



Adicionalmente, é um equívoco supor que o movimento eletrônico no átomo esteja limitado a quaisquer regiões delineadas pelas formas dos gráficos da parte angular da função de onda ou do seu quadrado, porque a parte radial, que varia com a distância entre

elétron e núcleo, se estende até o infinito e não é considerada nos gráficos. Portanto, as imagens dos orbitais apresentadas em livros texto são meras ficções, embora extremamente úteis para determinados fins.

Em vista do exposto, os mapas de densidade de carga não podem ser considerados como prova experimental de comprovação de uma previsão teórica acerca dos orbitais.

De fato, temos indícios de que elétrons são partes dos átomos e das moléculas e que se movimentam em volta dos núcleos atômicos, mas não temos qualquer pista sobre sua distribuição espacial nos átomos. O trabalho de Zuo *et al.* (1999), assim como outros trabalhos (Schwartz, 2006), mostram imagens produzidas a partir de sistemas atômicos, mas não garantem que os modos de distribuição espacial dos elétrons nos átomos sejam aqueles expressos pelos gráficos de $[Y_{\ell,m}(\theta,\phi)]^2$.

Uma vez que orbitais como regiões do espaço não são coisas sensíveis e que suas representações pictóricas não podem ser tomadas como reais nesse sentido, a afirmativa de que orbitais tenham sido diretamente observados só pode pertencer à realidade das coisas sobre as quais se tem convicção.

Este modo de se expressar metafórico (Miller, 2003), mais próximo do concreto, que produz compreensões e explicações qualitativas, faz parte da formação dos químicos, mesmo daqueles que se dedicam à química computacional (Hoffmann, 1998) e constitui parte do seu modo de pensar, dando-lhes identidade (Hoffmann & Lazlo, 1989; Nye, 1993). O melhor exemplo é o discurso de Robert Mulliken (1966) ao proferir sua Conferência Nobel. Mais de 30 anos após seu artigo seminal, reiterou sua conceituação de orbital como “abreviatura para *função de onda monoelétrica orbital* ou, *preferivelmente, para autofunção monoelétrica orbital*” (p. 132, grifo do autor). Contudo, diferentemente do primeiro artigo, o texto trouxe mapas de contorno de orbitais moleculares como ilustrações, entendidos como “retratos de densidade de probabilidade, em vez de imagens diretas dos OM” (p. 136). Inclusive porque, para Mulliken, as “formas verdadeiras” dos orbitais eram funções matemáticas, fossem exatamente conhecidas ou não. Um trecho merece especial atenção pelas referências a aspectos espaciais do orbital:

Um orbital (seja atômico ou molecular) é, estritamente falando, apenas uma função matemática no espaço tridimensional ordinário. Quando um elétron está ocupando um orbital, a forma do orbital nos diz, entre outras coisas, qual fração de tempo o elétron pode gastar em diferentes regiões do espaço em torno do núcleo, ou núcleos. Cada orbital

favorece algumas regiões particulares do espaço e desfavorece outras, ainda que todos os orbitais em um determinado átomo ou molécula se estendam, pelo menos em pequena extensão, ao longo de todas as regiões do átomo ou molécula. Orbitais diferem mais notavelmente das órbitas da teoria Bohr pelo fato de que eles não especificam caminhos detalhados para elétrons. Eles, no entanto, dão alguma informação sobre as velocidades médias, bem como, posições dos elétrons (p. 133, grifo do autor).

É nesse sentido que se pode compreender sua afirmativa de que “um *orbital* significa, aproximadamente, *algo como uma órbita*; ou, mais precisamente, *algo tão próximo de uma órbita como é possível em mecânica quântica*” (Mulliken, 1996, p. 132, grifos do autor).

Conclusão

Em vista do exposto, está claro que não há apenas um conceito de orbital, mas dois — função de onda e região do espaço — e que não temos critérios para decidir acerca da prioridade de um sobre o outro. Logo, torna-se necessário conhecer ambos e aprender a empregá-los durante o processo formativo do professor de Química ou do químico.

O ensino dos conceitos de orbital se baseia em conhecimentos discutidos em vários componentes curriculares, os quais precisam ser mobilizados pelos estudantes com a devida colaboração dos professores. É uma boa oportunidade para os licenciandos desenvolverem a percepção histórica do conhecimento químico e dos processos de elaboração conceitual, do problema de origem ao resultado, passando pelas construções das diversas relações entre os fatos e conceitos que constituem as várias instâncias de argumentação.

Os gráficos de $[Y_{\ell,m}(\theta,\phi)]^2$ em coordenadas esféricas cumprem um papel muito importante nas explicações das ligações covalentes e das estruturas moleculares: a representação visual geométrica (parcial) de átomos e moléculas. Considerando que o espaço atômico é parte do espaço em que as coisas visíveis são encontradas, é possível entender que químicos possam operar com orbitais como se estes tivessem existência sensível, por analogia com objetos visíveis.

Nunca é demais lembrar que toda representação está no lugar daquilo que representa. Por isso, utilizar os gráficos da parte angular dos orbitais no lugar dos orbitais, significa que os químicos *aceitam um conceito de orbital relacionado ao lugar dos*

élétrons no espaço atômico, mas não que tais gráficos sejam suas imagens especulares. Orbitais, enquanto região do espaço, são instrumentos para pensar, fazer e ensinar Química.

Considerar a concepção de existência dos orbitais como região do espaço como fruto de ingenuidade, acriticidade ou desconhecimento resulta da adoção de um ponto de vista reducionista, a partir do qual a epistemologia da Química e a formação dos químicos é compreendida de modo simplista e/ou, sinal de recusa à compreensão da(s) realidade(s) de um modo mais alargado.

De acordo com o ponto de vista adotado, os orbitais podem ser entendidos e explicados como existentes de modo sensível, referível, por convicção ou, ainda, como inexistentes. O que não é possível, é negar o papel que têm desempenhado no desenvolvimento da Química como um todo e, particularmente, na compreensão e explicação da estrutura molecular e das transformações materiais.

Referências

- Abbagnano N. (2007). Realidade. In N. Abbagnano. *Dicionário de Filosofia* (5ª ed., pp. 831-834). Martins Fontes.
- Abbagnano, N. (2007). Dialética. In N. Abbagnano. *Dicionário de Filosofia* (5ª ed., pp. 269-274). Martins Fontes.
- Albright, T. A., Burdett, J. K., & Whangbo, M-H. (2013). *Orbital interactions in Chemistry* (2nd ed.). Wiley.
- Arana, H. G. (2007). *Positivismo: Reabrindo o debate*. Autores Associados.
- Atkins, P. W., & Paula, J. (2012). *Físico-Química* (9ª ed.). LTC.
- Barradas-Solas, F., & Sánchez Gómez, P. J. (2014). Orbitals in chemical education. An analysis through their graphical representations. *Chemical Education Research and Practice*, 15(3), 311-319. <https://doi.org/10.1039/C4RP00023D>
- Benfey, O. T. (1964). *From vital forces to structural formulas*. Houghton Mifflin.
- Bianco, A. A. G., & Meloni, R. A. (2019). O conhecimento escolar: Um estudo do tema diagrama de Linus Pauling em livros didáticos de Química - 1960/1970. *Química Nova na Escola*, 41(2), 148-155. <https://doi.org/10.21577/0104-8899.20160156>
- Born, M. (1926) Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge. *Zeitschrift für Physik*, 37, 863-867 [On the quantum mechanics of collision processes]. http://neo-classical-physics.info/uploads/3/4/3/6/34363841/born_-_qm_for_collisions_ii.pdf

- Born, M. (1933). *Moderne Physik: sieben Vorträge über Materie und Strahlung*. Julius Springer.
- Born, M. (1937). *Atomic Physics* (2nd ed.). Blackie & Son.
- Brown, A. C. (1866). XXV.–On the classification of chemical substances, by means of generic radicals. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 24(2), 331-339. <https://doi.org/10.1017/S008045680001859>.
- Brown, T. L., LeMay Jr., H. E., Bursten, B. E., Murphy, C. J.; Woodward, P. M., & Stoltzfus, M. W. (2016). *Química: A ciência central* (13a ed.). Pearson.
- Bunge, M. (2010). *Caçando a realidade: A luta pelo realismo*. Perspectiva.
- Cataldo, R., Griffith, K. M., & Fogarty, K. H. (2018). Hands-on hybridization: 3D-Printed models of hybrid orbitals. *Journal of Chemical Education*, 95(9), 1601–1606. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00078>
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2013). *Química* (11^a ed.). AMGH.
- Coulson, C. A. (1947). Representation of simple molecules by molecular orbitals. *Quartely Reviews, Chemical Society*, 1(2), 144-178. <https://doi.org/10.1039/QR9470100144>
- Denbigh, K. G. (1981). *The principles of chemical equilibrium: With applications in chemistry and chemical engineering* (4th ed.). Cambridge University Press.
- Eagle, F. W., Seaney, K. D., & Grubb, M. P. (2017). Musical example to visualize abstract quantum mechanical ideas. *Journal of Chemical Education*, 94(12), 1989–1994. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00413>
- Fowler, R. H. (1923). Bohr's Atom in Relation to the Problem of Covalency. *Transactions of the Faraday Society*, 19(11), 459-468. <https://doi.org/10.1039/TF9231900459>
- Garfield, E. (1989, January) In Tribute to Linus Pauling: a citation laureate. *The Scientist*. <https://www.the-scientist.com/commentary/in-tribute-to-linus-pauling-a-citation-laureate-62296>.
- Heidegger, M. (1992). *Que é uma coisa?* Edições 70.
- Heisenberg, W. (1949). *The physical principles of Quantum Theory*. Dover.
- Hoffmann, R. (1998). Qualitative thinking in the age of modern computational chemistry - or what Lionel Salem knows. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 424(1-2), 1-6. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00219-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00219-4)
- Hoffmann, R., & Lazlo, P. (1991). Representation in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 30(1), 1-116. <https://doi.org/10.1002/anie.199100013>
- Humphreys, C. J. (1999). Electrons seen in orbit. *Nature*, 401(6748), 21-22. <https://doi.org/10.1038/43323>
- Ingold, C. K. (1969). *Structure and mechanism in Organic Chemistry* (2nd ed.). Cornell University Press.

- International Union of Pure and Applied Chemistry (2019). Atomic orbital. In IUPAC Gold Book: Compendium of chemical terminology. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00500>.
- Jacoby, M. (1999). Picture-perfect orbitals. *Chemical & Engineering News*, 77(36), 8. <https://doi.org/10.1021/cen-v077n036.p008>
- Jammer, M. (1974). *The Philosophy of Quantum Mechanics: The interpretations of QM in historical perspective*. John Wiley and Sons.
- Knorr, C. A. (1923). Eigenschaften chemischer Verbindungen und die Anordnung der Elektronenbahnen in ihren Molekülen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 129(1), 109-140. <https://doi.org/10.1002/zaac.19231290114>
- Labarca, M., & Lombardi, O. (2010a) Acerca del status ontológico de las entidades químicas: el caso de los orbitales atómicos. *Principia*, 14(3), 309–333. <https://periodicos.ufsc.br/index.php/principia/issue/view/1683>.
- Labarca, M., & Lombardi, O. (2010b) Why orbitals do not exist? *Foundations of Chemistry*, 12(2), 149–157. <https://doi.org/10.1007/s10698-010-9086-5>
- Leutwyler, K. (1999, September). Observing orbitals. *Scientific American*. <https://www.scientificamerican.com/article/observing-orbitals/>.
- Lewis, G. N. (1916). The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 38(4), 762–785. <https://doi.org/10.1021/ja02261a002>
- Ligouri, L. (2014). The chocolate shop and atomic orbitals: A new atomic model created by high school students to teach elementary students. *Journal of Chemical Education*, 91(10), 1742-1744. <https://doi.org/10.1021/ed5000108>
- Lima, M. M., & Silva, J. L. P. B. (2016, Julho 25-29). Um sistema de conceitos para o ensino de orbital atômico [Trabalho apresentado]. Encontro Nacional de Ensino de Química, Florianópolis, SC, Brasil. <http://www.eneq2016.ufsc.br/anais/resumos/R1281-1.pdf>
- Lima, M. M., & Silva, J. L. P. B. (2019). Orbital atômico: modos de conceituar e ensino. *Scientia Naturalis*, 1(3), 10-23. <https://periodicos.ufac.br/index.php/SciNat/index>
- Lombardi, O. (2013). ¿Acerca de qué nos habla la química? Nuevos argumentos en favor de la autonomía ontológica del mundo químico. *Revista Colombiana de Filosofía de la Ciencia*, 13(26), 105-144. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41429979006>.
- Lopes, C. V. M. (2009). *Modelos atômicos no início do século XX: da Física Clássica à introdução da Teoria Quântica* (Tese de Doutorado, PUC-SP, São Paulo, Brasil). <https://tede2.pucsp.br/handle/handle/13442>
- Maier, T. M., Iwabata, Y., & Nakai, H. (2020). Relativistic local hybrid functionals and their impact on 1s core orbital energies. *Journal of Chemical Physics*, 152(21), p. 214103-1-214103-13. <https://doi.org/10.1063/5.0010400>

- McQuarrie, D. A. (2008). *Quantum Chemistry* (2nd ed.). University Science Books.
- Miller, A. I. (2003). Imagery and representation in twentieth-century Physics. In M. J. Nye (Ed.), *The Cambridge History of Science* (vol. 5, pp. 191-218). Cambridge University Press.
- Mulder, P. (2010). On the alleged non-existence of orbitals. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 41(2), 178–182.
<https://doi.org/10.1016/j.shpsb.2010.02.003>
- Mulder, P. (2011). Are Orbitals Observable? *HYLE--International Journal for Philosophy of Chemistry*, 17(1) 24-35. <http://hyle.org/journal/issues/17-1/index.html>
- Mulliken, R. S. (1931). Bonding power of electrons and theory of valence. *Chemical Reviews*, 9(3), 347-388. <https://doi.org/10.1021/cr60034a001>
- Mulliken, R. S. (1932). Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General considerations. *Physical Review*, 41(1), 49-71.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.49>
- Mulliken, R. S. (1966). Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding. [Nobel lecture].
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1966/mulliken/lecture/>
- Nye, M. J. (1993). *From chemical philosophy to theoretical Chemistry: Dynamics of matter and dynamics of disciplines, 1800-1950*. University of California Press.
- Ogilvie, J. F. The nature of the chemical bond - 1990. (1990). There are no such things as orbitals! *Journal of Chemical Education*, 67(4), 280-289.
<https://doi.org/10.1021/ed067p280>
- Ostrovsky, V. N. (2005). Towards a philosophy of approximations in the 'exact' sciences. *HYLE - International Journal for Philosophy of Chemistry*, 11(2), 101-126.
<http://www.hyle.org/journal/issues/11-2/index.html>
- Papaphotis, G., & Tsarpalis, G. (2008). Conceptual versus algorithmic learning in high school chemistry: the case of basic quantum chemical concepts. Part 2. Students' common errors, misconceptions and difficulties in understanding. *Chemistry Education Research and Practice*, 9(4), 332–340.
<https://doi.org/10.1039/b818470b>
- Partington, J. R. (1957). *A text-book of Inorganic Chemistry* (6th ed.). Macmillan.
- Pauling, L. (1926). The dynamic model of the chemical bond and its application to the structure of benzene. *Journal of the American Chemical Society*, 48(5), 1132–1143. <https://doi.org/10.1021/ja01416a003>
- Pauling, L. (1928). The application of the Quantum Mechanics to the structure of the hydrogen molecule and hydrogen molecule-ion and to related problems. *Chemical Reviews*, 5(2), 173-213. <https://doi.org/10.1021/cr60018a003>
- Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the Quantum Mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the

- structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 53(4) 1367-1400. <https://doi.org/10.1021/ja01355a027>
- Pauling, L. (1945). *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals* (2nd ed.) Cornell University Press.
- Pauling, L. (1947). *General Chemistry: An introduction to descriptive Chemistry and modern chemical theory*. W. H. Freeman.
- Pauling, L. (1957). *College Chemistry: An introductory textbook to general Chemistry* (2nd ed.). W. H. Freeman.
- Pauling, L., & Bright Wilson, Jr., E. (1935). *Introduction to Quantum Mechanics with applications to Chemistry*. Dover.
- Pauling, L., & Goudsmit, S. (1930). *The structure of line spectra*. McGraw-Hill.
- Pauling, L., & Huggins, M. L. (1934). Covalent radii of atoms and interatomic distances in crystals containing electron-pair bonds. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 87(1), 205-238. <https://doi.org/10.1524/zkri.1934.87.1.205>
- Paviotti, J. R. (2019). *Considerações sobre o conceito de entropia na Teoria da Informação* (Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, Brasil). http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/333943/1/Paviotti_JoseRenato_M.pdf.
- Peixoto, E. M. A. (1978). Química Quântica. Parte II: o átomo de hidrogênio. *Química Nova*, 1(2), 10-37. <http://quimicanova.s bq.org.br/default.asp?ed=222>.
- Reed, R. I., & Tucker, S. H. (1956). *Organic Chemistry: Electronic theory and reaction mechanism*. Macmillan.
- Roberts, J. D., Stewart, R., & Caserio, M. (1971). *Organic Chemistry: Methane to macromolecules*. W. A. Benjamin.
- Ruark, A. E., & Urey, H. C. (1930). *Atoms, molecules and quanta*. McGraw-Hill.
- Samuelson, A. G. (1999). Visualizing orbitals and bonds. *Current Science*, 77(9), 1131-1132. <https://www.currentscience.ac.in/php/toc.php?vol=077&issue=09>
- Saputra, A., Canaval, L. R., Sunyono, Fadiawati, N., Diawati, C., Setyorini, M., Kadaritna, N., & Kadaryanto, B. (2015). Visualizing three-dimensional hybrid atomic orbitals using Winplot: An application for student self instruction. *Journal of Chemical Education*, 92(9), 1557-1558. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00010>
- Sarkar S. K., Solel, E., Kozuch, S., & Abe, M. (2020). Heavy-atom tunneling processes during denitrogenation of 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene and ring closure of cyclopentane-1,3-diyl diradical. Stereoselectivity in tunneling and matrix effect. *Journal of Organic Chemistry*, 85(14), 8881-8895. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00763>
- Scerri, E. (2000a). Have orbitals really been observed? *Journal of Chemical Education*, 77(11), 1492-1494. <https://doi.org/10.1021/ed077p1492>

- Scerri, E. (2000b). Editorial 4. *Foundations of Chemistry*, 2,(1), 1-4.
<https://doi.org/10.1023/A:1009984100928>
- Scerri, E. (2000c). The failure of reduction and how to resist disunity of the sciences in the context of Chemical Education. *Science & Education*, 9(5), 405-425.
<https://doi.org/10.1023/A:1008719726538>
- Scerri, E. (2001). The recently claimed observation of atomic orbitals and some related philosophical issues. *Philosophy of Science*, 68(S3), S76-S88.
<https://doi.org/10.1086/392899>
- Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6), 1049-1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- Schrödinger, E. (1928). Quantization as a problem of proper values. I. In: E. Schrödinger, *Collected papers on wave mechanics* (pp. 1-12). London, England: Blackie & Son.
- Schwartz, W. H. E. (2006). Measuring orbitals: provocation or reality? *Angewandte Chemie International Edition*, 45(10), 1508-1517.
<https://doi.org/10.1002/anie.200501333>
- Slater, J. C. (1926). A dynamical model for complex atoms. *Physical Review*, 28(2) 291-317. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.291>
- Slater, J. C. (1931). Directed valence in polyatomic molecules. *Physical Review*, 37(5), 481-489. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.481>
- Slater, J. C. (1932). Note on molecular structure. *Physical Review*, 41(2), 255-257.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.255.2>
- Slater, J. C. (1952). A generalized self-consistent field method. *Physical Review*, 91(3) 528-530. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.528>
- Sommerfeld, A. (1923). *Atomic structure and spectral lines*. Methuen.
- Spence, J. C. H., O’Keeffe, M., & Zuo, J. M. (2001) Have orbitals really been observed? *Journal of Chemical Education*, 78(7), 877. <https://doi.org/10.1021/ed078p877.2>
- Stein, B. P., Schewe, P. F., & Benka, S. G. (1999). Visualizing electronic orbitals. *Physics Today*, 52(11), 9. <https://doi.org/10.1063/1.2802830>
- Tsarpalis, G., & Papaphotis, G. (2002). Quantum-chemical concepts: are they suitable for secondary students? *Chemistry Education: Research and Practice in Europe*, 3(2), 129-144. <https://doi.org/10.1039/B2RP90011D>
- Türk, G. E., & Tüzün, U. N. (2018). Pre-service science teachers' images and misconceptions of atomic orbital and self-ionization concepts. *Universal Journal of Educational Research*, 6(3), 386-391.
<https://doi.org/10.13189/ujer.2018.060304>
- Van Vleck, J. H. (1933). On the theory of the structure of CH₄ and related molecules. Part I. *The Journal of Chemical Physics*, 1(3), 177-182.
<https://doi.org/10.1063/1.1749278>

- Van Vleck, J. H., & Sherman, A. (1935). The Quantum Theory of Valence. *Reviews of Modern Physics*, 7(3), 167-228. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.7.167>
- Vigotski, L. S. (2009). A construção do pensamento e da linguagem (2ª ed). WMF Martins Fontes.
- Wang, L. (2016, October). John D. Roberts dies at age 98. *Chemical & Engineering News*. https://cen.acs.org/articles/94/web/2016/10/John-D-Roberts-dies-age.html?utm_source=Facebook&utm_medium=Social&utm_campaign=CEN
- Wang, S.-W., & Schwartz, W. H. E. (2000). On closed-shell interactions, polar covalences, d shell holes, and direct images of orbitals: the case of cuprite. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(10), 1757-1762. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000515\)39:10<1757::AID-ANIE1757>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000515)39:10<1757::AID-ANIE1757>3.0.CO;2-I)
- Wheland, G. W. (1934). The Quantum Mechanics of unsaturated and aromatic molecules: A comparison of two methods of treatment. *The Journal of Chemical Physics*, 2(11), 474-481. <https://doi.org/10.1063/1.1749513>
- White, H. E. (1931). Pictorial representations of the electron cloud for hydrogen-like atoms. *Physical Review*, 37(11), 1416-1424. Doi: 10.1103/PhysRev.37.1416
- White, H. E. (1934). Introduction to atomic spectra. New York, NY: McGraw-Hill.
- Zuo, J. M., Kim, M., O'Keefe, M., & Spence, J. C. H. (1999). Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu₂O. *Nature*, 401(6748), 49-52. <https://doi.org/10.1038/43403>
- Zurer, P. (1999). Chemistry's top five achievements in 1999? *Chemical & Engineering News*, 77(48), 38. <https://doi.org/10.1021/cen-v077n048.p038>

Submetido em: 06/11/2020

Aceito em: 16/12/2020

Publicado em: 31/12/2020