

A Estranha e Contraditória Relação entre os Químicos e a Química Teórica

Barbosa, André G. H.*

Rev. Virtual Quim., 2009, 1 (3), 212-226. Data de publicação na Web: 28 de Junho de 2009

<http://www.uff.br/rvq>

The Odd and Contradictory Relationship Between Chemists and Theoretical Chemistry

Abstract : Through a brief historical analysis we show how the chemistry language had evolved independently of other sciences until the end of the nineteenth century. At that time chemical models were entirely incompatible with those from physics. From the 1910 decade on, after the beginning of the physicists elucidation of some elements of atomic structure, chemists started using ideas from atomic physics in their models for the chemical bonding. But only with the advent of quantum mechanics in the decade of 1920 it became possible, in principle, to base an entire chemical model on the results of electronic structure theoretical considerations. However, the chemist problems were more complicated than what the physicists were able to deal with. For this reason, simplified models were formulated. The chemist choice of which model to use is only guided by availability, easiness to use and lack of need for extensive additional study. The consequence of such procedure is the proliferation of baseless concepts and ideas which eventually become present in many chemistry textbooks. A few examples are discussed where it is demonstrated that the utilization of wave functions that fully reflect the fact that the electrons are indistinguishable, can provide qualitatively correct and useful models. We conclude establishing the real purpose of theoretical chemistry and proposing ways to improve the chemistry teaching.

Keywords: theoretical chemistry; chemical bond; chemistry history

Resumo

Através de uma breve análise histórica procuramos mostrar como a linguagem da química evoluiu independentemente de outras ciências até o final do século XIX. Até esta época os modelos químicos eram inteiramente incompatíveis com a física. A partir da década de 1910, com o começo da elucidação pelos físicos de alguns elementos da estrutura do átomo, os químicos passaram a utilizar elementos de física atômica em seus modelos de ligação química. Mas só com o advento da mecânica quântica na década de 1920 passou a ser possível, em princípio, basear modelos químicos inteiramente em resultados de considerações teóricas de estrutura eletrônica. Entretanto, os problemas de interesse dos químicos eram mais complicados do que os físicos conseguiam tratar. Devido a estas dificuldades, foram formulados modelos simplificados. A escolha destes modelos simplificados pelos químicos foi motivada apenas pelos critérios de disponibilidade, facilidade de uso, e pouca necessidade de estudo adicional. Este procedimento provoca inevitavelmente o surgimento de ideias e conceitos sem fundamento que hoje estão presentes em livros-texto de química em todos os níveis. Alguns exemplos são discutidos onde se demonstra que o uso de funções de onda que tratam corretamente o problema da indistinguibilidade dos elétrons, fornece modelos qualitativamente coerentes e úteis. Concluímos estabelecendo o real propósito da química teórica e propondo formas de melhorar o ensino de química.

palavras-chave: química teórica; ligação química; história da química

*Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n, 24020-141, Niterói, RJ, Brasil.

✉ andre@vm.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20090022](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20090022)

Rev. Virtual Quim. | Vol 1 | | No. 3 | | no prelo |

A Estranha e Contraditória Relação entre os Químicos e a Química Teórica

André Gustavo Horta Barbosa

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n, 24020-141,
Niterói, RJ, Brasil

andre@vm.uff.br

Recebido em 15 de fevereiro de 2009; Aceito para publicação em 11 de maio de 2009

1. Introdução
2. Como e quando a linguagem dos químicos começou a se deteriorar
3. Alguns exemplos
4. Comentários Finais

1. Introdução

Química é basicamente a ciência das transformações da matéria. Espera-se do químico a resposta a duas perguntas. A primeira relaciona-se com a química analítica. Considerando uma dada quantidade de matéria, a pergunta é: qual é a sua composição? A segunda relaciona-se com a química sintética: como posso obter um dado material? Estes questionamentos formaram a base operacional não só da química como também da alquimia. Entretanto a alquimia não era ciência. O esoterismo embutido em seus procedimentos impedia uma real construção de conhecimento associado à composição e propriedades da matéria. A Química só se estabeleceu como ciência propriamente dita a partir da adoção de uma linguagem comum que permitiu a transmissão de informações, conceitos e procedimentos experimentais. A questão da linguagem é essencial para o desenvolvimento, transmissão e uso de conceitos científicos. A vitalidade da química como ciência depende fundamentalmente de como as ideias químicas são expressas, transmitidas e utilizadas.

Ciência não é feita de fatos e sim da maneira de como estes fatos são organizados numa estrutura lógica. Uma linguagem imprecisa e sem sentido não pode funcionar como base para nenhuma atividade científica. Em algumas áreas essencialmente práticas como síntese química e métodos analíticos o

conteúdo operacional é apresentado de forma lógica e consistente. Por outro lado, em qualquer conteúdo de química que envolva explicitamente algum conceito derivado de mecânica quântica encontram-se imprecisões de linguagem, conceitos e ideias sem nenhum fundamento.

Mecânica Quântica associada à **Mecânica Estatística** pode servir como base para alguns dos conceitos mais fundamentais da química, como ligação química, estrutura molecular e reatividade química. Infelizmente, este autor não encontrou um livro texto sequer que expusesse o conceito de ligação química de forma coerente. Problemas semelhantes também ocorrem em menor grau associados à conceitos de **Termodinâmica** e **Cinética**. Entretanto, a **Mecânica Quântica** apesar de mais abstrata é cada vez mais presente nos estágios mais fundamentais do ensino de química. Por esta razão, os danos na formação dos químicos são necessariamente maiores. Química na sua forma mais “pura” não necessita mais do que matemática e física rudimentares para ser praticada e ensinada. Por outro lado a forma “moderna” de se ensinar química inclui vários conceitos oriundos de **Mecânica Quântica**. Para a compreensão destes conceitos mesmo em nível qualitativo é necessária uma base sólida em matemática e física elementares.

É um fato que a grande maioria dos professores de química em nível médio e universitário não tem formação acadêmica suficiente em **Mecânica**

Quântica ao ponto de explicar em termos modernos como se pode definir uma ligação química. Isto acontece, em parte, porque para a maioria das práticas que compõem as atividades dos químicos, este tipo de conhecimento é irrelevante. Apesar disso, livros-texto de química para nível médio e universitário são repletos de termos como “configuração eletrônica”, “orbitais atômicos e moleculares”, “hibridização de orbitais”, “ligação pela valência”, “orbitais antiligantes”, e vários outros. Criase uma clara disparidade entre o que os químicos fazem e o que é ensinado. Neste trabalho procuramos apresentar elementos que ajudem a entender como os químicos chegaram a esta situação. Mostramos alguns exemplos de ideias, conceitos e fatos equivocados presentes em livros texto e em artigos científicos. Desta forma pretendemos ilustrar o quão longe vão os problemas associados à falta de compreensão de elementos básicos de química teórica e o impacto destes no ensino de química. Por fim, propomos formas de se lidar com este problema.

2. Como e quando a linguagem dos químicos começou a se deteriorar

A ciência química tem natureza distinta da ciência física. Enquanto a física expressa seus conceitos e ideias quase que invariavelmente por uma linguagem matemática, a química se desenvolveu numa base conceitual não matemática.

A dificuldade de expressar as ideias (alquímicas) de transformação da matéria no esquema mecanicista de **Galileu**, **Descartes** e **Newton**, atrasou o nascimento oficial da química como disciplina científica moderna em praticamente um século.

A característica principal dos trabalhos de **Boyle** e **Lavoisier**, ao lançarem as bases da química moderna, foi o estabelecimento de definições básicas, operacionais ou não, capazes de fundamentar um trabalho experimental controlado, reproduzível e comunicável para outros químicos. Fatos químicos e ideias sobre a natureza da matéria e suas transformações, já eram conhecidas há vários séculos por filósofos e alquimistas. No entanto, a falta de uma linguagem comum, e o mistério envolvido na prática da alquimia, obscurecia o conteúdo das ideias alquímicas. A **Teoria Atômica de Dalton**, baseada em parte nas ideias de **Lavoisier**, supõe que a matéria é constituída de átomos indivisíveis e indestrutíveis. Reações químicas promoveriam meramente um rearranjo de átomos. Diferentes elementos seriam constituídos por diferentes átomos. Uma substância seria sintetizada pela formação de um “átomo

composto”, contendo um número definido e pequeno de átomos de cada um dos elementos, combinados em proporções definidas por números inteiros. **Dalton** introduziu o conceito de massa atômica, supondo que todos os átomos de um dado elemento são idênticos, têm a mesma massa e as mesmas propriedades. A **Teoria Atômica de Dalton** foi de enorme importância para o desenvolvimento da química. Ela forneceu uma base teórica a partir da qual foi possível transformar a química, até então puramente empírica, em uma ciência com estrutura conceitual mais sólida. Embora errônea em vários detalhes, sua ideia básica, de que qualquer substância é formada de partes individuais (átomos), que são preservadas nas reações químicas, continua central na nossa visão atual da estrutura da matéria. As leis de combinação enunciadas por **Dalton** continuam a servir como base para os cálculos estequiométricos e sua ideia de descrever o “átomo composto” (molécula) de uma substância através de símbolos que designavam diferentes elementos que a compunham, e as respectivas proporções, foi a primeira tentativa de se representar uma substância por sua “fórmula química”.

Por esta época, na física, a mecânica já estava bem desenvolvida e os primeiros trabalhos relevantes em **Termodinâmica** e **Eletromagnetismo** começavam a aparecer. Durante o decorrer do século XIX estes tópicos experimentaram uma rápida evolução. Ao final do século a estrutura formal da física clássica estava bastante adiantada. Alguns físicos eminentes achavam que não havia mais nada de relevante a ser descoberto em física, e apenas alguns fatos isolados desafiavam este comentário. A experiência de **Michelson-Morley** sobre a propagação da luz no vácuo e a “catástrofe do ultravioleta” são dois exemplos. O primeiro levou à **Teoria da Relatividade** e o segundo à **Mecânica Quântica**. Os grandes saltos evolutivos em ciência sempre vêm daquelas exceções ao “*status quo*”. Apesar de todo desenvolvimento no século XIX, a física ainda era totalmente incompatível com a química. Ou seja, não havia nenhuma perspectiva de poder tentar explicar fatos químicos utilizando a física como base. Este fato fornecia um “aval” para que os químicos pudessem propor modelos para estrutura e reatividade químicas sem se preocupar em respeitar esta ou aquela lei da física.

No século XIX foram desenvolvidas várias ideias sobre reatividade química, estrutura molecular, e ligação química. A razão pela qual os átomos se juntavam para formar substâncias ainda era totalmente obscura. O próprio conceito de átomo não era universalmente aceito. Não havia uma “força” que explicasse a combinação de átomos, sempre em

proporções definidas para cada composto existente. Mesmo assim o crescente acúmulo de dados sobre novas substâncias levou a um avanço considerável, principalmente na área de **Química Orgânica**.

Um trabalho ilustrativo da pesquisa química no século XIX é o realizado por **Wöhler** na síntese da ureia.¹ Embora este trabalho seja considerado como o fim da teoria vitalista, o texto em si não apresenta nenhuma discussão sobre o assunto. A hipótese vitalista afirmava que toda matéria orgânica só poderia ser sintetizada pelo metabolismo de seres vivos. Esta hipótese era especulativa e não havia lastro experimental suficiente para que ela se constituísse em conhecimento solidificado. O artigo intitulado “Sobre a Produção Artificial de Ureia” (tradução desse autor) é excelente para mostrar como os químicos da época podiam ser objetivos e precisos. O artigo consiste basicamente na descrição do procedimento experimental e nos vários testes realizados para comprovar que a ureia sintetizada tinha comportamento químico indistinguível da ureia de origem animal. As implicações e especulações motivadas pelo trabalho eram discutidas com outros cientistas por carta ou em reuniões científicas. O processo formal de exposição e transmissão de conhecimento químico não abria espaço para invenções e divagações sem fundamento.

Ao final do século XIX a maioria dos químicos acreditava que a matéria era composta por átomos e que estes átomos se juntavam para compor moléculas. Acreditavam que moléculas possuíam uma estrutura definida no espaço tridimensional e que a forma de conexão entre os átomos em uma molécula era determinante para sua reatividade química. Um exemplo notável do que foi feito utilizando estas ideias como base foi a determinação da configuração espacial relativa de carboidratos isômeros por **Fischer**.²

Para uma revisão histórica de como estes conceitos foram originalmente propostos, o leitor pode se dirigir a outros trabalhos mais abrangentes.³ O ponto importante a se ressaltar é que até o final do século XIX ainda havia uma relativa independência entre física e química. A proposição de algum modelo era algo que os químicos faziam baseando-se apenas nas informações colhidas em laboratórios de química.

É possível expressar em linguagem contemporânea alguns conceitos clássicos da química tal como eles eram antes do surgimento da **mecânica quântica**:

- **Ligação química** é o que une um par de átomos em uma molécula. Ela é localizada na região entre os átomos e é característica intrínseca do par de átomos a qual se refere. Esta definição permite a *Rev. Virtual Quim.* | Vol 1 | |No. 3 | |no prelo |

transferência de conhecimento acumulado sobre uma ligação química para outras moléculas que apresentem o mesmo tipo de ligação;

- **Estrutura molecular** pode ser definida como o arranjo no espaço tridimensional dos átomos que compõem uma molécula. Formalmente este conceito foi modificado com o advento da **Mecânica Quântica** e da **Mecânica Estatística**. Entretanto em grande parte das situações enfrentadas pelos químicos, a definição clássica é suficiente;

- **Estrutura química** pode ser definida como o conjunto de ligações químicas que associadas à estrutura molecular, definem as propriedades químicas e estruturais de uma dada molécula.

Estas ideias, assim como apresentadas formam uma base lógica para grande parte dos trabalhos contemporâneos de síntese química. Um exemplo particularmente impressionante do que é possível fazer sem a menção explícita à interpretações de ideias de **Mecânica Quântica** foi, não só a elucidação estrutural, como também a síntese total da palitoxina.⁴ Esta molécula possui 72 centros estereogênicos. Isto corresponde a aproximadamente 5×10^{21} estruturas estereoisoméricas. A síntese total de um dos estereoisômeros possíveis significa a determinação de um resultado frente a 5×10^{21} resultados possíveis. Este grau de acurácia em nível macroscópico não tem paralelo em nenhuma outra ciência.⁵ Portanto, quando os químicos lidam com química usando como base conceitos sólidos, realizações fantásticas são possíveis.

Voltando a história, no início do século XX os físicos estavam começando a desvendar a estrutura do átomo. Em 1904 **Thomson** sugeriu que a ligação química decorre de uma simples atração eletrostática.⁶ Uma ligação seria formada quando dois átomos trocam ou transferem elétrons entre si. O problema principal desta teoria era a dificuldade em tratar a ligação homopolar. Neste mesmo ano **Abegg** enunciou a famosa regra do octeto e sua relação com a estabilidade dos gases nobres. No período de 1909-11, os experimentos de **Rutherford**, **Geiger** e **Mardsen** estabeleceram as bases da nossa ideia de estrutura atômica.⁷

Finalmente em 1916, **Kossel**⁸ e **Lewis**⁹ publicaram suas ideias sobre ligação química. As ideias de **Lewis** foram bastante defendidas e aperfeiçoadas por **Langmuir**.¹⁰ A **Teoria de Lewis** está presente em praticamente todos os livros elementares de química desde então. **Lewis** era um dos mais importantes físico-químicos norte-americanos e possuía um bom conhecimento de física e matemática. Entretanto, para manter a consistência do seu modelo, ele foi

obrigado a postular que elétrons não se repeliam quando emparelhados formando uma ligação. É importante enfatizar este ponto, pois ele ilustra a preocupação de Lewis em construir um modelo consistente. É claro que elétrons se repelem na região da ligação. Mas o modelo de Lewis não é um modelo dinâmico das forças que levam a formação da ligação química. É simplesmente um modelo que permite a correlação de vários dados conhecidos sobre composição e reatividade de moléculas com a estrutura atômica em “camadas de elétrons” proposta por Moseley em 1913.¹¹ Deve-se reforçar que este modelo de Lewis não é baseado em Mecânica Quântica. Ele apenas reconheceu que os elétrons “externos”, por possuírem maior energia potencial, devem ser responsáveis pela ligação química. Isto não significa que os químicos não estavam cientes dos desenvolvimentos da física quântica da época (principalmente na área de espectroscopia atômica). Entretanto, a situação era parecida com a do século anterior. Apesar de atentos às ideias físicas, os químicos reconheciam que ainda não era possível embasar qualitativa nem quantitativamente uma teoria química numa teoria física.

Em 1923, Lewis publicou o livro “Valence and Structure of Atoms and Molecules”, onde expôs como sua teoria racionalizava os conceitos de valência e de ligação química, correlacionando satisfatoriamente a existência de vários compostos com suas respectivas fórmulas estruturais. A ideia de “ressonância de estruturas de Lewis” já aparecia nesta época sob o nome de “mesomerismo” nos trabalhos de Ingold¹² sobre estrutura e propriedades de compostos orgânicos. O modelo de Lewis-Langmuir-Ingold teve enorme impacto na química da época, sendo talvez o único modelo de ligação química utilizado corretamente até os dias de hoje.

Com o estabelecimento da Mecânica Quântica na década de 1920, passou a ser possível, em princípio, a conexão direta entre uma teoria física e os conceitos clássicos da química. Vários físicos e químicos da época perceberam esta possibilidade. Foi neste ponto que as coisas ficaram realmente complicadas. Uma teoria que pretenda realmente explicar ligação química, estrutura e reatividade químicas não pode se contrapor a princípios da Mecânica Quântica. A Mecânica Quântica de uma partícula é exposta em um grande número de livros-texto e pode ser considerada, pelo menos operacionalmente, como bem compreendida por quem a estudou. O problema é que do ponto de vista físico, praticamente tudo em química se reduz a problemas de muitas (número maior ou igual a 3) partículas. Não existe solução geral

analítica conhecida para o problema de 3 partículas nem em Mecânica Clássica. Entretanto, a Mecânica Quântica apresenta algumas vantagens em relação à Mecânica Clássica no que concerne a descrição de sistemas de muitas partículas. Mecânica Quântica não se propõe a descrever trajetórias de partículas, apenas amplitudes de probabilidades. A probabilidade de uma dada partícula se encontrar num dado elemento de volume é determinada a partir do quadrado do somatório (não o somatório dos quadrados) de todas as amplitudes de probabilidade possíveis para aquela partícula.^{13,14} Relacionado a esta característica, temos o fato experimental de que elétrons são indistinguíveis. Ou seja, em uma molécula que contenha 4 elétrons é impossível identificar individualmente qual é o elétron “1”, qual é o “2” e assim por diante. A única informação possível de ser obtida é quantos elétrons pertencem à molécula. Este aspecto do problema quântico de muitas partículas foi primeiramente reconhecido por Heisenberg em 1926.^{15,16} É oportuno lembrar que os físicos da época não estudavam Álgebra Linear ou Teoria de Matrizes. Ao estruturar a Mecânica Quântica Matricial, Heisenberg reinventou sozinho toda a álgebra matricial necessária para teoria. Na prática nem Heisenberg nem a grande maioria dos físicos da época estava preparada para atacar este problema.¹⁷

A Mecânica Quântica de uma partícula pode ser estudada por quem conheça Mecânica Clássica, Eletromagnetismo, e Equações Diferenciais. Por outro lado, a Mecânica Quântica de Muitas Partículas necessita ainda de um alto nível de conhecimento em Teoria de Representação de Grupos e Álgebra Linear, tópicos que a maioria dos físicos da época nunca tinha ouvido falar. Os elementos para a abordagem matemática do problema quântico de muitas partículas foram desenvolvidos principalmente por Weyl,¹⁸ Von Neumann¹⁹ (matemáticos), Wigner^{20,21} (físico-químico), Dirac,²² Heitler,²³ Serber²⁴ (físicos). Deste grupo, Wigner e Dirac ganharam prêmios Nobel separadamente por suas contribuições à Mecânica Quântica. O resto da comunidade de física assistia com um misto de espanto e revolta um pequeno grupo de cientistas que trocavam artigos entre si resolvendo questões aparentemente cruciais de uma forma que a grande maioria dos físicos não conseguia entender. Este sentimento de revolta foi expresso por Schrödinger²⁵ através do termo alemão “gruppenpest”, ou seja, a “peste dos grupos” que segundo ele assolava a física.

Em 1929 Slater²⁶ publicou um artigo sobre a interpretação de espectro de átomos onde ele sugeriu uma forma de evitar as complicações do tratamento

explícito da indistinguibilidade dos elétrons. Ele escreveu a função de onda como uma função determinantal criando no processo uma entidade chamada de spin-orbital. A função determinantal criada recebeu depois o nome de “Determinante de Slater”. O uso do Determinante de Slater facilitou enormemente a implementação computacional de modelos para cálculo de estrutura eletrônica. Praticamente todos os cálculos quanto-mecânicos para moléculas (semi-empíricos ou *ab initio*) utilizam este determinante. Infelizmente, o Determinante de Slater só resolve parcialmente o problema da indistinguibilidade dos elétrons.²⁷ Ao resolver parcialmente este, cria outro problema. Para que esta função determinantal corresponda a um estado de spin definido é necessário impor a dupla ocupação aos orbitais.²⁸ Por definição, orbital é função de onda de um elétron. Descrever dois elétrons pelo mesmo orbital é quase o mesmo que dizer que estes dois elétrons não se repelem. Isto impede, por exemplo, a descrição qualitativa da formação e quebra de ligações químicas. A simplicidade do uso de Determinantes de Slater limita a apreciação de seus problemas intrínsecos, já que a alternativa seria estudar **Teoria de Representação de Grupos**. Com o passar dos anos o próprio Slater reconheceu estes problemas e tentou em vão por décadas alertar a comunidade científica.^{29,30} A compreensão das consequências da indistinguibilidade dos elétrons é claramente crucial para conceituação moderna de ligação química e estrutura química. No que se segue vamos tentar entender como os químicos lidaram com estes problemas.

Os livros-texto de química costumam apresentar dois modelos qualitativos para descrever estrutura eletrônica de moléculas. Estes são o modelo de orbitais moleculares (**MO**, do inglês “molecular orbital”) e o modelo de ligação pela valência (**VB**, do inglês “valence bond”). Como e por que estes modelos foram criados? Pretendemos contar a história resumida da razão e contexto reais por trás destes modelos. Uma história que não é contada por nenhum livro texto. Após vários anos de pesquisas o presente autor verificou que não existe nenhuma referência que conte satisfatoriamente toda história. Entretanto existem boas referências as quais o leitor pode consultar, que detalham partes da história.³⁰⁻³³ A seguir vai uma versão, muito resumida, de como os fatos se sucederam.

Logo após Heisenberg ter abordado o problema da indistinguibilidade dos elétrons, Wigner, sendo versado em **Teoria de Representação de Grupos**, e ciente dos trabalhos de Pauli³⁴ e Weyl¹⁸ publicou um artigo²⁰ que dizia que a função de onda para um

sistema de “n” elétrons deveria corresponder a uma representação do grupo de permutações³⁵ das coordenadas de “n” elétrons. Em seguida, Heitler e London aplicaram esta ideia à molécula de hidrogênio.³⁶ Eles pensaram da seguinte forma: se elétrons são indistinguíveis, a função de onda deve refletir explicitamente este fato. Em princípio, a cada núcleo de hidrogênio (núcleo “a” e núcleo “b”) estaria associado um elétron descrito por um orbital “1s” proveniente da solução quanto-mecânica para o átomo de hidrogênio. Assim, a função de onda seria escrita da seguinte forma:

$$\Psi(H_2) = 1s_a 1s_b$$

Nesta função o elétron “1” está associado ao núcleo “a” e o elétron “2” está associado ao núcleo “b”. Claramente, esta função não está refletindo a indistinguibilidade dos elétrons. A curva de energia total em função da separação dos núcleos mostra um mínimo a uma distância próxima ao dobro da distância de ligação determinada experimentalmente para molécula de H₂. A energia de ligação calculada é cerca de 10 vezes menor que a esperada. Em seguida os autores substituíram esta função por outra em que os elétrons são livres para ocupar os dois orbitais disponíveis, um de cada vez:

$$\Psi(H_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s_a 1s_b + 1s_b 1s_a]$$

Os cálculos com esta função de onda reproduzem razoavelmente a distância e a energia de ligação experimentais da molécula de hidrogênio. Esta função, chamada de “Heitler-London” é o protótipo do modelo **VB**. A extensão destes argumentos para sistemas com mais de dois elétrons era teoricamente conhecida para aqueles familiares com **Teoria de Representação de Grupos**. O problema é que os cálculos para esta extensão eram impraticáveis para a época.³⁷ Pauling aparentemente reconheceu estes fatos e usou a função de “Heitler-London” como bloco de construção de funções de onda de muitos elétrons.³⁸ A cada ligação química, ou em termos da **Teoria de Lewis**, a cada emparelhamento de elétrons, Pauling associou um termo tipo “Heitler-London”. É importante registrar que Heitler e London foram violentamente contra as “liberdades” tomadas por Pauling na sua apresentação da teoria para os químicos.³³ Pauling provavelmente não compreendia completamente a **Teoria de Representação de Grupos**.³⁵ Mas ele sabia o suficiente de física e **Mecânica Quântica** para convencer os químicos da validade e utilidade de sua abordagem. Vários aspectos práticos sobre a execução destes cálculos foram desenvolvidos por Slater.^{29,30} Pauling era cristalógrafo por formação. O que ele fez foi montar

uma versão da **Mecânica Quântica de Muitas Partículas** (incluindo a ideia de hibridização de orbitais) que permitia a previsão qualitativa de geometrias de moléculas. Afinal, o que um cristalógrafo faz é determinar geometrias de moléculas. **Pauling** apresentou uma teoria que era uma versão quanto-mecânica das ideias de **Lewis-Langmuir-Ingold** que já eram populares entre os químicos. **Pauling** foi bem-sucedido em reverter a dificuldade de cálculo da teoria a seu favor, enfatizando insistentemente o raciocínio qualitativo na solução de problemas.³⁹ Esta forma de raciocínio prático em linguagem quanto-mecânica era claramente baseada nas ideias de **Ingold**⁴⁰ sobre estrutura e reatividade de moléculas. Do ponto de vista quantitativo, o grande problema da teoria **VB** é a limitação de utilizar sempre orbitais atômicos, sejam eles hibridizados ou não.³¹ Para calcular números mais próximos dos dados experimentais era necessário o uso de uma grande quantidade de estruturas de ressonância, o que tornava os cálculos impraticáveis. Como muito poucos cálculos eram realmente realizados, isto não se constituía em problema para os químicos. Assim, o modelo **VB** de **Pauling-Slater** dominou o pensamento químico até o final da década de 1940.

O proponente do modelo **MO** foi **Mulliken**. A especialidade de **Mulliken** era o estudo de espectro eletrônico de moléculas. Nesta condição, após muitas discussões com **Hund** na Alemanha, **Mulliken** propôs uma abordagem alternativa para descrição da estrutura eletrônica de moléculas.⁴¹⁻⁴⁴ Como ele era um espectroscopista, o que ele fez foi montar uma versão da **Mecânica Quântica** onde a cada elétron estava associado um estado espectroscópico. Em outras palavras, cada elétron ocupava um orbital molecular e a energia de um elétron neste orbital era dada pelo potencial de ionização associado a este elétron. Esta ideia foi logo encampada por **Lennard-Jones** que propôs expressar os orbitais moleculares através de combinações lineares de orbitais atômicos.⁴⁵ O modelo **MO** não foi montado para explicar ligações químicas. Nas próprias palavras de **Mulliken** (tradução desse autor):

“O fato de que os elétrons de valência quase sempre ocorrem em pares em moléculas saturadas parece não ter conexão fundamental com a existência da estabilidade molecular... Um entendimento mais claro da estrutura molecular pode ser obtido abandonando-se a ideia de átomos ou íons ligados por forças de valência, e adotando o ponto de vista molecular, que considera cada molécula individualmente como composta de núcleos e elétrons.”

O modelo **MO** foi montado para fornecer uma linguagem quanto-mecânica para descrição do espectro eletrônico de moléculas. Dada a resistência dos químicos em aceitar as ideias de **Mulliken**, vários índices relacionados aos conceitos de ligação química (ordens de ligação) e distribuição de carga (cargas de Mulliken) foram introduzidos *a posteriori* na teoria.

A única vantagem prática do modelo **MO** sobre o modelo **VB** é a simplicidade matemática. Vide o trabalho de **Hückel** nos compostos aromáticos. Embora isto seja evidente para qualquer um que tenha realmente examinado a formulação matemática de cada uma, alguns livros texto dizem o contrário. O modelo **MO** herdou todos os problemas intrínsecos ao uso de um Determinante de Slater: dupla ocupação de orbitais e tratamento incompleto da indistinguibilidade dos elétrons.^{27,30,37} Note que esta restrição de dupla ocupação impede a descrição do processo de quebra e formação de ligações químicas. Com o início da disseminação de computadores eletrônicos após o final da Segunda Guerra Mundial a simplicidade matemática da teoria **MO** passou a ser o fator decisivo. Em torno da virada da década de 1940 para 1950, vários pesquisadores eminentes da época como **Lennard-Jones**,⁴⁶ **Longuet-Higgins** e **Dewar**,⁴⁷⁻⁴⁹ botaram suas reputações em jogo para convencer a comunidade de química a adotar o modelo **MO** como principal modo de descrição da estrutura eletrônica de moléculas. Dos vários argumentos utilizados o único realmente sólido era a simplicidade computacional do modelo **MO**. Por esta época mal se calculava moléculas na distância de equilíbrio. Os problemas associados à incapacidade do modelo **MO** de descrever os processos de quebra e formação de ligações químicas pareciam muito distantes da realidade computacional da época. Mas eles certamente não conheciam a fundo a **Mecânica Quântica de Muitas Partículas** e **Teoria de Representação de Grupos**, porque nesta época estes eram assuntos “enterrados” nos trabalhos das décadas de 1920 e 1930, de antes da guerra. O fato é que a simplicidade matemática do modelo **MO** estimulou vários grupos de pesquisadores a desenvolverem programas computacionais.⁵⁰ Ao mesmo tempo, as dificuldades para implementar computacionalmente o modelo **VB** desestimulavam grupos de pesquisa competentes, que por sua vez se voltavam para implementação do modelo **MO**. Este círculo vicioso persistiu inabalável até meados da década de 1960. Embora a partir da segunda metade dos anos 1960 tenha havido uma ressurreição do conhecimento presente nos trabalhos originais da **mecânica quântica de muitas partículas** e **teoria de representação de grupos**, o jogo já estava todo virado

para o modelo **MO**. A capacidade de calcular facilmente orbitais moleculares fez com que houvesse um esforço generalizado da comunidade química mundial para expressar todo e qualquer resultado obtido em termos de orbitais moleculares. Foi se desenvolvendo uma linguagem própria pelos químicos, que embora não tenha sentido físico, foi montada para parecer que correlaciona uma grande quantidade de dados químicos.⁵¹ A modelo **VB** passou a ser confundido com a **Teoria de Lewis**, chegando ao extremo de alguns livros texto dizerem que ele não é baseado em **mecânica quântica**. A partir da década de 1960 esta história continua, mas um modo diferente. Voltaremos a ela no parágrafo seguinte. A razão de contar esta história até aqui é deixar claro para o leitor os critérios (ou falta de) que os químicos utilizam para adotar teorias que contém elementos estranhos a química tradicional. Por um lado, a falta de conhecimento em física e matemática impede uma análise intrínseca da coerência interna dos modelos **VB** e **MO**. Por outro lado, a maioria dos químicos não está interessada em princípios gerais que transcendam esta ou aquela molécula ou classe de compostos. O que o químico quer são ferramentas para auxiliá-lo em procedimentos de síntese e/ou análise de moléculas ou materiais. Com um número suficiente de parâmetros ajustáveis qualquer modelo se ajusta à perfeição a um determinado conjunto de dados. Tradicionalmente, os químicos têm o hábito de transformar correlações em teoria. Vide a tabela periódica de **Mendeleiev**. Isto funcionou até o início do século vinte, com a **Teoria de Lewis**. A partir do momento que existe uma teoria física independente, a **Mecânica Quântica**, a partir da qual modelos químicos podem ser construídos, o procedimento de transformar diretamente correlações em teoria deve ser reavaliado. Qualquer ideia proposta com base em correlações químicas deve passar pelo crivo da **mecânica quântica** para ser realmente incorporada como novo conhecimento. A consequência nefasta deste tipo de atitude é a proliferação descontrolada de conceitos fantasma que acabam se incorporando à linguagem dos químicos. Em médio e longo prazo este procedimento leva necessariamente à uma crescente dificuldade de ensinar esta ciência para as novas gerações. É por estas razões que o autor é contra esta oposição **MO** x **VB**. Nenhum dos dois modelos corresponde à função de onda exata (embora o modelo **VB** esteja necessariamente mais próximo). A insistência nestes dois paradigmas nos desvia do real objetivo de se aplicar **Mecânica Quântica** a química: entender moléculas e reações químicas em nível microscópico. No parágrafo seguinte vamos comentar rapidamente sobre as tentativas de entender

estrutura eletrônica de moléculas a partir de funções de onda mais próximas da “função de onda exata”.

Em meados da década de 1960 as limitações do modelo **MO** para geração de resultados quantitativos já estavam evidentes pelo menos para os químicos teóricos. Para os defensores do modelo **MO** todos os problemas encontrados eram atribuídos à falta de descrição de correlação eletrônica.⁵² Os movimentos dos elétrons em uma molécula são acoplados. Por esta razão não é possível expressar “o que elétrons estão fazendo em moléculas” a partir de uma configuração de orbitais moleculares duplamente ocupados e ortogonais entre si. Em termos elementares esta é a origem do “erro de correlação”. A partir desta época grande parte dos esforços dos químicos teóricos se direcionou para o desenvolvimento e implementação computacional de formas de se corrigir este “erro de correlação”. Embora tenha atingido seu auge nas décadas de 1970 e 1980, este esforço continua até hoje. Para um grupo menor de químicos teóricos, as limitações do modelo **MO** tinham razões mais profundas. No período de 1964-1969 vários pesquisadores resgataram os trabalhos originais sobre **Mecânica Quântica de Muitas Partículas**. Deste grupo podemos destacar **Matsen**,⁵³ **Goddard**,^{54,55} **Gerratt**,^{56,57} **Gallup**,^{58,59} e **Harris**.⁶⁰ Todos apresentaram novas contribuições e códigos computacionais que permitiam a aplicação destas ideias a moléculas. Os resultados obtidos foram excelentes no sentido quantitativo e qualitativo. Devido aos métodos propostos serem aparentemente relacionados ao modelo **VB** original de **Pauling-Slater**, vários elementos associados à interpretação de funções **VB** são resgatados por estes métodos. Lembre que o método **VB** de **Pauling-Slater** teve sua origem na função de onda de **Heitler** e **London** que por sua vez foi montada para refletir a indistinguibilidade dos elétrons na região da ligação química. Os métodos modernos podem ser vistos (mas não foram construídos assim) como uma extensão do método **VB** de **Pauling-Slater** onde os orbitais têm a sua forma ajustada para o ambiente molecular e onde indistinguibilidade dos elétrons é tratada explicitamente. Embora os métodos propostos nesta época sejam desenvolvidos e aplicados até hoje, o entendimento físico-químico ganho com eles ainda não achou o seu espaço em livros-texto de química e físico-química. Na opinião do autor o que acontece é o seguinte. Em primeiro lugar, o processo de justificar métodos que tratam explicitamente a questão da indistinguibilidade dos elétrons automaticamente evidencia a total falta de fundamento para a corrente interpretação de orbitais moleculares. Para um livro-texto aparentar um

mínimo de coerência interna ele deve escolher entre uma abordagem ou outra. Em segundo lugar, a compreensão de métodos que tratam explicitamente a indistinguibilidade dos elétrons depende de algum conhecimento de **Teoria de Representações do Grupo de Permutação** de “n” elementos. A falta deste conhecimento impede o trabalho de desenvolvimento de códigos computacionais mais eficientes e uma apreciação crítica dos modelos modernos de estrutura eletrônica de moléculas. Em conclusão, reafirmamos o seguinte. Na prática, os únicos critérios para escolha de um modelo físico pelos químicos são: disponibilidade e facilidade de uso. Esta atitude leva a uma série de graves erros conceituais em livros texto e artigos “científicos” publicados nas mais conceituadas revistas. Espera-se que esteja claro para o leitor que a linguagem dos químicos passou a se deteriorar a partir do momento em que apareceu uma teoria mais fundamental (**Mecânica Quântica**) que pode servir de base para conceitos químicos. Na seção seguinte comentamos rapidamente alguns exemplos de incorreções presentes em livros-texto de química que tem sua origem nos fatos discutidos acima.

3. Alguns exemplos

Talvez o exemplo mais infame da desinformação promovida por livros-texto seja o caso da descrição da estrutura eletrônica da molécula de O_2 . Como se sabe experimentalmente, o estado eletrônico desta molécula é um $^3\Sigma_g^-$ (tripleto-sigma-g-menos).⁶¹ Entretanto, pela **Teoria de Lewis** esta molécula apresentaria uma ligação dupla, o que levaria a um estado singlete. Na década de 1920 raramente os modelos de estrutura eletrônica eram efetivamente calculados. Devido a este problema, em 1929, **Lennard-Jones** manifestou uma preocupação sobre a possibilidade do modelo de **Heitler-London (VB)** não funcionar para a molécula de oxigênio.⁴⁵ Poucos anos depois, tanto **Pauling**⁶² como **Heitler**⁶³ mostraram

como o modelo **VB** descreve corretamente o estado fundamental da molécula de O_2 . Apesar disso, com passar dos anos criou-se o mito de que o modelo **VB** era equivalente à **Teoria de Lewis** (?!). Alguns químicos acreditavam nisso e diziam que o modelo **VB** estava errado para molécula de oxigênio. Entretanto, **nenhum cálculo tipo VB publicado na literatura apresenta como resultado um estado singlete. Todos levam ao estado espectroscopicamente correto.**⁶²⁻⁶⁸ Costumo explicar isto para os alunos de graduação a partir de um diagrama orbital (que eles aprendem a desenhar para qualquer molécula orgânica) aproximado. Neste diagrama (Figura 1) apresentam-se os elétrons de valência de cada átomo de oxigênio distribuídos em três orbitais híbridos tipo “ sp^2 ”, e em um orbital tipo “p”. Para simplificar o diagrama para os alunos considero que os pares isolados do oxigênio estão em orbitais duplamente ocupados. Os alunos são constantemente avisados da gravidade desta aproximação. Para facilitar a visualização os orbitais foram deslocados em relação aos núcleos de oxigênio. Esta representação esquemática é derivada de uma função de onda, que descreve da forma mais simples possível a indistinguibilidade dos elétrons, calculada para a molécula de oxigênio (ver também material suplementar).

Note que os dois átomos de oxigênio são descritos por conjuntos equivalentes de orbitais: dois pares tipo “ sp^2 ” duplamente ocupados, 1 orbital tipo “p” monocupado de um orbital tipo “ sp^2 ” monocupado. A única diferença é uma rotação de 90 graus de um conjunto de orbitais em relação ao outro. Por que então que o estado fundamental da molécula de oxigênio apresenta 2 orbitais monocupados tipo “p” ortogonais entre si? Se os dois elétrons em orbitais tipo “p” se emparelhassem formando uma ligação “pi” as duplas de pares isolados tipo “ sp^2 ” ficariam alinhadas entre si (todos no mesmo plano) aumentando muito a repulsão eletrostática (Figura 2). Esta situação corresponderia a uma componente de um estado excitado singlete “delta” para o oxigênio.

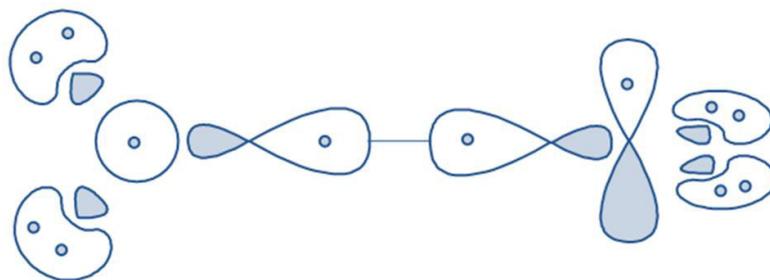


Figura 1. Diagrama orbital esquemático para a molécula de O_2 apresentando ligação simples entre os átomos de oxigênio

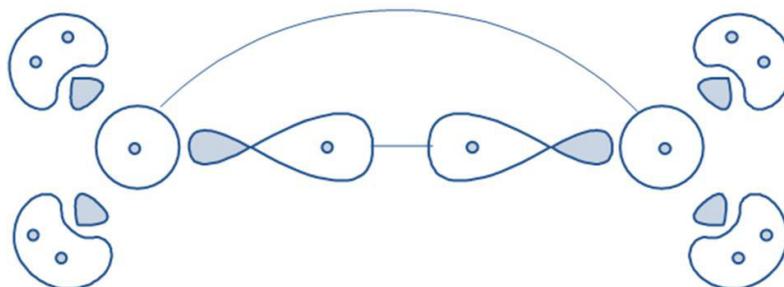


Figura 2. Diagrama orbital esquemático para a molécula de O₂ apresentando ligação dupla entre os átomos de oxigênio

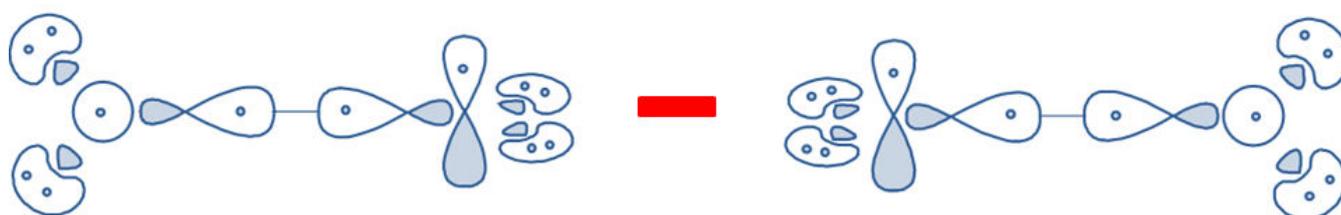


Figura 3. Diagrama orbital esquemático para a molécula de O₂ referente ao estado fundamental $^3\Sigma_g^-$

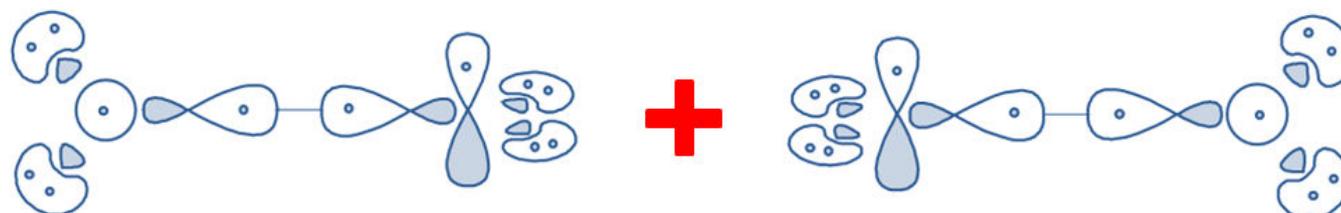


Figura 4. Diagrama orbital esquemático para a molécula de O₂ referente ao estado excitado $^1\Delta_g$ (duas componentes)

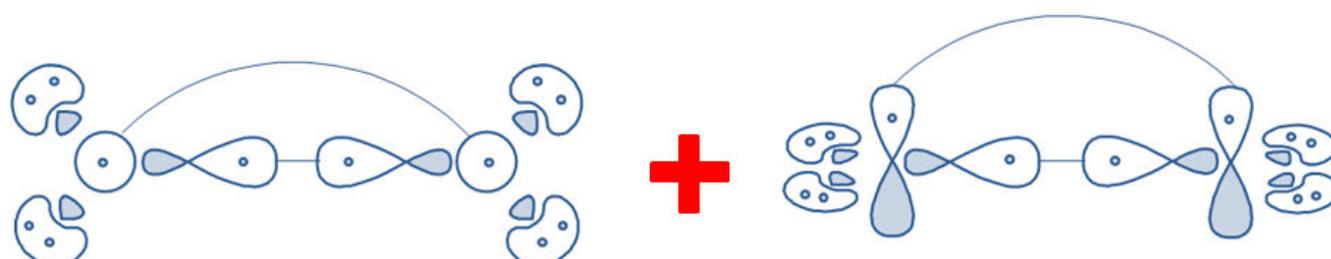
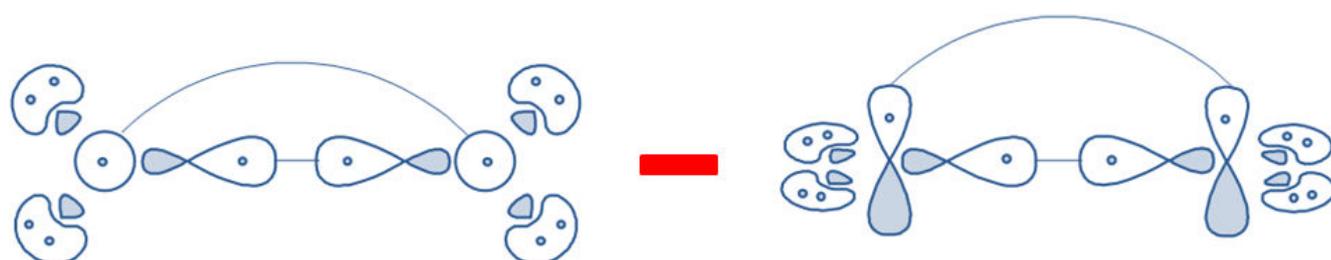


Figura 5. Diagrama orbital esquemático para a molécula de O₂ referente ao estado excitado $^1\Sigma_g^+$

O leitor atento pode ter notado que em ambos os esquemas a densidade de carga fora do eixo de ligação da molécula de oxigênio não respeita a simetria de uma molécula homonuclear. Representações esquemáticas dos três estados de valência da molécula de O₂ com a correta distribuição de carga (Figuras 3, 4 e 5) podem ser geradas combinando-se variações dos esquemas presentes nas Figuras 1 e 2.

Uma discussão mais ampla, utilizando os diagramas das Figuras 1 a 5, sobre a descrição da molécula de oxigênio e como o uso de funções de onda adequadas melhora nosso entendimento sobre seu estado fundamental e estados excitados pode ser encontrada na literatura.⁶⁸

Outro exemplo interessante, presente em livros-texto, mas de natureza distinta é a molécula de C₂. Esta é uma molécula extremamente reativa. Portanto, ela só existe livre em alto vácuo. A partir do modelo MO extraído do diagrama de correlação de orbitais moleculares com orbitais atômicos conclui-se que esta molécula teria duas ligações “pi” e nenhuma ligação “sigma” (!). O quadro qualitativo obtido de uma função de onda que trata corretamente o problema da indistinguibilidade dos elétrons é bem diferente (Figura 6).⁶⁹

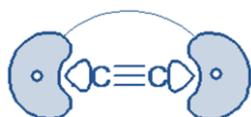


Figura 6. Diagrama orbital esquemático para a molécula de C₂ referente ao estado fundamental $1\Sigma_g^+$

Ao utilizar-se uma função de onda qualitativamente correta verifica-se a existência de uma ligação tripla, similar à encontrada no acetileno, entre os átomos de carbono. Além disso, os orbitais monocupados das “pontas” da molécula se emparelham em singlete formando uma “quarta ligação” “sigma”, mais fraca, interferindo com as anteriores. Será que este modelo é compatível com os dados disponíveis para a molécula? Vejam a Tabela 1.

Tabela 1. Distâncias de ligação (Å) e energias de ligação (kcal/mol) C-C experimentais⁶⁹ para etano, etileno, acetileno e C₂

	Distância de ligação CC (Å)	Energia de ligação CC (kcal/mol)
Etano	1,54	83,3
Etileno	1,34	125,0
Acetileno	1,20	166,0
C ₂	1,24	142,8

A análise destes dados experimentais deixa claro que o modelo qualitativo proveniente de uma função de onda que trata explicitamente a indistinguibilidade dos elétrons é sempre mais útil, e mais confiável.

À medida que os químicos consideram moléculas maiores, a falta de entendimento de princípios básicos de **mecânica quântica** leva à criação de conceitos fantasma, como “deslocalização de orbitais”. Como já foi dito insistentemente neste trabalho, elétrons são indistinguíveis. Mesmo as funções de onda mais simples, baseadas em orbitais moleculares, que de alguma forma incluem efeitos de repulsão entre os elétrons, são escritas como Determinantes de Slater. Em outras palavras, a função de onda MO não é um produto simples de orbitais formando uma “configuração”. É um somatório de produtos de orbitais onde em cada produto, um elétron está associado a um spin-orbital distinto. Por que isto é importante? Se todos os elétrons ocupam, um de cada vez, todos os spin-orbitais, então o efeito físico de deslocalização dos elétrons é independente da forma dos orbitais. Tratamento completo da deslocalização dos elétrons significa o mesmo que tratamento completo da indistinguibilidade dos elétrons. Em outras palavras podemos estabelecer que:

1. Deslocalização eletrônica é uma consequência da simetria permutacional intrínseca ao tratamento quanto-mecânico de qualquer sistema polieletrônico. Ou seja, é um efeito físico presente em todas as moléculas;

2. Deslocalização de orbitais moleculares é uma consequência da construção de uma função de onda baseada em um determinante, não importando o sistema a ser tratado. Ou seja, não é um efeito físico.

O leitor pode estar se perguntando: e o benzeno e os outros compostos aromáticos? Os orbitais moleculares canônicos duplamente ocupados “pi” do benzeno são mostrados na Figura 7.

Como seriam então os orbitais “pi” monocupados derivados de funções de onda que tratam completamente a indistinguibilidade dos elétrons? Veja os orbitais monocupados na Figura 8.⁷⁰

Na parte superior da figura 8 estão mostradas duas perspectivas do mesmo orbital. Na parte inferior, todos os seis orbitais monocupados são apresentados juntos. Para facilitar a visualização, as fases de orbitais adjacentes foram invertidas. Na situação como descrita a partir de uma função de onda qualitativamente correta, cada orbital monocupado

se sobrepõe com seus vizinhos. Pode-se considerar que, conceitualmente, isto seria uma “ligação de seis elétrons”. Apesar dos orbitais estarem semi-localizados se assemelhando a orbitais “p” distorcidos, esta função de onda trata o problema da indistinguibilidade dos elétrons de forma muito mais completa que a função MO com orbitais deslocalizados. Além disso, esta função de onda com seis orbitais monocupados é mais próxima da função de onda exata sob todos os critérios existentes (energia, sobreposição, densidade de carga e propriedades eletrônicas).

A Regra de **Hückel** que relaciona o número de elétrons “pi” à existência ou não de “aromaticidade” pode ser deduzida sem nenhuma menção a “orbitais moleculares deslocalizados”.⁷¹ O conhecimento de **mecânica quântica** elementar como também de propriedades de simetria de permutação de autofunções de spin nos permite deduzir e entender porque funcionam as regras de **Woodward-Hoffman** para reações pericíclicas.⁷²⁻⁷⁵ Inclusive, o uso de funções de onda que tratam o problema da indistinguibilidade dos elétrons de forma correta, permite a extensão direta destas regras para reações

concertadas de eliminação e substituição,⁷⁵ reações em compostos organometálicos^{76,77} e superfícies de catalisadores.⁷⁸

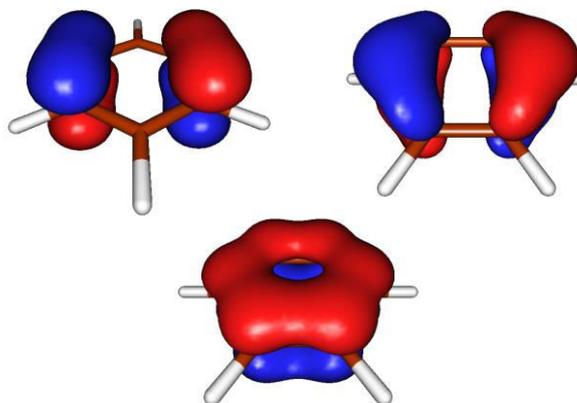


Figura 7. Orbitais moleculares “pi” canônicos para a molécula de benzeno

Existem inúmeros outros exemplos interessantes na literatura, que pelas razões expostas neste artigo ainda não chegaram a livros-texto de química. Por limitações de espaço e para não abusar da paciência do leitor, paramos por aqui.

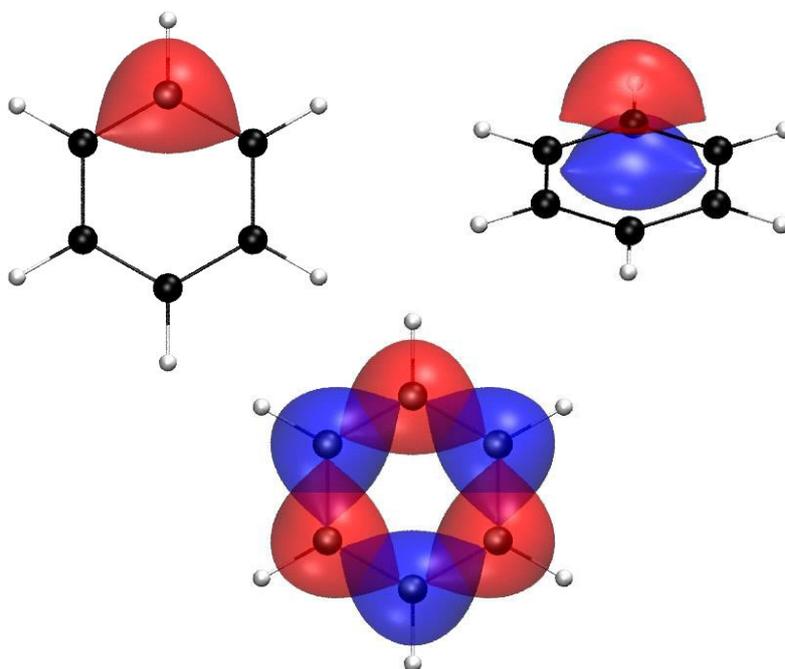


Figura 8. Orbitais monocupados otimizados para o sistema “pi” da molécula de benzeno

Para concluir, podemos responder a pergunta: como posso expressar os conceitos clássicos de ligação química e estrutura química a partir de funções de onda que tratem corretamente o *Rev. Virtual Quim.* |Vol 1| |No. 3| |no prelo|

problema da indistinguibilidade dos elétrons? Podemos relembrar o que foi escrito no início deste trabalho. Na seção 2 mostramos que ao final do século XIX a química apresentava seus conceitos em

uma linguagem lógica e coerente. Assim, escrevemos em linguagem contemporânea o que os químicos entendiam por ligação química:

“Ligação química é o que une um par de átomos em uma molécula. Ela é localizada na região entre os átomos e é característica intrínseca do par de átomos a qual se refere.”

Esta definição continua válida com todas as letras. Com a **mecânica quântica de muitas partículas** podemos acrescentar apenas um adendo a esta definição:

“Ligação química é associada à superposição de orbitais monocupados e unívocos, obtidos a partir de funções de onda que expressem de forma completa a indistinguibilidade das partículas (elétrons e núcleos) envolvidas.”

O conceito de estrutura química foi definido como:

“Estrutura química pode ser definida como o conjunto de ligações químicas que associadas à estrutura molecular, definem as propriedades químicas e estruturais de uma dada molécula.”

O único adendo que pode ser feito a este conceito é a menção de pares isolados de elétrons de valência, pois eles são essenciais no entendimento da estrutura e reatividade de moléculas.^{39,79} Desta forma podemos reescrever esta definição como:

“Estrutura química pode ser definida como o conjunto de ligações químicas e pares de elétrons de valência isolados, que, associados à estrutura molecular, definem as propriedades químicas e estruturais de uma dada molécula.”

Estas são definições propostas pelo autor. Elas podem ser melhoradas, modificadas, ou até mesmo abandonadas por outras melhores. A única certeza é que só deve ser aceita, utilizada e ensinada uma definição que não entre em conflito com princípios mais fundamentais da **Mecânica Quântica**.

4. Comentários finais

Os exemplos apresentados neste trabalho só podem ser completamente apreciados por químicos que tenham um conhecimento mínimo de **mecânica quântica de muitas partículas**. O autor espera que as ideias apresentadas despertem, pelo menos, um

senso estético de ordem e sentido. A questão do reducionismo de toda Química à Física é um problema de filosofia da ciência ainda não resolvido. O autor não tem a formação nem o interesse para resolver problemas filosóficos. Em termos práticos o autor considera que pelo menos a descrição de estrutura eletrônica de moléculas deve ser inteiramente baseada em **mecânica quântica**. Reatividade química é um fenômeno mais complexo cuja descrição física detalhada necessita ainda de elementos de **mecânica estatística**. **Mecânica Quântica** e **Mecânica Estatística** formam então a base física necessária para a descrição dinâmica do que as moléculas são e fazem em nível microscópico. A partir delas é possível expressar os conceitos de ligação química e estrutura química em termos fisicamente consistentes. Consequentemente podemos definir modernamente Química Teórica como a área da química que emprega **mecânica quântica** e **mecânica estatística** na formulação de teorias químicas e na solução de problemas químicos. Dado o presente estado de conhecimento dos químicos sobre estes assuntos, está claro que se tem ainda muito a fazer.

Dois caminhos se apresentam à nossa frente. Um caminho consiste em ensinar química a partir do laboratório, eliminando qualquer “teorização” que não possa ser obtida logicamente a partir dos experimentos realizados. Este procedimento seria ideal para o ensino médio e para os primeiros períodos do ensino universitário. O caminho alternativo que não exclui o anterior consiste inicialmente em melhorar a formação dos alunos e professores de química em matemática e física elementares. Desta forma passaria a ser possível ensinar e aprender química usando conscientemente modelos baseados em **mecânica quântica**. Esta meta pode parecer ao leitor um tanto utópica, mas isto não precisa nem deve ser resolvido da noite para o dia. Lembrando **Guimarães Rosa**.⁸⁰

“Todo abismo é navegável a barquinhos de papel.”

Com o desenvolvimento de novos algoritmos e códigos computacionais mais eficientes o domínio de aplicação de funções de onda que tratam corretamente a indistinguibilidade dos elétrons vai certamente aumentar. Isso se constituirá em uma melhora significativa do entendimento da química pelos químicos. Pelo menos para aqueles químicos que pretendem não só entender moléculas e reações químicas, mas também propor novas ideias e experimentos. Até dos pontos de vista econômico e ambiental é necessário dar cada vez mais importância à química teórica por ser uma forma econômica de se fazer pesquisa que minimiza a produção de resíduos. O químico deve aprender a valorizar a química teórica

e/ou computacional de qualidade. Ou seja, aquela que aprofunda o nosso entendimento sobre sistemas químicos e fornece sugestões para novos experimentos. Neste espírito, uma boa maneira de terminar este trabalho é com as frases de **Goddard** sobre a função da química teórica extraídas de um número especial da revista *Science* de 1985 (tradução desse autor).⁸¹

“... Se teoria fornecesse apenas resultados exatos para qualquer propriedade de um sistema, ela não seria melhor que uma boa medida experimental. O que só a teoria fornece são os princípios qualitativos que controlam os resultados de um experimento ou de um cálculo computacional. Entendendo-se os princípios, tornamo-nos capazes de prever como novos sistemas se comportarão, antes de experimentos ou cálculos computacionais...”

Agradecimentos

Embora o conteúdo de ideias e opiniões apresentadas neste artigo seja de total responsabilidade do autor, vários colegas ao longo dos anos contribuíram com informações e discussões úteis. São tantos que se resolver agradecer explicitamente a todos o autor corre o risco de esquecer alguém. Portanto agradeço explicitamente somente os que se envolveram neste último ano nas discussões que levaram a este trabalho: Felipe P. Fleming, Thiago M. Cardozo, Pierre M. Esteves e Marco A. C. Nascimento. Agradeço também a Felipe P. Fleming pelas figuras 7 e 8. Por fim agradeço ao editor convidado deste número, Fernando de C. da Silva, pelo convite para escrever este artigo e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

Referências

- ¹ Wöhler, F. *Ann. Phys.* **1828**, *88*, 253. [CrossRef]
- ² Lichtenhaler, F. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1541. [CrossRef]
- ³ Barbosa, A. G. H. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UFRJ, 2002
- ⁴ Kishi, Y. *Pure & Appl. Chem* **1993**, *65*, 771. [CrossRef]
- ⁵ Herschbach, D. *Phys. Today* **1997**, *11*. [CrossRef]
- ⁶ Thomson, J. J. *Phil. Mag.* **1904**, *7*, 237.
- ⁷ Rutherford, E. *Phil. Mag.* **1911**, *21*, 669.
- ⁸ Kossell, W. *Ann. Phys.* **1916**, *49*, 229. [CrossRef]
- ⁹ Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762. [CrossRef]
- ¹⁰ Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868. [CrossRef]
- ¹¹ Moseley, H. G. J. *Phil. Mag.* **1913**, 1024
- ¹² Ingold, C. K.; Ingold, E. H. *J. Chem. Soc.* **1926**, 1310. [CrossRef]
- ¹³ Feynman R. P.; Hibbs, A. R. *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill: New York, 1965.
- ¹⁴ Nascimento, M. A. C.; Barbosa, A. G. H. em *Fundamental World of Quantum Chemistry – a Tribute to the Memory of Per-Olov Lowdin*, Brändas, E., Kryachko, E. Eds., *1*, 371, Kluwer: Amsterdam, 2003.
- ¹⁵ Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1926**, *38*, 411. [CrossRef]
- ¹⁶ Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1926**, *39*, 501. [CrossRef]
- ¹⁷ Scholz, E. *Hist. Math.* **2006**, *33*, 440. [CrossRef]
- ¹⁸ Weyl, H. *The Theory of Groups and Quantum Mechanics*, 2nd Ed., Dover: New York, 1950
- ¹⁹ Von Neumann J.; *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, Princeton: New York, 1932
- ²⁰ Wigner, E. *Z. Phys.* **1926**, *40*, 883. [CrossRef]
- ²¹ Wigner, E.; *Group Theory and the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press: New York, 1959.
- ²² Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc.* **1929**, *A123*, 714. [CrossRef]
- ²³ Heitler, W. *Z. Phys.* **1927**, *46*, 47. [CrossRef]
- ²⁴ Serber, R. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 697. [CrossRef]
- ²⁵ Mehra, J.; Rechenberg, H. *The Historical Development of Quantum Theory, 1982-2001*, vol II-V, Springer
- ²⁶ Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293. [CrossRef]
- ²⁷ Lowdin, P. O.; Goscinski, O. *Int. J. Quantum. Chem.* **1970**, *3S*, 533
- ²⁸ Pauncz R.; *Spin Eigenfunctions*, Plenum: New York, 1979.
- ²⁹ Slater, J. C.; *Quantum Theory of Molecules and Solids*, McGraw-Hill: New York, 1963-1974.
- ³⁰ Lowdin, P. O. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, *229*, 1. [CrossRef]
- ³¹ McWeeny, R. *Pure & Appl. Chem.* **1989**, *61*, 2087. [CrossRef]
- ³² Lowdin, P. O.; Pulmann B. Eds, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology – A Tribute to Robert S. Mulliken*, Academic Press: New York, 1964.
- ³³ Simões, A.; Gavroglu, K. em *Chemical Sciences in the 20th century*, Reinhardt, C. ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- ³⁴ Pauli, W. *Z. Phys.* **1925**, *31*, 765. [CrossRef]
- ³⁵ Boerner, H., *Representations of Groups*, 2nd Ed., North-Holland: New York, 1970.
- ³⁶ Heitler, W.; London, F. *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455. [CrossRef]
- ³⁷ Goddard III, W. A. *Int. J. Quantum. Chem.* **1970**, *3S*, 592
- ³⁸ Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367. [CrossRef]
- ³⁹ Pauling L.; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press: Ithaca, 1939.

- ⁴⁰ Ingold, C. K. *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 238. [CrossRef]
- ⁴¹ Mulliken, R. S. *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 186. [CrossRef]
- ⁴² Mulliken, R. S. *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 761. [CrossRef]
- ⁴³ Mulliken, R. S. *Chem. Rev.* **1931**, *9*, 347. [CrossRef]
- ⁴⁴ Mulliken, R. S. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1978**, *29*, 1. [CrossRef]
- ⁴⁵ Lennard-Jones, J. E. *Trans. Faraday Soc.* **1929**, *25*, 668. [CrossRef]
- ⁴⁶ Lennard-Jones, J. E. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1024. [CrossRef]
- ⁴⁷ Longuet-Higgins, H. C. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265. [CrossRef]
- ⁴⁸ Dewar, M. J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3345. [CrossRef]
- ⁴⁹ Dewar, M. J. S.; Longuet-Higgins, H. C. *Proc. R. Soc. (London)* **1952**, *A214*, 482. [CrossRef]
- ⁵⁰ Boys, S. F.; Cook, G. B.; Reeves, C. M.; Shavitt, I. *Nature* **1956**, *178*, 1207. [CrossRef]
- ⁵¹ Streitwieser, A.; *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons: New York, 1961.
- ⁵² Lowdin, P. O. *Adv. Chem. Phys.* **1959**, *2*, 207. [CrossRef]
- ⁵³ Matsen, F. A. *Adv. Quantum Chem.* **1964**, *1*, 59. [CrossRef]
- ⁵⁴ Goddard III, W. A. *Phys. Rev.* **1967**, *157*, 81. [CrossRef]
- ⁵⁵ Ladner, R. C.; Goddard III, W. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1073. [CrossRef]
- ⁵⁶ Gerratt, J.; Lipscomb, W. N. *Proc. Nat. Ac. Sci. U. S. A.* **1968**, *59*, 332. [CrossRef]
- ⁵⁷ Gerratt, J. *Adv. At. Mol. Phys.* **1971**, *7*, 141. [CrossRef]
- ⁵⁸ Gallup, G. A. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1752. [CrossRef]
- ⁵⁹ Gallup, G. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1206. [CrossRef]
- ⁶⁰ Kaldor, U.; Harris, F. E. *Phys. Rev.* **1969**, *183*, 1. [CrossRef]
- ⁶¹ Huber, K. P.; Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand: New York, 1979.
- ⁶² Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3225. [CrossRef]
- ⁶³ Heitler, W.; Pöschl, G. *Nature* **1934**, *133*, 833. [CrossRef]
- ⁶⁴ Goddard III, W. A.; Hunt, W. J.; Dunning, T. H.; Hay, P. J. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 368. [CrossRef]
- ⁶⁵ McWeeny, R. *J. Mol. Struc. (Theochem)* **1991**, *229*, 29. [CrossRef]
- ⁶⁶ Harcourt, R. D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7616. [CrossRef]
- ⁶⁷ Shaik, S.; Hiberty, P. C. *Adv. Quantum Chem.* **1995**, *26*, 99. [CrossRef]
- ⁶⁸ Moss, B. J.; Bobrowicz, F. W.; Goddard III, W. A. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4632. [CrossRef]
- ⁶⁹ Hay, P. J.; Hunt, W. J.; Goddard III, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8293. [CrossRef]
- ⁷⁰ Cooper, D. L.; Gerratt, J.; Raimondi, M. *Nature* **1986**, *323*, 699. [CrossRef]
- ⁷¹ Fischer, H.; Murrell, J. N. *Theor. Chim. Acta* **1963**, *1*, 463. [CrossRef]
- ⁷² Van der Lugt, A. Th.; Oosterhoff, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6042. [CrossRef]
- ⁷³ Van der Hart, W. J.; Oosterhoff, L. J.; Mulder, J. J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5724. [CrossRef]
- ⁷⁴ Goddard III, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7520. [CrossRef]
- ⁷⁵ Goddard III, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 793. [CrossRef]
- ⁷⁶ Steigerwald, M. L.; Goddard III, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 308. [CrossRef]
- ⁷⁷ Upton, T. H.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1206. [CrossRef]
- ⁷⁸ Upton, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1561. [CrossRef]
- ⁷⁹ Barbosa, A. G. H.; Barcelos, A. M. *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *122*, 51. [CrossRef]
- ⁸⁰ Guimarães-Rosa, J.; "Desenredo", em *Tutaméia (contos)*, José Olympio: Rio de Janeiro, 1967.
- ⁸¹ Goddard III, W. A. *Science* **1985**, *227*, 917. [CrossRef]