HELENA SAVIGNANI ALVARES NOGUEIRA

**O conceito de valência em livros didáticos de Química Geral
para o nível superior nas primeiras décadas do século XX.**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Educação,
Instituto de Física, Instituto de Química e Instituto de
Biociências da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ensino de Ciências.

Área de Concentração: Ensino de Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Alves Porto

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Nogueira, Helena Savignani Alvares

O conceito de valência em livros didáticos de química geral para o nível superior nas primeiras décadas do século XX. São Paulo, 2018.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Faculdade de Educação, Instituto de Física, Instituto de Química e Instituto de Biociências.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Alves Porto

Área de Concentração: Ensino de Química.

Versão Original

Unitermos: 1. Química – Estudo e ensino; 2. Química - História;
3. Livros didáticos - Química; 4. Química geral – Estudo e ensino.

USP/IF/SBI-064/2018

Agradecimentos

Ao meu marido, meu irmão e minha mãe pelo carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em História da Ciência e Ensino de Química pelas discussões, conselhos e orientações.

Ao Prof. Dr. Paulo Alves Porto pela atenção, apoio e dedicação durante todo o processo de orientação, desde a iniciação científica até o final do mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Resumo

Nogueira, H. S. A. *O conceito de valência em livros didáticos de Química Geral para o nível superior nas primeiras décadas do século XX*. ix+86 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ensino de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

Esta dissertação faz uma análise da abordagem do conceito de valência em livros didáticos de química geral para nível superior publicados nos EUA ao longo das primeiras décadas do século XX. Para tanto, foi feito um estudo de caso histórico a respeito do desenvolvimento do conceito de valência no final do século XIX e início do século XX, no qual se observou a influência de duas teorias sobre a combinação dos elementos: a teoria dos tipos e a teoria dos radicais. Outros pontos de destaque no caso histórico foram o envolvimento de vários cientistas, de vários países, e a relação do conceito de valência com os estudos sobre ligação, periodicidade e estrutura química, além de mudanças na nomenclatura e notação utilizadas. Num segundo momento, investigou-se a presença do conceito de valência nos livros didáticos selecionados, buscando uma análise qualitativa do material, tendo como referencial a análise textual discursiva. Os critérios de análise incluem: localização do assunto no livro, a nomenclatura e a notação utilizada, a definição fornecida e se ela está atrelada a alguma determinação histórica, matemática ou experimental, a presença do contexto histórico e do desenvolvimento do conceito ao longo dos anos, quais assuntos se apresentam correlacionados e quais os usos e aplicações dados à valência. Observou-se nos livros: a ausência de discussões mais aprofundadas a respeito da história da ciência; a grande importância dada pelos autores ao conceito de valência; a existência de um período de transição entre o conceito clássico e o eletrônico, ocorrido pouco tempo depois da construção do conceito eletrônico pelos cientistas; e uma mudança no enfoque da ciência química apresentada nos livros, os quais gradativamente deixam de reconhecer a existência de incertezas e lacunas no conhecimento químico.

Palavras-chave: valência, livros didáticos, química geral, história da química

Abstract

NOGUEIRA, H. S. A. *The concept of valence in university-level General Chemistry textbooks in the first decades of the twentieth century*. ix+86 p. Master thesis. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ensino de Ciências (Graduate Program in Science Education), University of São Paulo, São Paulo, 2018.

This dissertation analyzes the approaches to the concept of valence in university-level general chemistry textbooks published in the USA throughout the first decades of the twentieth century. A historical case study about the development of the concept of valence in late nineteenth and early twentieth century is presented. It is shown that the concept of valence emerged from two theories on the combination of elements: the theory of types and the theory of radicals. Other important points from the historical case study were the involvement of several scientists from various countries and the relationship between the concept of valence and studies on chemical bonding, periodicity and chemical structure. Changes in nomenclature and notation for valence were also noted. In a second moment, the presence of the concept of valence in selected textbooks was investigated, by means of a qualitative analysis based on discursive textual analysis. The criteria for analysis included: location of the subject in the textbook; nomenclature and notation used; definition provided and whether it is linked to some historical, mathematical or experimental method of determination; presence of the historical context and the development of the concept over the years; which subjects are related to valence; and which uses and applications were given to valence in the textbooks. The main results of such analysis include: the absence of in-depth discussions about the history of science; the importance given to the concept of valence by the authors; the existence of a transition period from the classical to the electronic concept of valence, which occurred shortly after the construction of the electronic concept by scientists; and a shift in the focus of chemical science presented in the textbooks, which gradually fail to recognize the existence of uncertainties and gaps in chemical knowledge.

Keywords: valence, textbooks, general chemistry, history of chemistry.

Sumário

1. Introdução-----	1
1.1 O conceito de valência-----	1
1.2 Livros didáticos-----	2
1.3 Objetivos-----	3
2. Aspectos metodológicos-----	5
2.1 A contemporânea Historiografia da Ciência-----	5
2.2 Análise Textual Discursiva-----	7
2.3 Caracterização do <i>corpus</i> -----	8
2.4 Critérios para análise dos livros didáticos-----	10
3. Estudo de caso – A construção do conceito de valência----	14
3.1 Alguns cientistas envolvidos-----	17
3.2 Concepções de valência – diferentes nomenclaturas e notações-----	18
3.3 A Teoria dos Radicais-----	24
3.4 A Teoria dos Tipos-----	29
3.5 Estrutura química e valência-----	35
3.6 Ligação química e valência-----	38
3.7 Periodicidade química e valência-----	41
4. Análise dos livros didáticos de química geral-----	46
4.1 Análise dos livros didáticos por décadas-----	46
4.1.1 Anos 1890-----	46
4.1.2 Anos 1900-----	48
4.1.3 Anos 1910-----	50
4.1.4 Anos 1920-----	53
4.1.5 Anos 1930-----	56
4.1.6 Anos 1940-----	60
4.1.7 Anos 1950-----	65

4.1.8 O livro de Partington (1966; 1ª. ed., 1946)-----	67
4.2 Comparação entre as décadas-----	69
5. Considerações Finais -----	72
6. Referências Bibliográficas-----	75
Anexo: Livros didáticos analisados-----	84

1. INTRODUÇÃO

1.1 O conceito de valência

O conceito de valência, assim como outros conceitos científicos, foi sendo construído e reconstruído ao longo de anos, até se tornar o que conhecemos hoje. Entre o final do século XIX e o início do século XX, o conceito ganhou destaque nos trabalhos de diversos químicos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, e no século XX se modificou com as novas teorias atômicas e contribuições originadas na física quântica (ROCKE, 1981; KAUFFMAN, 1972; ZAVALLETTA, 1988; ARAUJO NETO, 2007).

Devido à importância do conceito de valência para a definição da estrutura química de moléculas e para o entendimento das ligações químicas, ele foi apresentado em livros didáticos tanto de ensino médio quanto de ensino superior. Na primeira metade do século XX, já eram publicados artigos que propunham formas de melhorar o ensino do conceito de valência e de outros relacionados a ele (por exemplo, formulação dos compostos e balanceamento de equações químicas). Jones (1945), Flood (1935) e Frank (1929) relatam as diversas definições para o conceito de valência utilizadas pelos livros didáticos e pelos professores. Os três autores concordavam que essa multiplicidade de definições era fator de confusão para os estudantes iniciantes em Química, gerando dificuldades no ensino dessa disciplina e desestimulando os estudantes a seguirem seus estudos na área. Outros trabalhos desse período questionam qual deveria ser a abordagem para o conceito de valência: tradicional (simplificada), em termos de combinação de elementos; ou eletrônica (aprofundada), em termos de elétrons. Nesse contexto, também a ordem em que os conceitos deveriam ser apresentados para os alunos era objeto de discussão, visando minimizar as dificuldades e diminuir a memorização no ensino de química (ZIMMERMANN, 1925; BURT, 1930; WAKEHAM, 1946). Discussões como essas foram retomadas, no final do século passado, por Garritz e Rincón (1997), em artigo no qual apresentam um breve histórico da construção do conceito de valência e de número de oxidação, e discutem o uso do primeiro no lugar do segundo para o balanceamento de equações químicas, no sentido de favorecer a

aprendizagem significativa, em vez da assimilação mecânica de algoritmos para o balanceamento. Na presente dissertação, o ensino do conceito de valência será abordado por meio da análise de livros didáticos destinados ao ensino superior de química.

1.2 Livros didáticos

Os livros didáticos para o ensino superior foram escolhidos como objeto de análise devido a sua reconhecida importância no processo de formação de novos cientistas e professores (KUHN, 2009; CAMPOS, CACHAPUZ, 1997). Já foi observado que os livros didáticos exercem grande influência sobre os estudantes e professores, sendo considerados inquestionáveis por muitos deles (CORACINI, 1999; CAMPANARIO 2001). Apesar disso, ainda há uma carência nas investigações científicas sobre livros didáticos para o ensino superior, quanto a aspectos ontológicos e epistemológicos dos conceitos químicos, e suas implicações para o processo de ensino-aprendizagem (BENSAUDE-VINCENT, 2006; SOUZA *et al.*, 2011).

De acordo com a concepção de Kuhn, os livros didáticos são responsáveis pela transmissão dos paradigmas aceitos e da linguagem usada pela comunidade científica da época em que foram publicados, exercendo, por isso, papel fundamental na formação de cientistas e outros profissionais (KUHN, 2009). Choppin, por sua vez, destaca que os livros didáticos são também responsáveis, além do suporte à transmissão dos conhecimentos considerados necessários, por permitir a prática de métodos didáticos, a construção de uma identidade de grupo, e pelo desenvolvimento do espírito crítico das novas gerações (CHOPPIN, 2004). Além disso, vale ressaltar que os livros didáticos sofrem pressões políticas, sociais e econômicas e que, para serem publicados e utilizados, precisam ser negociados entre o autor, o público (professores e universidades), a mídia (editoras) e o Estado (BENSAUDE-VINCENT, 2006; OLESKO, 2006). Dessa forma, esses aspectos justificam que os livros didáticos sejam tomados como fontes históricas para caracterizar a ciência e seu ensino em uma determinada época.

Trabalhos recentes buscaram relacionar a análise de livros didáticos de química à história da ciência, sob diferentes perspectivas. Niaz (2000),

Fernandes e Porto (2012) e Leite e Porto (2015) investigaram a inclusão de aspectos da história da ciência no conteúdo dos livros. Seus resultados apontaram para a ausência de questões históricas na maioria das obras analisadas e para a superficialidade na abordagem dessas questões, quando estão presentes. Niaz (2000) investigou a apresentação da teoria cinética molecular dos gases em livros didáticos para o ensino médio publicados nos EUA no final do século XX. Fernandes e Porto (2012) investigaram como a história da química é abordada em alguns dos livros didáticos mais recomendados em cursos de química de nível superior no Brasil. Leite e Porto (2015), por sua vez, investigaram a apresentação da tabela periódica em livros de química geral voltados para o ensino superior, publicados no Brasil ao longo do século XX. Esses trabalhos evidenciam algumas das dificuldades do processo de ensino e aprendizagem dos conceitos e, principalmente, do fazer ciência, causadas pela ausência e superficialidade da abordagem histórica utilizada pelos livros didáticos. O artigo de Leite e Porto (2015) indicou também que a análise de livros didáticos publicados ao longo de um certo período poderia oferecer contribuições para a compreensão tanto das transformações na própria ciência quanto de seu ensino. Assim sendo, na presente dissertação se optou por seguir um caminho de pesquisa inspirado no referido artigo – mudando, porém, o foco.

Foram escolhidos para análise, no presente trabalho, livros didáticos para o ensino superior publicados nos EUA nas primeiras décadas do século passado. A escolha se justifica pela grande influência dos EUA na construção da ciência e no desenvolvimento de diversas teorias químicas no período compreendido entre o final do século XIX e as primeiras décadas do século XX. Nessa época, o conceito de valência, que desempenhava papel relevante no corpo do conhecimento químico, sofreu modificações em função do desenvolvimento das teorias sobre a estrutura atômica.

1.3 Objetivos

O presente trabalho se volta para o conceito de valência, buscando caracterizar de que forma esse conceito foi apresentado em livros didáticos, entendidos como material de grande importância no processo de formação de

profissionais da área química, sejam eles pesquisadores, professores ou químicos industriais.

Dessa forma, esta dissertação apresenta uma abordagem histórica do desenvolvimento do conceito de valência, seguida por uma análise da apresentação desse conceito nos livros, visando atingir os seguintes objetivos:

- i) fazer um estudo de caso histórico a respeito do desenvolvimento do conceito de valência na segunda metade do século XIX e início do século XX;

- ii) investigar as modificações na forma de apresentar e discutir o conceito de valência em livros didáticos de química geral para o ensino superior publicados nos EUA entre os anos de 1890 e 1959, e comparar os diferentes livros e períodos.

Com isso, busca-se fornecer contribuições para a compreensão do processo que envolve a consolidação e a difusão do conhecimento químico por meio dos livros didáticos.

2. ASPECTOS METODOLÓGICOS

O presente trabalho é dividido em duas partes: o estudo de caso histórico a respeito da construção e desenvolvimento do conceito de valência na segunda metade do século XIX e início do século XX; e a análise da apresentação desse conceito em livros didáticos de química geral publicados nos EUA entre os anos de 1890 e 1959. Dessa forma, foram usadas duas metodologias distintas, uma para cada parte do trabalho: a contemporânea historiografia da ciência na primeira parte, e a análise textual discursiva na segunda parte.

2.1 A contemporânea Historiografia da Ciência

Para o estudo de caso histórico, foram seguidos parâmetros da contemporânea historiografia da ciência, que visa uma análise interpretativa do processo de construção do conhecimento científico, utilizando critérios historiográficos desenvolvidos a partir de meados do século XX.

A pesquisa em história da ciência se baseia em fontes primárias (produzidas pelos cientistas no período que é investigado pelo historiador) e secundárias (produzidas posteriormente e baseadas nas fontes primárias). Ambos os tipos de fonte foram usados neste trabalho, buscando obter uma visão mais ampla dos dados e de suas consequências e desdobramentos na construção da ciência. Um problema relacionado às fontes é o idioma em que foram produzidas. Considerando que as traduções podem conter modificações e não serem totalmente fidedignas, buscou-se quando possível ler os originais (quando se tem acesso e conhecimento do idioma no qual está escrito), ou obter mais de uma tradução, para comparar e identificar possíveis discrepâncias.

Segundo Kragh (2001), a historiografia da ciência se ocupa tanto do conhecimento científico quanto da atividade dos cientistas; sendo assim, podemos considerar que se ocupa da construção e do desenvolvimento de um conceito científico e de sua relação com a sociedade e com outros conceitos. Dessa forma, a contemporânea historiografia da ciência se caracteriza por uma visão abrangente, não se restringindo ao conhecimento científico como algo

isolado, mas buscando as implicações e dificuldades relacionadas a determinado conceito. Essa caracterização pode ser contraposta a uma abordagem historiográfica muito comum nas primeiras décadas do século XX, de acordo com a qual a ciência se desenvolveria em uma trajetória linear e acumulativa, guiada pelas “verdades” da Natureza descobertas por “gênios”. Essa abordagem era utilizada, particularmente, por cientistas que, ao final de suas carreiras científicas, voltavam seus estudos para a própria ciência (DEBUS, 1991; ALFONSO-GOLDFARB *et al.*, 1994). Resquícios dessa concepção para a história da ciência podem ser encontrados até os dias de hoje, especialmente em textos e vídeos de divulgação que, por exemplo, exaltam um cientista em particular ou buscam identificar os chamados “pais” de determinada ciência.

Canguilhem (2009) destaca a diferença entre o objeto da ciência, relacionado aos fenômenos naturais e aos conceitos que buscam explicá-los, e o objeto da história da ciência, relacionado aos acontecimentos objetivos e sua análise, ou seja, aos discursos produzidos acerca dos fenômenos da Natureza. Assim, Canguilhem (2009) também destaca o aspecto dinâmico do objeto da história da ciência: à medida que a própria ciência se transforma com o passar do tempo, os discursos produzidos sobre ela são ressignificados – de modo que a historiografia da ciência periodicamente se renova.

A metodologia adotada para o estudo de caso se baseia no mapeamento de conhecimentos científicos e fatos históricos, buscando compreender o pensamento da época, por meio da leitura de fontes primárias, principalmente, e, também, de fontes secundárias. A interpretação desses documentos históricos, prezando pelos critérios de fidedignidade e consistência, busca compreender a relação entre a sociedade da época e os conhecimentos científicos então produzidos. Investiga-se, assim, por que os conceitos surgiram, por que eles foram abandonados ou modificados, quais as demandas sociais para isso e quais os problemas existentes na época que estavam a exigir uma resposta que não era dada pelo conhecimento até então existente (KRAGH, 2001; CANGUILHEM, 2009; MARTINS, 2011). Essa perspectiva, na atualidade, representa uma superação da antiga dicotomia entre externalismo (que considerava as influências sociais, políticas,

econômicas, religiosas – enfim, os fatores externos à ciência como determinantes de seu desenvolvimento) e internalismo (que considerava apenas os fatores internos à própria ciência, como se seu desenvolvimento ocorresse fora do contexto social) (DEBUS, 1991; ALFONSO-GOLDFARB *et al.*, 1994).

Dessa forma, o estudo de caso aqui desenvolvido foi guiado pela investigação das diferentes teorias que influenciaram e foram influenciadas pela teoria de valência, considerando seus principais formuladores, os locais em que essas teorias foram criadas e desenvolvidas, e os problemas que visavam responder, delineando o contexto de sua formulação. Além disso, por se tratar de um conceito que se modificou ao longo do tempo, buscou-se também analisar as modificações em termos da nomenclatura e da notação utilizadas. A subsequente análise dos livros didáticos permitiu obter também informações acerca do tempo decorrido para a aceitação e ampla utilização dessas modificações no contexto do ensino de química geral, configurando essas obras como fontes historiográficas primárias.

2.2 Análise Textual Discursiva

A análise dos livros didáticos utilizou elementos da análise textual discursiva, de forma semelhante à utilizada por Pimentel (2001). De acordo com essa metodologia, primeiramente, são escolhidos os livros a serem analisados; em seguida, o material é organizado, destacando-se o que se considera mais importante para a pesquisa, por meio de uma primeira leitura, fichamento dos livros e seleção das unidades de análise. A organização, leituras e análises do material sofrem, então, sucessivas revisões e reelaborações até o final da pesquisa, conforme os critérios e as categorias criadas no processo de análise dos documentos. Por fim, é feita uma análise das categorias criadas (devem ser internamente homogêneas, externamente heterogêneas, coerentes e plausíveis), por meio de interpretações e inferências dos pesquisadores, resultando numa síntese de tudo aquilo que foi encontrado.

Essa metodologia foi escolhida por permitir duas reconstruções concomitantes, relevantes para o estudo, de acordo com Moraes e Galiazzi (2006): as reconstruções “1. do entendimento de ciência e de seus caminhos

de produção. 2. do objeto da pesquisa e de sua compreensão”. Dessa forma, a análise textual discursiva pode ser útil em estudos de história da ciência, pois permite estudar e compreender o assunto rompendo com ideias e interpretações já existentes, bem como permite verificar mudanças nas diferentes categorias de análise construídas. Além disso, a análise textual discursiva propicia um trabalho investigativo constante. Ao longo do processo, são reconstruídos conceitos e visões, e são reinterpretados os materiais já analisados e reanalisados constantemente, partindo do princípio de que, no início da pesquisa, não se tem uma visão clara e completa do que se vai encontrar.

2.3 Caracterização do *corpus*

Os livros didáticos analisados foram selecionados a partir de um conjunto de obras localizadas na biblioteca da *Chemical Heritage Foundation* (CHF, Filadélfia, EUA), uma instituição dedicada à preservação da memória sobre a química nos EUA. Em estágio de pesquisa realizado entre junho e julho de 2015, o orientador deste trabalho fez um levantamento de livros didáticos de química geral publicados nos EUA entre 1890 e 1959 disponíveis na biblioteca da CHF. O total de livros foi delimitado buscando-se localizar sua presença também nos catálogos de bibliotecas de algumas universidades estadunidenses selecionadas, destacadas pela pesquisa e ensino de química no século passado (a saber: Harvard University, Johns Hopkins University, University of Wisconsin-Madison e University of California - Los Angeles). Assim, chegou-se a uma amostra de 84 livros, em geral presentes em duas ou mais das instituições consultadas, os quais foram copiados em parte, ou baixados na íntegra quando disponíveis na Internet. Dessa amostra foram pré-selecionados 75 livros que apresentavam e discutiam o conceito de valência, sobre os quais foi feita uma primeira análise, e dentre os quais foram selecionados, para análise mais aprofundada, os mais representativos de cada década ou abordagem.

Foi encontrada uma quantidade significativa de livros para cada década. Da década de 1960 foi selecionada apenas uma obra, por haver despertado um interesse especial: ter sido escrita por um químico que se notabilizou como

historiador dessa ciência, James R. Partington (1886–1965). Embora a edição do livro de química geral de Partington a que tivemos acesso seja de 1966, sua primeira edição data de 1946, inserindo-se, portanto, no período abrangido pelas demais obras da amostra.

A análise dos livros visou identificar as características do ensino e suas modificações ao longo do tempo. O período de abrangência da pesquisa foi definido considerando a relevância do conceito de valência no contexto do ensino, tendo se observado que esse conceito perdeu importância a partir do final dos anos 1950, período no qual as explicações eletrônicas e quânticas para conceitos clássicos da química se consolidaram. Além disso, optamos por não avançar no período posterior ao lançamento do *Sputnik* (1957), considerado como um marco que levou a reflexões sobre o ensino de ciências em geral (incluindo o ensino de química) no Ocidente e ao surgimento de diferentes projetos para a reformulação desse ensino.

A Tabela 1 mostra a distribuição da quantidade de livros por década em nossa amostra:

Tabela 1 – Distribuição dos livros didáticos por década

Década	Quantidade de livros pré-selecionados
1890	6
1900	7
1910	13
1920	15
1930	12
1940	10
1950	11
1960	1

A análise dos livros foi feita de acordo com critérios propostos a partir de leituras preliminares do material. Esses critérios se voltam para a investigação da natureza do conceito de valência, a presença ou ausência da história do conceito, qual a abordagem e a relevância dada ao conceito, e qual a posição

em que o conceito se encontra no texto em relação a outros conceitos relacionados (como a tabela periódica dos elementos, por exemplo). Nesse processo, se procurou investigar as mudanças nos livros didáticos e suas relações com mudanças na própria ciência química durante as primeiras décadas do século XX.

2.4 Critérios para análise dos livros didáticos

Antes e durante o primeiro contato com o material, o qual foi feito após o estudo de caso e guiado também por ele, foram definidos sete critérios de análise, os quais são descritos a seguir.

i) Localização e frequência do conceito no livro

Esse critério busca identificar a localização e o espaço (uma seção de um capítulo ou um capítulo inteiro) em que o conceito é apresentado no livro, o que pode constituir um indício da importância dada ao conceito pelo autor do material. Se o conceito é retomado ao longo do livro, teria maior relevância do que um conceito que aparece uma única vez; se o conceito aparece no início, pode ser fundamental para o entendimento de outros conceitos apresentados ao longo do livro; se aparece na metade, pode ser dependente de outros conceitos, mas relevante para conceitos posteriores; ou, se apresentado no final, pode ser uma consequência de diversos conceitos anteriores, ou algo isolado.

ii) Nomenclatura e notação utilizada para se referir ao conceito

Durante a construção e o desenvolvimento do conceito de valência, a nomenclatura e a notação utilizadas para se referir a ele foram sendo modificadas, como está descrito adiante, na seção 3.1. Assim, a nomenclatura e a notação escolhidas pelo autor do livro didático pode indicar uma relação direta com um conceito mais antigo, ou com uma versão mais moderna do conceito.

iii) Definição do conceito

O conceito de valência foi sendo construído e modificado ao longo dos anos. Logo, pode-se caracterizar as transformações no conceito também nos livros didáticos, por vezes com certo atraso temporal em relação à publicação das novas definições na literatura científica. Em geral, novos conceitos demoram para serem aceitos em consenso pela comunidade científica, e a incorporação aos livros didáticos costuma ocorrer somente após essa aceitação.

iv) Determinação do valor da valência

A determinação do valor de uma grandeza química está intimamente relacionada com o fazer ciência; logo, a forma como cada livro apresenta a determinação da valência pode oferecer uma indicação da importância atribuída à metodologia científica e aos aspectos práticos da atividade química. Sendo assim, cada livro pode apresentar ou não as diferentes formas de se determinar os valores de valência, tanto experimentais, quanto por meio da análise de fórmulas químicas, ou mesmo matemáticas (isto é, por meio da relação entre outras grandezas determinadas experimentalmente, como as massas atômicas e massas equivalentes).

v) História da construção do conceito e relação com a química orgânica

A história da elaboração de um conceito químico, ao ser apresentada em um material didático, pode ajudar o estudante a compreender aspectos do trabalho científico, desmitificando ideias como a de que os conceitos surgem prontos, ou que cientistas geniais chegam ao conceito sozinhos e de forma rápida. No caso do conceito de valência, que foi se modificando ao longo dos anos, a história também seria útil para mostrar que a ciência se encontra em constante mudança, que apresenta controvérsias (como a questão da variação ou não da valência para um dado elemento químico) e que, muitas vezes, as novas ideias levam tempo para serem aceitas e apresentadas para as novas gerações em materiais didáticos. Dessa forma, se investigou se os livros exploram

esse aspecto ou se, simplesmente, apresentam o conceito sem nenhuma referência histórica.

A teoria de valência foi construída no âmbito da química orgânica. Por isso, seria de se esperar que os livros que comentam a história do conceito estabelecessem alguma associação com a química orgânica.

vi) Relação da valência com outras teorias

A teoria de valência levou ao desenvolvimento de outras teorias, que visavam aprofundar a ideia de combinação entre os elementos e classificar os elementos.

Essas outras teorias que foram apresentadas, discutidas ou simplesmente mencionadas nos livros didáticos analisados são:

- a teoria estrutural. Além da combinação entre os elementos ser uma questão muito discutida na segunda metade do século XIX – contexto em que surgiu a teoria de valência – havia outras questões importantes, a ela relacionadas: como representar essa combinação, e como seria o arranjo dos átomos em três dimensões. Questões como essas levaram à criação da teoria estrutural. Assim, seria de se esperar que alguns livros apresentassem os conceitos de valência e estrutura em um mesmo momento, e os relacionassem;

- a tabela periódica. Este é um assunto central em muitos livros de química, e se tornou um símbolo dessa disciplina, por representar, de maneira sistemática, um grande número de propriedades dos elementos. Uma delas é a valência do elemento ou seu *poder de combinação* – expressão usada por Dmitri Mendeleev (1834 – 1907) no artigo em que apresentou pela primeira vez sua tabela periódica. Dessa forma, eram esperadas menções à variação periódica da valência dos elementos químicos nos livros didáticos, particularmente em capítulos dedicados à apresentação da tabela periódica;

- teorias sobre a ligação química. Estas teorias buscam explicar como ocorre a combinação dos elementos, ou seja, qual seria a natureza da valência, a que ela corresponderia em termos ontológicos, e como ela atuaria. Dessa forma, era esperado identificar uma relação

direta entre os conceitos de valência e de ligação química nos livros, seja em termos clássicos de poder de combinação, ou em termos eletrônicos de ligação de valência e elétrons de valência.

vii) Usos e aplicações para o conceito

O conceito de valência é bem amplo, e pode ser utilizado para diversas finalidades, como a proposição de fórmulas de compostos, escrita e balanceamento de equações químicas, previsão da composição química de substâncias e nomenclatura dos compostos, entre outras aplicações. Além disso, o conceito integra explicações a respeito de estrutura e ligações químicas, aspectos que já foram tratados em critérios apresentados acima.

Conforme mencionamos, esses critérios foram propostos tendo o estudo de caso histórico como um referencial. Assim sendo, antes de passar à análise dos livros didáticos, apresentamos, no capítulo que se segue, o estudo de caso sobre o processo de construção do conceito de valência na segunda metade do século XIX e início do século XX.

3. ESTUDO DE CASO – A CONSTRUÇÃO DO CONCEITO DE VALÊNCIA

Na atualidade, o conceito de valência ainda está presente nas aulas e nos livros de química geral, sendo útil para a formação e no trabalho dos químicos. Segundo o *Compendium of Chemical Terminology* (também conhecido como *Gold Book*) da IUPAC¹, valência (em inglês, *valence*) se refere ao número máximo de átomos univalentes, como o hidrogênio, a que o átomo sob consideração pode se unir ou substituir. Para além dessa definição clássica, o termo “valência” é encontrado adjetivando vários outros termos, como nas expressões: camada de valência, elétrons de valência, ligação de valência e outras. Ou seja, embora a definição clássica não tenha sido totalmente superada, o termo agora é mais amplo e utilizado em várias áreas da química, o que pode ser observado desde o final do século XIX e início do século XX, com o advento da teoria estrutural e da quântica.

A transformação do conceito ao longo do tempo esteve relacionada, além das conexões teóricas, com o aperfeiçoamento de técnicas e equipamentos de análise durante o século XIX, realizado por químicos visando à produção e caracterização de novos materiais e substâncias, principalmente orgânicas. Isso pode ser constatado em artigos de Edward Frankland (1825 – 1899), nos quais o autor destaca a importância de modificações promovidas em certos instrumentos e técnicas, por ele descritos, para a caracterização e produção em larga escala das novas substâncias (FRANKLAND, 1854, 1855 e 1856). Esse processo também foi caracterizado em trabalhos da área de história da química, como os artigos de Russell (2000) e Seyferth (2001).

Desde meados do século XIX, já se considerava a importância do conceito de valência para os estudos sobre a estrutura da matéria (ROCKE, 1981). Inicialmente chamado de atomicidade, o conceito ganhou força nos trabalhos de Friedrich August Kekulé (1829 – 1896), Alexander Butlerov (1828 – 1886), Frankland, Archibald Couper (1831 – 1892), Alfred Werner (1866 –

¹A IUPAC (*Interational Union of Pure and Applied Chemistry*) é uma organização internacional, formada por sociedades nacionais de química, e dedicada à sistematização e desenvolvimento da química no mundo.

1919), entre outros, durante o período compreendido entre o final do século XIX e o início do século XX (KAUFFMAN, 1972; ROCKE, 1981; ZAVALETTA, 1988; ARAÚJO NETO, 2007). A história registra uma clássica disputa entre Kekulé e Werner, que respectivamente defendiam ser constante ou variável a natureza da valência de um elemento (KUZNETSOV, 1980; RUSSEL, 1971; PALMER, 1944). Já no século XX, o conceito de valência sofreu as influências da mecânica quântica e de novas teorias atômicas, como nos trabalhos de Gilbert Lewis (1875 – 1946) (SHAIK e HILBERT, 2004; BALLHAUSEN, 1979). A história da construção desse conceito foi dividida em três períodos por Araújo Neto (2007), caracterizados pela emergência e desenvolvimento do conceito, entre os anos de 1850 e 1870; pela ampla divulgação e utilização do conceito, entre os anos de 1870 e 1920; e por fim, após 1920, pela modificação do conceito pela aplicação e influência da mecânica quântica.

Ao longo da trajetória de construção e modificação do conceito de valência, é possível observar sua transformação de um conceito que visava explicar a estrutura química de compostos orgânicos para um conceito que atualmente é usado para descrever as ligações químicas, tanto em moléculas orgânicas quanto inorgânicas.

Dessa forma, o conceito de valência e sua construção ao longo dos séculos XIX e XX é um exemplo de como a ciência evolui por cooperação e interdependência. A história do conceito de valência mostra vários cientistas que trabalharam em teorias distintas (teoria dos radicais e teoria dos tipos, que serão abordadas mais adiante) e por toda a Europa, principalmente Alemanha (onde havia uma forte química orgânica sintética e estudos sobre afinidade química), Inglaterra (estudos sobre eletroquímica e sobre modelos atômicos) e França (país consagrado como berço da “nova química” de Antoine Lavoisier [1743 – 1794] e seus colaboradores, e no qual também se destacaram os estudos sobre afinidade química). Não se pode desconsiderar que a forte presença da química em vários países da Europa se deve também ao estabelecimento de instituições de ensino de ciências, de sociedades científicas e ao intercâmbio entre seus membros nos séculos XVIII e XIX (ROCKE, 1993; GAY, 2000; PIPPARD, 2002; BROCK, 2013). Embora muitas discussões e disputas de autoridade ou por apoio tenham ocorrido, essa

diversidade de pesquisas e pessoas levou a uma evolução relativamente rápida do conceito de valência e à resolução de problemas da época, como o estabelecimento de fórmulas estruturais e a caracterização dos produtos de reações químicas (RUSSELL 1971).

A transformação das ideias sobre valência somente foi possível devido a outros conceitos que já estavam, de certa forma, estabelecidos, e que geraram um contexto científico favorável. Esse contexto incluía, no caso em estudo: a invenção da pilha e o desenvolvimento da eletroquímica; a teoria atômica de Dalton; a lei da composição constante e a lei das proporções múltiplas; o dualismo de Lavoisier e Jöns Jacob Berzelius (1779 – 1848); e o amplo trabalho de síntese e caracterização de compostos orgânicos (GAY 1979). Esses conceitos não eram consensualmente aceitos pela comunidade científica da época – principalmente a teoria atômica, pois havia ainda uma grande desconfiança sobre a real existência dos átomos como entidades físicas indivisíveis. Entre os nomes envolvidos na construção da teoria de valência, havia apoiadores e opositores da concepção de átomos. Alexander Williamson (1824 – 1904), por exemplo, utilizou a teoria da valência para defender a teoria atômica, enquanto Frankland a utilizou para demonstrar que uma teoria metafísica – como era considerada por muitos a teoria atômica, por não possuir evidências diretas – não era necessária para explicar os compostos químicos (BROCK e KNIGHT, 1965; CHALMERS, 2008). Por fim, é preciso considerar a importância do estudo da química orgânica para o desenvolvimento econômico, principalmente da Alemanha, uma vez que o crescimento e aprimoramento das sínteses orgânicas permitiram a significativa expansão das indústrias químicas, que se tornaram uma grande força econômica na Europa (RUSSELL, 1987).

O presente estudo de caso mostra diferentes facetas do desenvolvimento do conceito de valência. Inicialmente, são focalizados alguns dos cientistas cujos trabalhos estão relacionados à construção desse conceito, bem como as mudanças na nomenclatura e notação da valência. Após essa parte introdutória, são focalizadas as duas rotas principais que coexistiram durante um período, e que depois deram origem à teoria de valência (GAY, 1979): a teoria dos tipos e a teoria dos radicais. Embora aqui sejam diferenciadas, as duas teorias se confundiam muitas vezes, e os autores da

época podiam migrar de uma para outra com certa facilidade (FISHER, 1974). Finalmente, se aborda a aplicação do conceito de valência nos estudos sobre estrutura, ligação e periodicidade química.

3.1 Alguns cientistas envolvidos

Muitos cientistas estiveram envolvidos direta ou indiretamente na construção e desenvolvimento do conceito de valência ao longo da segunda metade do século XIX e primeira metade do século XX. Os mais conhecidos e citados são Kekulé e Frankland. O primeiro foi um químico orgânico alemão que se dedicou à elaboração da teoria dos tipos. Kekulé publicou inúmeros trabalhos nos quais apresentava aplicações e exemplos dos conceitos de tipo e de valência, principalmente em compostos orgânicos, para os quais estabeleceu uma teoria completa. Frankland foi um químico britânico que se dedicou à elaboração da teoria dos radicais, tendo sido muito influente na área de notação e na discussão sobre a relação da valência com os compostos orgânicos saturados e insaturados. As ideias de Kekulé e Frankland serão abordadas em maior profundidade nas seções seguintes, com destaque para a teoria dos tipos e a teoria dos radicais. Ambas possuíam o mesmo objetivo de organizar e explicar os compostos orgânicos, mas surgiram de forma praticamente independente e foram posteriormente unificadas, servindo como bases para a teoria de valência (RUSSELL, 1971).

Muitos outros cientistas contribuíram para o processo de elaboração do conceito de valência. A seguir são citados alguns, seguindo o levantamento feito por Russell (1971). Odling foi um químico britânico que facilitou a propagação da ideia de valência por criar uma primeira forma de notação (aspas escritas junto com o símbolo do elemento químico). Williamson, químico britânico, foi um dos criadores do conceito de tipo químico, trabalhou na identificação de radicais poliatômicos e depois de tipos condensados, tendo sido um grande apoiador e divulgador da teoria atômica e de sua relação com o conceito de valência (BROCK e KNIGHT, 1965; BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992). Kolbe foi um químico alemão que trabalhou intensamente na parte experimental, obtendo muitos dados que foram interpretados como apoio às teorias de outros químicos, como Frankland, tendo também

colaborado na elaboração da teoria do carbono tetravalente. Couper, químico britânico, por ter morrido muito jovem foi rapidamente esquecido, mas trabalhou intensamente na produção de dados e na construção de uma notação para a valência. Alexander Crum Brown (1838 – 1922) deu continuidade aos trabalhos de Couper e acabou ganhando os créditos pelos trabalhos de seu professor, inclusive a notação da valência por meio de traços entre os símbolos dos elementos (GAY, 1979).

Há ainda outros que não foram incluídos diretamente por Russell entre os que ele chamou de “fundadores da teoria de valência”, mas que são citados pelo próprio Russell e outros autores no contexto da história desse conceito. Por exemplo, Mendeleev incorporou ideias sobre a valência em sua classificação periódica; Loschmidt criou a representação por círculos, depois aperfeiçoada por Kekulé; Werner foi um dos defensores e estudiosos da valência variável e da estrutura química em compostos inorgânicos; Butlerov realizou inúmeros trabalhos em termos da estrutura química dos compostos; Stanislao Canizzaro (1826 – 1910) estudou os metais e suas múltiplas valências, e trabalhou na determinação de pesos atômicos – entre outros.

3.2 Concepções de valência – diferentes nomenclaturas e notações

A nomenclatura e a notação usadas para esse conceito se modificaram ao longo do tempo, assim como o próprio conceito. No período estudado, segunda metade do século XIX e primeira metade do século XX, é possível caracterizar três concepções distintas para a valência: inicialmente, como (1) propriedade numérica dos átomos; depois, como uma (2) interação entre os átomos; e, por último, como (3) sinônimo de ligação química (RUSSELL, 1971).

Em relação à nomenclatura, Kuznetsov (1980) procurou caracterizar as mudanças no nome atribuído ao conceito que hoje chamamos de valência. Outros termos foram usados previamente, tais como: *basicidade*, proposto em 1852 por Williamson; *atomicidade*, usado em 1857 por Kekulé; *equivalência* e *quantivalência*, usados também por Kekulé a partir de 1858. Nesse momento, surgiria nos trabalhos de Kekulé o termo *valência*, como uma forma reduzida e abreviada das palavras “equivalência” e “quantivalência”. Esses três termos estariam relacionados pela mesma raiz latina, *valens*, cujo significado estaria

ligado à ideia de força; assim, valência sugere um “poder” ou uma “força de combinação” existente entre dois elementos.

Em relação à concepção (1), Russell (1971), assim como Kuznetsov (1980), cita as diferentes classificações dadas aos elementos químicos usando o referido conceito como critério, ou seja, classificavam-se os elementos de acordo com seu número de valência. Entendia-se a valência como força de combinação, considerada intrínseca ao elemento e, portanto, independente das condições e dos outros átomos aos quais o elemento se une. Quando o termo usado era basicidade, os elementos eram classificados usando-se um prefixo designativo de um numeral, seguido pela palavra básico, ou seja, monobásico, dibásico, e assim por diante. Quando o termo empregado era atomicidade, a classificação se dava usando o prefixo de numeral seguido da palavra atômico, ou seja, monoatômico, diatômico, e assim por diante. Quando o termo escolhido passou a ser valência, ou um de seus correlatos (equivalência e quantivalência), houve duas nomenclaturas. Em uma delas, o prefixo de numeral era seguido do radical *valente*, ou seja, univalente, bivalente, etc., nomenclatura que foi apresentada e utilizada pela primeira vez por August von Hofmann (1818 – 1892) em 1865, e é usada até os nossos dias. A segunda nomenclatura foi proposta por William Odling (1829 – 1921) em 1864, utilizando os termos *mônada*, *díade*, *tríade*, e assim por diante, termos mais relacionados à ideia de ligação química entre os elementos.

Em relação à notação, duas formas foram utilizadas: primeiramente as aspas no canto superior direito do símbolo do elemento, como, por exemplo, H' e O'', apresentada por Odling em 1855 (CAMEL, 2010). Essa notação foi posteriormente substituída por algarismos romanos na mesma posição, como, por exemplo, H^I e O^{II}.

A concepção de valência (2), que se refere à interação entre os átomos, difere da concepção anterior, uma vez que não se trata mais de uma propriedade intrínseca do elemento, mas sim dependente do outro átomo ao qual se une. Essa concepção era a mais presente durante o século XIX, devido à dificuldade existente na época em se estudar os átomos de forma isolada, sendo mais fácil estudar seus compostos. Nesse contexto, foram utilizados inicialmente o termo *afinidade*, depois *atomicidade* e, por fim, valência. É

preciso deixar claro que o termo *atomicidade* não tinha, no século XIX, o mesmo significado que tem na atualidade, ou seja, naquela época se referia à afinidade entre dois elementos, e não à quantidade de átomos em uma molécula, como consideramos hoje em dia.

Ainda nessa concepção, uma primeira notação com parênteses ou chaves entre os elementos ou grupos de elementos (tipos ou radicais, conforme as teorias que serão descritas nas seções posteriores) foi usada por Williamson, Adolph Kolbe (1818 – 1884), Charles Gerhardt (1816 – 1856), Frankland, Butlerov, entre outros, conforme exemplificado na Figura 1.

Figura 1 - Representação por chaves (Russell, 1971, p. 95).

Essa notação foi criticada por Frankland (1861), que apontou a existência de mais de uma notação para um mesmo composto, dependendo dos tipos ou radicais considerados. Johann Loschmidt (1821 – 1895) propôs uma forma de representação utilizando círculos, cujo contato representava uma ligação química, a intersecção uma ligação múltipla, e tamanhos ou cores distintas representavam átomos distintos. A Figura 2 traz um exemplo, no qual os dois círculos menores representam átomos de hidrogênio e o círculo maior ao centro, com outro círculo concêntrico interior, representa o átomo de oxigênio.

Figura 2 - Molécula de água conforme a representação por círculos (Russell, 1971, p. 97).

Essa notação foi modificada por Kekulé, que relacionava o tamanho da representação para o átomo com sua valência, de forma proporcional, como pode ser exemplificado pela Figura 3 (observa-se que o tamanho da representação do átomo de carbono sugere suas quatro valências, sendo o hidrogênio monovalente). A representação dos átomos nas longas cadeias carbônicas fez com que esse tipo de notação ficasse conhecido como “fórmulas salsichas”.

Figura 3 - Representação de Kekulé: “fórmula salsicha” para o gás metano (Araújo Neto, 2007, p. 16).

Quanto à concepção (3) citada por Russell (1971), tem-se a identificação entre valência e ligação química. Desde os primeiros estudos sobre a combinação dos elementos até o final dos anos 1870, houve autores que consideraram esses termos como sinônimos, ainda que isso não fosse consenso na comunidade científica. Para evitar a confusão, alguns cientistas da época usavam atomicidade ou “valency” para indicar o poder de combinação dos átomos e “valence” ou ligação química para indicar a união entre dois átomos.

Nesse contexto em relação à notação, foi proposta a representação de linhas ligando os átomos, que inicialmente eram representados por círculos, e

depois passaram a ser, por simplicidade, representados apenas pelos seus símbolos químicos, como pode ser visto nas Figuras 4 e 5. Essa notação foi criada por Couper e Crum Brown, embora tenha sido conhecida somente pelo nome do último, e depois simplificada por Frankland, sendo usada até hoje. Tanto Crum Brown quanto Frankland ressaltaram que essa era apenas uma representação gráfica e não a realidade, sendo útil em muitos casos para explicar isomerismos e produtos de reação (CRUMBROWN, 1861; FRANKLAND e DUPPA, 1866; LARDER, 1967; RUSSELL, 1971; KOLB, 1978; ROCKE, 1981; ROCKE, 1983; SUTCLIFFE, 1996; VARITTER, 2001; JENSEN, 2009).

Figura 4 - Representação por círculos e traços (Russell, 1971, p. 102).

Figura 5 - Representação simplificada (Russell, 1971, p. 107).

Antes do modelo de Crum Brown ser aceito e amplamente utilizado, as formas de notação acima citadas podiam coexistir para indicar ambos os aspectos (valência e ligação) dos radicais (havia símbolos específicos para cada radical; por exemplo: “Me” para metila) e dos elementos, como se pode ver nas Figuras 6 e 7, retiradas de Frankland e Duppa (1864). A notação com números e chaves foi explicada por Frankland em artigo de 1866, dedicado somente a esse tema.

Figura 6 - Representação por chaves e aspas (Frankland e Duppa, 1864, p. 30).

Figura 7 - Representação por chaves e algarismos romanos (Frankland e Duppa, 1864, p. 18).

Alguns anos depois, já no início do século XX, Lewis propôs uma explicação eletrônica para a ligação química, e os traços passaram, então, a representar os elétrons compartilhados entre dois átomos, e não mais a valência dos elementos (LASZLO, 2002). Antes disso, Richard Abegg (1868 – 1910), em 1904, havia relacionado a valência com a distribuição eletrônica, conceituando valência (+) e contra-valência (-) como, respectivamente, o número de elétrons recebidos ou doados numa ligação (BADILLO *et al.*, 2004).

Um resumo das principais concepções e suas respectivas nomenclaturas e notações se encontra no Quadro 1.

Quadro 1 – Concepções de Valência

Concepção	Nomenclatura	Notação
<i>Propriedade numérica dos átomos</i>	Basicidade / Atomicidade	Aspas / Algarismos romanos no canto superior direito do símbolo
<i>Interação entre os átomos</i>	Afinidade / Atomicidade / Valência (<i>Valency</i>)	Parênteses / Chaves / Círculos entre os símbolos dos elementos
<i>Ligação química</i>	Valência (<i>Valence</i>)	Linhas entre os símbolos dos elementos

3.3 A Teoria dos Radicais

A teoria dos radicais surgiu no âmbito da química orgânica, uma área que, na metade do século XIX, ainda dava seus primeiros passos. Havia muitas questões em aberto, referentes à composição de certas substâncias, suas propriedades, suas reatividades, as causas da reatividade, etc. Assim como a teoria dos tipos, a teoria dos radicais buscava encontrar respostas para questões como essas. Nesse processo, seus adeptos foram descobrindo novas substâncias e as classificando e caracterizando. Essas teorias buscavam identificar o que haveria em comum em diferentes compostos, como um grupo de átomos unidos de determinada forma e que se conservaria ao transformar um composto em outro. Esses grupos de átomos seriam como peças de um jogo de montar, sendo que uma das teorias chamava essas peças de “tipos”, e a outra, de “radicais”. Havia, porém, diferenças entre essas duas teorias, como a possibilidade de se isolar esses grupos de átomos (somente aceita pela teoria dos radicais), e o tamanho dessas “peças” que constituiriam as substâncias.

Porém, as dificuldades dos químicos em isolar experimentalmente os radicais – uma vez que uma de suas características, segundo Russell (1971) e Camel *et al.* (2009), era serem grupos de átomos que poderiam estar isolados ou em união com outro grupo, isto é, outro radical – levou à maior aceitação da teoria dos tipos, os quais não precisavam ser isolados para assim serem caracterizados. Além disso, esta teoria previa a mudança das propriedades dos tipos ao serem unidos a outros, enquanto a teoria dos radicais previa a manutenção de suas propriedades mesmo após a união com outros radicais, levando à formação de um produto com propriedades intermediárias entre os dois radicais que lhe deram origem – o que nem sempre era observado experimentalmente (KOLBE, 1852).

Dentro desse contexto, o químico sueco Berzelius propôs seu conhecido dualismo, de acordo com o qual todo composto químico (orgânico ou inorgânico) possuiria dois radicais, um positivo e outro negativo, que se saturariam formando uma substância neutra (KOLB, 1978; GAY, 1979; CAMEL *et al.*, 2009; PULIDO, 2016). Essa ideia é considerada por Gay (1979), Russell (1971) e Palmer (1944) como uma primeira ideia de valência, que influenciou a

criação e o desenvolvimento da teoria dos radicais, pois Berzelius já considerava grupos de átomos que iriam se unindo e formando os compostos, os quais teriam propriedades semelhantes aos radicais que lhes deram origem.

A partir disso, muitos químicos começaram a trabalhar na identificação e na caracterização dos radicais, entendidos na época como conjuntos de átomos que se comportariam como se fossem elementos químicos, ou seja, teriam propriedades e reatividades próprias. Entre esses químicos, podemos destacar Kolbe, que trabalhou na síntese de radicais por meio de reações eletroquímicas e métodos de análise orgânica. Kolbe criou a chamada doutrina dos radicais emparelhados (1848), baseada nos trabalhos de Berzelius, a qual descrevia uma série de radicais e suas diversas combinações. Kolbe também se dedicou a estudos que buscavam reduzir os radicais ao mínimo possível, separando os chamados radicais simples (constituídos por apenas um elemento) dos radicais compostos (com mais de um elemento) (KOLBE, 1850; KOLBE, 1851; KOLBE, 1852; RUSSELL, 1971; ROCKE, 1987; ROCKE, 1993).

Outro exemplo muito relevante das investigações em torno dos radicais foi a síntese e caracterização do radical cacodilo (que hoje é reconhecido como sendo a substância de fórmula molecular $C_4H_6As_2$) e de seus derivados. Dessas investigações participaram diversos químicos, dentre os quais se destacaram Robert Bunsen (1811 – 1899), com uma série de artigos publicados entre 1837 e 1847, e Berzelius, que propôs o nome cacodilo (do grego “kakos” – mau e “od” – odor) devido ao odor repulsivo da substância obtida. Esse radical foi o primeiro a ser isolado, e se acreditava possuir as características esperadas para um radical (ser isolável e ser encontrado como uma parte fixa em reações de adição e substituição). Esse feito renovou o ânimo dos químicos da época em trabalhar com a teoria dos radicais e, posteriormente, com a teoria de valência. Sobre isso, escreveu Roscoe em homenagem póstuma a Bunsen:

A pesquisa do cacodilo é de nosso interesse, não só porque, como vimos, nos fornece o primeiro exemplo de um radical isolável, mas também porque auxiliou Frankland e Kekulé a ilustrar mais exatamente o termo "valência química" (Roscoe, 1900, *apud* Russell, 1971, p. 27).

Essa investigação deu origem a diversos outros trabalhos de síntese, como os de Frankland sobre os chamados compostos organometálicos (classe que inclui o cacodilo). Bunsen a considerou como um dos passos mais importantes no desenvolvimento da química orgânica (BUNSEN, 1841; RUSSELL, 1971; SEYFERTH, 2001).

Conforme já mencionado na seção 1.3, a teoria dos radicais teve Frankland como um de seus principais nomes. Inicialmente, Frankland trabalhou junto com Kolbe, e depois de forma independente, na síntese e caracterização de radicais, dando a eles nomes e fórmulas, como no caso do ácido metacetônico e seus derivados (ou seja, compostos que também possuíam o grupo ácido ou o grupo metacetônico) e, também, do cianeto. Algumas dessas sínteses foram questionadas por outros químicos da época, principalmente pelos adeptos da teoria dos tipos (FRANKLAND e KOLBE, 1845; FRANKLAND e KOLBE, 1849; FRANKLAND, 1851; FRANKLAND, 1851; FRANKLAND, 1862; ROCKE, 1993). Com o amadurecimento de seu trabalho, Frankland passou a se dedicar mais especificamente à síntese e caracterização de compostos organometálicos, os quais considerava como sendo uma classe dentro dos radicais, ou mesmo como uma classe de compostos formados por mais de um radical. Frankland utilizou a mesma metodologia adotada anteriormente em seu trabalho com os vários radicais orgânicos, realizando os mesmos tipos de análises com todos os produtos obtidos, ou seja, realizando destilações, testes de solubilidade, métodos para determinar pontos de fusão e ebulição e para definir a composição (porcentagem em massa dos elementos)².

A partir de 1852, Frankland propôs o conceito de poder de combinação dos átomos, que seria representado por um número constante para cada elemento e que seria característico dos compostos formados por ele. Utilizando esse critério, Frankland sistematizou uma série de elementos e radicais com o mesmo poder de combinação e com o mesmo caráter eletroquímico, ou seja, eletropositivos e eletronegativos. Essas séries permitiam estabelecer relações

² Para detalhes dessas metodologias, vide os trabalhos de Frankland presentes nas referências bibliográficas ao final desta dissertação.

entre diversos compostos e prever a existência de novos compostos, a partir da substituição de radicais respeitando o poder de combinação de cada um deles. Por analogia, era possível também prever algumas das propriedades e a reatividade desses novos compostos (FRANKLAND, 1852; FRANKLAND, 1856; WANKLYN e FRANKLAND, 1858; FRANKLAND, 1859; FRANKLAND e DUPPA, 1866; BADILLO *et al.*, 2004).

Frankland também estabeleceu uma classe de reações químicas chamadas de reações de oxidação e redução, com base na alteração do poder de combinação dos metais. Nas diferentes transformações químicas, o poder de combinação dos metais poderia ser usado em sua totalidade (que seria o comportamento dos compostos *saturados*, ou seja, com todas as valências ativas) ou em um valor menor (compostos *insaturados*, isto é, com algumas valências ativas e outras latentes). Assim sendo, diferenças na variação do poder de combinação de um dado metal implicariam em diferenças nas propriedades de seus compostos, sendo, porém, todos estáveis nas condições dos experimentos. Essa concepção demonstra que Frankland aceitava a ideia de valência variável (FRANKLAND, 1861; FRANKLAND, 1866; RUSSELL, 1996).

Frankland também relacionou seus compostos organometálicos com os tipos inorgânicos já estabelecidos, e criou uma nomenclatura única, unindo as duas teorias (dos tipos e dos radicais), baseada no que hoje conhecemos como valência. De acordo com essa nomenclatura, os compostos eram divididos em grupos de acordo com um elemento presente e com a sua valência, como se pode observar na citação a seguir, na qual são mencionados os grupos ternário (valência 3) e o de cinco átomos (valência 5):

... em especial, os compostos de nitrogênio, fósforo, antimônio e arsênio exibem a tendência desses elementos em formar compostos contendo 3 ou 5 equivalentes de outros elementos, e nessas proporções suas afinidades são mais bem satisfeitas. Assim, no grupo ternário temos NO_3 , NH_3 , Nl_3 (...) e no grupo de cinco átomos, NO_5 , NH_4O , NH_4l ... (Frankland, 1852, p. 440).

Em sua visão, essa unificação era desejada, e seria aprofundada nos anos seguintes, com novas pesquisas e a preparação de novas substâncias, conduzidas por ele próprio, no campo dos compostos organometálicos, visando aumentar a lista de compostos e demonstrar com mais exemplos as valências por ele defendidas (FRANKLAND, 1852; FRANKLAND, 1861).

Entretanto, como observou Araújo Neto:

Os argumentos de Frankland se baseavam em um conjunto restrito de regularidades e ele se recusava a constituir uma teoria a respeito. Isso favoreceu a apresentação de diversos contra-exemplos, que decorriam da confusão que atormentava as fórmulas empíricas, em função da ausência de uma demarcação clara entre os átomos e os equivalentes químicos. Esses exemplos e o fato de que a capacidade de combinação de um elemento podia variar minaram a ampla aceitação das ideias de Frankland (ARAÚJO NETO, 2007, p. 15).

Esses contra-exemplos e as refutações das teorias eram propostos até pelos próprios químicos adeptos da teoria dos radicais. Isso pode ser visto no artigo de Kolbe (1855), que questiona os resultados e as hipóteses de Williamson, bem como nos artigos em que Kolbe (1851, 1852) questiona a própria teoria dos radicais, mostrando algumas de suas deficiências e questões não respondidas. Isso pode ser visto nas citações abaixo:

(...) a natureza de um composto não pode ser considerada como independente da natureza química dos seus constituintes. Este consenso, com respeito ao ponto anterior, foi provavelmente o principal motivo pelo qual a questão da imutabilidade dos radicais orgânicos não foi objeto de investigação na medida em que ela merece (Kolbe, 1851, p. 370).

Pode-se considerar como incontestável que a teoria dos radicais em seu estado presente não basta para fornecer explicações apropriadas para as inúmeras metamorfoses resultantes da chamada substituição e que, por uma adesão contínua à imutabilidade dos radicais, a base da teoria dos radicais torna-se continuamente enfraquecida (Kolbe, 1851, p. 371).

Frankland e Kolbe (1845) indicaram diversos pontos em aberto nas teorias existentes, aspectos que, segundo eles, deveriam ser resolvidos pelo uso extensivo e criterioso de experimentos (ROCKE, 1987; ROCKE, 1993).

A teoria dos radicais foi amplamente baseada no dualismo eletroquímico de Berzelius, do qual decorreu uma das principais questões sem resposta no âmbito da teoria: como explicar as reações de substituição nas quais um radical negativo, como o cloro, por exemplo, podia substituir um radical positivo, como o hidrogênio, por exemplo (como no caso da produção de ácido tricloroacético a partir de ácido acético). Esse problema levou os químicos a criarem outras teorias e modelos, como a teoria unitária ou a teoria do núcleo de Laurent, segundo a qual todo composto possuía um núcleo fundamental no qual as substituições poderiam ocorrer, formando um núcleo derivado. Dessa forma, o foco passava a ser a molécula e não mais o átomo que estava sendo substituído. Superava-se, assim, a questão da troca de um átomo positivo por um negativo, que deixava de ser considerada como o aspecto mais importante, desde que a molécula mantivesse suas principais propriedades. Dessa maneira, a química passou de uma teoria dualista, baseada em átomos positivos e negativos, para uma teoria unitarista, baseada em grupamentos de átomos, ou seja, em moléculas como o foco central (KOLBE, 1851; FRANKLAND, 1856; FRANKLAND, 1861; FISHER, 1973; GAY, 1979; BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992; CAMEL *et al.*, 2009).

3.4A Teoria dos Tipos

A teoria dos tipos é considerada a que mais influenciou a teoria de valência, e tem sido mais estudada que sua contemporânea teoria dos radicais. Os adeptos da teoria dos tipos tiveram, na época, maior prestígio que os defensores da teoria dos radicais, e até os dias de hoje têm recebido maior atenção por parte dos historiadores da ciência (RUSSELL, 1971; RUSSELL, 1996; ARAÚJO NETO e SANTOS, 2001). Essa teoria foi influenciada pelos estudos de botânica da época, pois buscava uma classificação para os elementos químicos em famílias e gêneros, e abandonava a ideia de Berzelius de compostos formados por atração eletroquímica (CAMEL, 2010).

A teoria dos tipos foi elaborada principalmente pela comunidade de químicos orgânicos, e se tornou a maior influência para a teoria orgânica de Kekulé e, por consequência, para o conceito de valência. Segundo Araújo Neto e Santos,

A noção de valência está intimamente relacionada com os primeiros passos da Química Orgânica. Pode-se dizer que a valência orientou e foi orientada pelos “programas de pesquisa orgânicos”, muito antes de ser reconduzida à Química Inorgânica (ARAÚJO NETO e SANTOS, 2001).

A teoria dos tipos surgiu em 1839, com Jean-Baptiste Dumas (1800 – 1884), químico francês que realizou muitos estudos sobre as reações de substituição orgânica e que criou os conceitos de tipos mecânicos e tipos químicos. De acordo com Dumas, tipos mecânicos eram grupamentos de átomos que se uniam para formar substâncias, e seriam responsáveis por sua fórmula geral. Os tipos químicos, por sua vez, também eram grupamentos de átomos, e seriam responsáveis pelas propriedades químicas das substâncias que constituíam. Os tipos mecânicos e químicos poderiam ou não ser iguais entre si. Foi somente em 1853 que o químico francês Gerhardt sistematizou os tipos em três grupos: o tipo água, o tipo hidrogênio e o tipo amoníaco (Figura 8).

Figura 8 – Os tipos químicos definidos por Gerhardt (Fisher, 1973, p.220).

Gerhardt caracterizou os tipos como *resíduos de reação* que não existiriam isolados (ao contrário dos radicais, que poderiam ser isolados) e se uniriam formando os produtos. Esses resíduos de reação eram determinados por meio experimental, principalmente por destilação e estudo da

decomposição das substâncias. A decomposição separaria os resíduos ou tipos que formariam o composto em estudo, permitindo simplificar as fórmulas e compreender as relações entre os compostos, como escreveu Dumas em 1834:

A fim de simplificar as fórmulas que, em geral, são complexas demais para que a mente seja capaz de compreender as relações, devemos pressupor que existe alguma organização na molécula. Assim, supomos que a oxamida pode ser representada por dois componentes binários, o óxido de carbono e um nitreto de hidrogênio (DUMAS, *apud* FISHER, 1973, p.110).

Na citação acima, o exemplo utilizado por Dumas foi o da oxamida (cuja fórmula molecular é representada atualmente por $C_2H_4N_2O_2$). Ao ser analisada em laboratório, a oxamida foi decomposta em óxido de carbono e em um nitreto de hidrogênio³, que seriam os seus resíduos e, portanto, os tipos que a comporiam.

Essa teoria foi amplamente aceita no âmbito da química orgânica, e levou a inúmeros estudos de fórmulas químicas e estruturais para os compostos, utilizando os tipos já conhecidos. Com base nos tipos, foi criada uma das primeiras classificações dos compostos, separando-os em séries de acordo com sua combinação e suas propriedades. Essas séries caracterizavam o que hoje chamaríamos de *funções orgânicas*, mas na época poucos usavam essa expressão (KOLBE, 1851; RUSSELL, 1971; FISHER, 1973; FISHER – parte II, 1973; KOLB, 1978; GAY, 1979; KUZNETSOV, 1980; BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992; CAMEL *et al.*, 2009; CAMEL, 2010). Neste ponto, pode-se ressaltar uma diferença entre a teoria dos tipos e a teoria dos radicais: aquela se baseava não apenas na composição dos compostos, mas também em sua reatividade. Assim, a teoria caracterizava os tipos considerando os produtos formados nas reações, a composição das substâncias e a possível estrutura das mesmas (GAY, 1979).

Williamson, que originalmente trabalhava com a ideia de radicais, adotou a concepção de tipos, pois considerou que seus radicais não eram isoláveis.

³ Dumas poderia estar se referindo à amônia ou à hidrazina.

Ele foi o primeiro a, em 1850, relacionar os tipos com um poder de combinação, baseando suas fórmulas em torno de elementos bivalentes ou dibásicos, principalmente o oxigênio, e classificando os tipos de acordo com a relação com esses elementos. Esse poder de combinação era considerado como uma força que causava as reações e produzia os compostos (RUSSELL, 1971; GAY, 1979).

Em 1857, Kekulé caracterizou os tipos como um conjunto de átomos ou radicais que se combinam de acordo com sua basicidade, e que podiam ser modificados ou ter seus átomos substituídos, formando outros tipos, conforme regras estabelecidas experimentalmente (GAY, 1979; ROCKE, 1981). Após essa classificação inicial, Kekulé e Couper continuaram suas investigações especificamente na química orgânica, ou química do carbono. Em 1858, Kekulé propôs a tetravalência do carbono, sustentada por inúmeros exemplos de compostos e de reações, e a partir da qual se desenvolveram teorias estruturais da química orgânica baseadas em cadeias carbônicas e na possibilidade de ligações múltiplas, de modo a sempre respeitar a tetravalência do carbono em todos os compostos (RUSSELL, 1971; GAY, 1979; ROCKE, 1981; CAMEL *et al.*, 2009). Assim, Kekulé classificou os compostos por ele já conhecidos, utilizando como critérios as cadeias carbônicas e suas modificações, seja por substituição, seja por formação de compostos cíclicos (FISHER, 1974). Kekulé criou também uma das primeiras teorias estruturais baseadas nas cadeias carbônicas e nos átomos polivalentes, como o oxigênio e o nitrogênio (ou seja, átomos que, assim como o carbono, possuíam uma valência maior do que a unidade). O átomo de hidrogênio caracterizava a valência unitária, e poderia ou não fazer parte dessas cadeias (ROCKE, 1981). Pode-se ainda afirmar que Kekulé foi um dos primeiros a mostrar a relação entre valência e pesos equivalentes:

$$\text{valência} = \text{peso atômico} / \text{peso equivalente}$$

e a utilizar essa relação para demonstrar que alguns valores de pesos atômicos então aceitos estavam incorretos, e deveriam ser corrigidos considerando os respectivos pesos equivalentes (RUSSELL, 1996).

Pode-se observar que Kekulé estudou a química orgânica e seus tipos fazendo uso da valência (com os diferentes nomes atribuídos a esse conceito

na época). Outros químicos, como Couper, estudaram os compostos orgânicos nessa época e chegaram a algumas conclusões diferentes. Couper admitia a existência do que ele chamou de afinidade eletiva, propondo a possibilidade de a valência não ser constante para determinado tipo ou elemento.

Butlerov, Couper e Kekulé estiveram entre os primeiros químicos a criticar a teoria dos radicais e a teoria dos tipos, segundo Roche:

Kekulé reiterou seu ponto de vista de que tanto os radicais quanto os tipos seriam meramente relativos e convencionais, assim como conceitos mutuamente complementares. (...) [Butlerov] afirmava, concordando com Couper, que o mundo químico deveria exaltar um único princípio, a “atomicidade”... A confiante e abrangente utilização desse princípio revelaria as relações *químicas* dos átomos *químicos*, o arranjo das ligações *químicas*, e resultaria finalmente em uma compreensão completa da estrutura *química* (Roche, 1981, p. 32 e 36, grifos no original).

Butlerov e Couper afirmavam que tanto a teoria dos tipos quanto a dos radicais seriam muito limitadas, pois apenas o comportamento de alguns compostos e elementos seriam completamente explicados por elas. Segundo esses autores, havia muitas exceções que as desacreditavam, como a questão da isomeria, e que se devia buscar um princípio geral para a química, que poderia ser a teoria de valência (RUSSELL, 1971; GAY, 1979; ROCKE, 1981; ARAUJO NETO, 2007). Butlerov também alegou que os estudos deveriam focalizar a afinidade entre os elementos químicos – pois esta seria a responsável pela formação dos compostos, por suas propriedades e reatividade (LARDER, 1971; ROCKE, 1981). Finalmente, podem-se destacar as críticas de Frankland, adepto da teoria dos radicais, mas que também defendia sua unificação com a teoria dos tipos, afirmando que ambas possuíam pontos em comum e pontos positivos.

Além de recorrer ao termo “tipos” em diversos artigos, Frankland também afirmou que seus estudos dos compostos organometálicos o afastavam da teoria dos radicais e o aproximavam de outras teorias, como a dos tipos:

A formação e o exame dos compostos organometálicos prometem auxiliar a fusão das duas teorias que tanto tempo dividiram as opiniões dos químicos e que foram precipitadamente consideradas irreconciliáveis (Frankland, 1852, p. 441).

É óbvio que o estabelecimento dessa visão da constituição dos compostos organometálicos os removerá da classe dos radicais orgânicos e irá relacioná-los de forma mais íntima com a amônia e as bases de Wurtz, Hofmann e Paul Thénard (Frankland, 1852, p. 442).

A amalgamação das duas teorias levou à formação da teoria de valência. As principais características dessas três teorias estão sumarizadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Resumo das teorias dos Radicais, dos Tipos e de Valência

Teoria	Características
<i>Teoria dos Radicais</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Âmbito da Química Orgânica; • Radicais = grupos isoláveis de átomos, responsáveis pelas propriedades dos compostos; • Classificação pelo poder de combinação; • Estudos sobre compostos organometálicos e reações que alteravam o poder de combinação.
<i>Teoria dos Tipos</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Âmbito da Química Orgânica; • Tipos = grupos não isoláveis de átomos, que se encontravam juntos em reações e compostos; • Estudos de reações de decomposição de materiais; • Regras para combinação dos tipos; • Maior prestígio.
<i>Teoria de Valência</i>	<ul style="list-style-type: none"> • União das duas teorias acima, e de outras da época; • Poder de combinação de elementos ou grupos de elementos; • Estudo da composição e reatividade dos compostos.

3.5 Estrutura química e valência

A determinação da valência dos elementos e radicais, e seu uso na definição de fórmulas e estruturas químicas, foi feita de forma totalmente experimental, e baseada na tentativa e erro. Por meio de métodos experimentais eram determinados os elementos que compunham um composto e, em seguida, eram construídas todas as fórmulas possíveis usando a notação de Crum Brown (chamadas, na época, de diagramas de ligação). Tentava-se, então, determinar qual seria a fórmula mais provável, de acordo com as propriedades do composto e com os produtos formados em diferentes reações (PALMER, 1944). Por esse método, tentava-se identificar tipos ou radicais cuja união pudesse resultar naquele novo composto, pois a discussão acerca da estrutura surgiu tanto no âmbito da teoria dos tipos quanto na dos radicais (ROCKE, 1981). Assim, diferentes estruturas podiam ser propostas para um mesmo composto. Segundo Araújo Neto, a valência era um conceito empírico que resultou da

percepção de uma regularidade na combinação dos elementos, mas principalmente na determinação de transpor essa regularidade para outros elementos, tornando-a uma propriedade geral dos corpos elementares e um conceito-chave para a criação da teoria estrutural. Valência e afinidade não são a mesma coisa. A valência é um produto da afinidade de um elemento (ARAÚJO NETO, 2007, p. 21).

Outro aspecto a ser considerado é que só foi possível haver a discussão sobre as fórmulas e as estruturas dos compostos após haver uma nomenclatura e um simbolismo aceitos por todos (KOLB, 1978). Crum Brown, cuja representação foi amplamente aceita e usada, realizava estudos relacionando a estrutura com as propriedades dos compostos e, com isso, ressaltava a importância de sua notação (LARDER, 1967).

Kekulé e Kolbe consideravam as fórmulas estruturais como construtos totalmente empíricos, e que seria impossível comprovar sua realidade física. Por isso, ambos falavam em “fórmulas reacionais”, que explicariam a reatividade dos compostos e permitiriam compará-los. Esse posicionamento é coerente com a posição mais conservadora e baseada em fatos e

experimentos adotada por ambos, principalmente por Kolbe (RUSSELL, 1971; GAY, 1979; ROCKE, 1981; ROCKE, 1987; ROCKE, 1993; CHALMERS, 2008).

Russell (1971) afirma que, embora haja uma disputa de prioridade sobre o termo “estrutura química”, o primeiro a usá-lo teria sido Butlerov, em substituição ao termo “fórmula constitucional”, utilizado por Emil Erlenmeyer (1825 – 1909). Camel *et al.* (2009) concordam com essa informação, e indicam que a substituição de um termo pelo outro ocorreu no congresso de química realizado em 1861 em Speyer (Alemanha). Dessa forma, considerando os estudos realizados relacionando o arranjo espacial dos átomos e suas propriedades, o emprego da expressão “estrutura química”, e a correlação feita entre a estrutura e a valência (ou atomicidade, como se dizia na época), Butlerov é considerado por muitos como o fundador da teoria estrutural. Por outro lado, durante muito tempo a prioridade foi atribuída a Kekulé e Couper, que propuseram a tetravalência do carbono e a formação de cadeias carbônicas, contribuindo para a teoria estrutural. Pode-se afirmar, portanto, que a proposição e uso das estruturas químicas foi algo feito em conjunto, começando com os trabalhos de Kekulé, passando pela sistematização e aprofundamento realizados por Butlerov (que aplicou a ideia de estrutura química a todos os compostos orgânicos até então conhecidos), e seguem sendo aperfeiçoados até os nossos dias (LARDER, 1971; ROCKE, 1981).

A partir dos estudos que relacionavam a estrutura química e a reatividade dos compostos, a química orgânica ou química do carbono, baseada na concepção de cadeias carbônicas, começou a apresentar questões que levaram a um amadurecimento e aprofundamento das ideias de valência e de estrutura. Dentre essas questões estava o isomerismo, fenômeno no qual compostos com mesma composição elementar (logo, com mesma fórmula molecular) apresentam propriedades físico-químicas distintas. O isomerismo foi primeiro observado por Berzelius com o ácido tartárico e o ácido racêmico, e o conceito foi posteriormente aprofundado pelo estudo dos compostos orgânicos por Frankland e Dumas. Outra questão investigada na época foi a existência de compostos saturados e insaturados, os quais estavam relacionados, respectivamente, ao uso total ou parcial da valência de um átomo. Daí decorre a questão clássica a respeito de a valência ser constante ou variável, pois os

dois modelos apresentavam exceções e não explicavam todos os compostos conhecidos. Em outros termos, colocava-se também a questão da igualdade da valência: se todas as valências seriam iguais, ou se algumas valências poderiam ser usadas apenas em parte (FRANKLAND e DUPPA, 1866; RUSSELL, 1971; KAUFFMAN, 1972; KOLB, 1978; KUZNETSOV, 1980; ROCKE, 1981; BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992; BADILLO *et al.*, 2002). Somava-se a essas questões a dificuldade de se aceitar a tridimensionalidade das moléculas e visualizá-las, aspecto que só foi incorporado à teoria estrutural de Kekulé por Jacobus Henricus Van't Hoff (1852–1911) e Joseph Le Bel (1847–1930) no final do século XIX, quando ambos propuseram, de forma independente, as ideias de carbono tetraédrico e de isomeria espacial, ou seja, a existência do chamado átomo de carbono assimétrico (RAMBERG e SOMSEN, 2001).

Em relação à variação ou não da valência de determinado elemento, a principal questão era a validade da teoria da química orgânica, baseada na tetravalência do carbono. Para manter essa característica estável, Kekulé admitia a formação de ligações múltiplas entre os átomos de carbono e entre carbono e oxigênio, sendo que a presença dessas ligações explicaria diferentes propriedades e a reatividade dos compostos. Outros químicos da época, como Crum Brown, falavam sobre valências livres, reduzidas ou parciais, as quais explicariam uma afinidade residual nos átomos que possuísem essa característica, aumentando a reatividade dos compostos nos quais eles estavam presentes. Por exemplo, um átomo que possui valência máxima igual a 4, mas está fazendo apenas 2 ligações, possuiria 2 valências livres, as quais seriam responsáveis por aumentar a reatividade do composto – pois aquele átomo ainda teria possibilidade de formar mais ligações, ou seja, ainda possuiria a chamada *afinidade residual*. Henry Armstrong (1848 – 1937) chegou a relacionar essa afinidade residual à carga do elemento ou do composto, para explicar as propriedades de condutividade e os resultados dos processos de eletrólise (PALMER, 1944; LARDER, 1967; RUSSELL, 1971; KAUFFMAN, 1972; KUZNETSOV, 1980; ROCKE, 1981; ROCKE, 1983; ARAÚJO NETO, 2007). A relação entre o número de valência e a carga de um

ion foi utilizada durante muito tempo ao longo do século XX, como se percebe nos livros didáticos analisados neste trabalho.

3.6 Ligação química e valência

Desde o início, o conceito de valência esteve relacionado com afinidade química e com a formação de “algo” entre os elementos que permitisse a eles ficarem juntos. Sendo assim, o termo “valência” durante muito tempo foi considerado como sinônimo de ligação química, havendo dois termos em inglês para diferenciar entre a propriedade do elemento e a ligação química (respectivamente, *valency* e *valence*, como vimos na seção 1.1). Nas palavras de Araújo Neto e Santos (2001), “Num mundo ainda sem elétrons, a valência é a causa da ligação química. Essa ligação, por sua vez, é formulada sem interesse em dar conta de suas causas” (p. 10-11). Segundo Russell (1971), a falta de interesse em explicar a ligação e, também, a estrutura química fez, em certo momento, diminuir a importância atribuída ao conceito de valência, devido a sua natureza empírica.

De acordo com Kuznetsov (1980), houve uma evolução ao longo do tempo. Tem-se um estágio inicial, na metade do século XIX, no qual o número de valência era igual ao número de ligações químicas formadas por determinado elemento, como se vê no trabalho de Frankland (1866). Chega-se, no início do século XX, à definição de valência em termos de pares de elétrons em torno dos átomos, os quais então definiriam o número de ligações químicas. Ou seja, o conceito de valência passou de algo mais empírico para algo mais teórico, de algo macroscópico (propriedade do elemento e sua reatividade) para algo submicroscópico (estrutura atômica e teoria da ligação de valência). Nesse caminho, outros termos se confundiram, ou foram sendo diferenciados e mais bem definidos, como, por exemplo, número de coordenação e número de oxidação, antes considerados numericamente iguais ao número de valência, termo que muitas vezes prevalecia nas publicações e nos livros didáticos (GARRITZ e RINCÓN, 1997). Segundo Russell (1996), Sutcliffe (1996) e Jensen (2009), Frankland foi o responsável por difundir o termo “ligação química” em substituição ao termo “valência” – o qual, por possuir diversos significados, causava confusão. Porém, o próprio Frankland

considerava que esta era uma questão apenas de nomenclatura. Em artigo de 1866, Frankland afirmou:

É apenas necessário notar que, por esse termo (ligação), não pretendo transmitir a ideia de qualquer conexão material entre os elementos de um conjunto, sendo as ligações que de fato mantêm juntos os átomos de um composto químico, com toda a probabilidade, no que diz respeito à sua natureza, muito mais como aquelas que ligam os membros do nosso sistema solar (FRANKLAND, 1866, p. 25).

Nesta citação, Frankland deixa claro que a ligação não existiria como um ente concreto, uma vez que para ele seria mais provável que os átomos estivessem ligados, como os planetas do sistema solar, por forças de atração à distância, em vez de fixos, como sugerido pela notação e pelo termo “ligação”.

O conceito de ligação química recebeu explicação mais detalhada no início do século XX, com os novos modelos atômicos de Niels Bohr (1885 – 1962) e Ernest Rutherford (1871 – 1937) e a teoria quântica, que levaram à separação final entre os conceitos de valência e de ligação química. As teorias da ligação de valência e dos orbitais moleculares, que tiveram como principais nomes Lewis e Linus Pauling (1901 – 1994), correlacionam ambos os conceitos, mas os caracterizam como construtos distintos. Quando o elétron está sendo compartilhado entre dois átomos (ou, de acordo com a teoria dos orbitais, está em um orbital molecular, fruto da hibridização de dois orbitais atômicos dos elementos envolvidos) temos o que hoje consideramos a ligação química covalente. Dessa forma, a valência de um elemento seria a quantidade de elétrons disponíveis para serem compartilhados e formarem ligações com outros elementos químicos, e a ligação química seria o compartilhamento de elétrons entre dois elementos químicos, ou a hibridização de seus orbitais atômicos. Dessa forma, pode-se entender que o conceito de valência volta a ser uma propriedade dos elementos químicos, a qual pode estar envolvida na formação da ligação química, mas não é a ligação química (BALLHAUSEN, 1979; ZAVALITA, 1988; SUTCLIFFE, 1996; LASZLO, 2002; BADILLO *et al.*, 2002, ARAÚJO NETO, 2007).

Essa elaboração do conceito de ligação química se deveu à tentativa de explicar a combinação dos elementos de forma mais detalhada, e que estivesse relacionada com a estrutura atômica. J. J. Thomson (1856 – 1940) criou um modelo atômico que envolvia partículas subatômicas de cargas negativas, posteriormente chamadas de elétrons. A partir desse modelo, Thomson criou uma teoria de ligação química que era caracterizada pela perda e ganho de elétrons. Dessa forma, um elemento se tornava positivo (o menos eletronegativo da dupla) e outro negativo (o mais eletronegativo da dupla), e por forças eletrostáticas se uniriam. Embora essa concepção estivesse de acordo com as teorias dualísticas, ela não explicava as ligações na maior parte dos compostos orgânicos, nem as substâncias formadas por apenas um elemento (como, por exemplo, H_2) (KOHLEER Jr., 1971).

Nos anos 1910, vários cientistas se empenharam em explicar a combinação dos elementos com base nos modelos atômicos, de Thomson, de Bohr ou outros contemporâneos. Entre eles, o mais famoso e bem aceito foi o modelo de Lewis, o qual descreve a ligação química como transferência de elétrons entre dois elementos. Essa transferência poderia ser total – que seria o caso da ligação iônica, caracterizada pela formação de cargas nos átomos – ou parcial. Os casos de transferência parcial poderiam ser de vários graus, desde os mais fracos, nos quais os elétrons se encontrariam igualmente compartilhados entre os dois átomos (por exemplo, no H_2), até os mais fortes, nos quais o átomo mais eletronegativo atrairia mais os elétrons para si, porém ainda o compartilharia com o outro átomo. Dessa forma, todos os compostos até então conhecidos se encaixavam na teoria de Lewis. Os compostos eram representados por meio de estruturas que ficaram conhecidas como estruturas de Lewis, das quais alguns exemplos se encontram na Figura 9 (KOHLEER Jr., 1971; STRANGES, 1984; PAULING, 1984).

Figura 9 - Estruturas de Lewis (Koher Jr., 1971, p. 345).

A teoria do par de elétrons compartilhados foi amplamente divulgada nos EUA pelo químico Irving Langmuir (1881 – 1957), que realizou várias conferências explicando essa nova teoria e a chamada regra do octeto, a qual indicava o número de elétrons da última camada dos átomos e que seriam utilizados para formar os pares eletrônicos. Essas conferências fizeram com que muitos creditassem a teoria a Langmuir e não a Lewis, o que gerou um desconforto entre os dois. Lewis publicou um livro e artigos nos quais deixava claro que era dele a prioridade sobre a criação do modelo de ligação por pares de elétrons, como se pode observar na seguinte citação:

A teoria tem sido designada em alguns lugares como teoria de Lewis-Langmuir, o que implicaria em algum tipo de colaboração. De fato, o trabalho do Dr. Langmuir foi totalmente independente: e os acréscimos que ele fez ao que foi afirmado ou estava implícito no meu artigo devem ser creditados somente a ele (Lewis, 1923, *apud* Jensen, 1984, p. 199).

Esse modelo de ligação química, o qual era totalmente empírico, foi depois mais bem explicado pela teoria quântica e pelas equações de onda que descrevem os chamados orbitais atômicos e moleculares, em teorias subsequentes.

3.7 Periodicidade química e valência

A valência é apresentada muitas vezes como uma propriedade periódica identificada por Mendeleev. Essa ideia é apontada por Palmer (1944) como verdade para as séries curtas da tabela periódica, mas não para as séries longas, que incluem os chamados metais de transição e os lantanoides e

actinoides – estas, entretanto, não estavam presentes na tabela original de Mendeleev.

Segundo Russell (1971), Gay (1979) e Camel *et al.* (2009), a valência foi usada por diferentes autores para classificação dos elementos. Williamson classificou os elementos de acordo com suas valências, e Frankland aperfeiçoou essa classificação usando o maior número de valência conhecido para cada elemento, incluindo dessa forma os elementos com valência variável. Em sua tabela periódica, Mendeleev havia indicado, para cada grupo da tabela, uma fórmula geral para os compostos que eles formavam com o oxigênio ou com o hidrogênio, elementos mais comuns e com maior número de compostos conhecidos na época. Essa fórmula geral aparecia no topo das colunas, como se observa na Figura 10, que reproduz uma tabela periódica de 1871.

Série	Grupo I - R ² O	Grupo II - RO	Grupo III - R ² O ³	Grupo IV RH ⁴ RO ²	Grupo V RH ³ R ² O ⁵	Grupo VI RH ² RO ³	Grupo VII RH R ² O ⁷	Grupo VIII - RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	- = 44	Ti=48	V=51	Sr=52	Mn=55	Fe=56 Co=59 Ni=59 Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	- =68	- =72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	- =100	Ru=104 Rh=104 Pb=106 Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	- - - -
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	-	-	-	
9	(-)	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	-	Os=195 Ir=197 Pt=198 Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	-	-	
12	-	-	-	Th=231	-	U=240	-	- - - -

Figura 10 - Tabela Periódica de 1871, mostrando, no topo de cada coluna, a fórmula dos compostos formados pelos elementos do grupo com o hidrogênio e o oxigênio (Von Spronsen, 1969, *apud* Rocha-Filho e Chagas, 1997, p. 111).

Na segunda metade do século XIX, as fórmulas eram obtidas por meio das valências, ou a valência era obtida pela composição que dava origem à

fórmula. Entretanto, a existência de valências múltiplas para um mesmo elemento poderia levar a seu questionamento como propriedade periódica, pois as valências múltiplas não variavam de forma regular.

O estabelecimento de uma correlação entre o sistema periódico e a valência, e a credibilidade dada àquele sistema após o advento das teorias eletrônicas, renovaram a utilidade do conceito de valência, embora houvesse dificuldades com alguns elementos do meio da tabela periódica (metais de transição). As principais características atribuídas ao conceito de valência no contexto do sistema periódico foram: a igualdade entre o número máximo de valência de um elemento e o número do grupo no qual esse elemento se encontra; a valência como uma propriedade que define os compostos formados, sua estabilidade e algumas de suas propriedades; e a relação da valência com a eletroquímica, em termos de carga do cátion ou ânion do elemento, fornecendo assim um caráter positivo ou negativo para a valência e relacionando-a de uma forma mais direta com a teoria eletrônica, ou seja, com a quantidade de elétrons nos átomos. Nesse mesmo contexto, a criação da teoria do octeto consolidou a aceitação do número máximo de valência como sendo oito, o que já era aceito e defendido por alguns químicos da época com base empírica, ou seja, pela observação dos compostos até então conhecidos, o que depois foi explicado em termos de quantidade de elétrons pela teoria eletrônica. Cabe, porém, ressaltar que essa teoria é válida apenas para parte da tabela periódica e para alguns compostos e, por isso, atualmente existem outras teorias na química de coordenação que admitem valências maiores que oito para determinados elementos em seus compostos (KUZNETSOV, 1980; ZAVALETA, 1988; BADILLO *et al.*, 2004).

Em resumo, a valência levou ao desenvolvimento de outras teorias que buscavam caracterizar e aprofundar o conhecimento sobre a união dos elementos, como procuramos sumarizar no Quadro 3.

Quadro 3 – Teorias Químicas relacionadas com a Teoria de Valência

Teoria	Objetivo	Relação com a Valência
<i>Teoria Estrutural</i>	Compreender a distribuição dos átomos, primeiramente em duas dimensões e, posteriormente, em três dimensões.	Essa teoria buscava estabelecer a distribuição espacial das valências, ou seja, aprofundar o entendimento da combinação entre os elementos.
<i>Teoria da Ligação Química</i>	Compreender a natureza da combinação entre os elementos, ou seja, quais forças estavam envolvidas, o que fazia com que determinados elementos se unissem e outros não.	A teoria da ligação química procurava definir o que seria a valência, ou seja, fazer com que ela deixasse de ser algo puramente empírico e ganhasse algum significado físico-químico.
<i>Periodicidade Química</i>	Organizar os elementos químicos, buscando padrões nas propriedades e na reatividade dos elementos e seus compostos.	Uma das propriedades chamadas periódicas é o poder de combinação dos elementos, ou seja, o número de equivalentes de hidrogênio (considerado como monovalente) com que cada elemento é capaz de se combinar.

Tendo caracterizado o processo de construção do conceito de valência, é possível observar sua importância no contexto da química desse período. Por esse motivo, a valência não poderia estar ausente dos textos dedicados a introduzir os estudantes aos fundamentos da química – e essa presença se deu de muitas formas nos livros didáticos das primeiras décadas do século XX, período em que o conceito de valência continuava em processo de elaboração

pelos químicos. Assim sendo, o próximo capítulo é dedicado à análise da apresentação desse conceito em livros didáticos de química geral publicados nos EUA entre 1890 e 1959.

4. ANÁLISE DOS LIVROS DIDÁTICOS DE QUÍMICA GERAL

Foi realizada uma análise preliminar de um total de 75 livros, os quais foram agrupados por décadas e tiveram delineadas as principais características de suas abordagens para o conceito de valência. Em seguida, foram selecionados nove livros, considerados mais representativos das diferentes tendências e abordagens identificadas, os quais foram objeto de análise mais aprofundada. As seções que se seguem trazem a análise geral das tendências em cada década, bem como a análise mais detalhada de como o conceito de valência foi apresentado nos nove livros escolhidos.

4.1 Análise dos livros didáticos por décadas

O período analisado foi de 1890 a 1959, caracterizando sete décadas (1890, 1900, 1910, 1920, 1930, 1940 e 1950). Conforme explicado na seção 2.3 *supra*, foi acrescentado um livro de 1966, cuja primeira edição, datada de 1946, se insere no período de interesse. A distribuição da amostra de 75 livros didáticos consta de 5 livros dos anos 1890, 8 dos 1900, 12 dos 1910, 15 dos 1920, 10 dos 1930, 11 dos 1940, 13 dos 1950 e 1 de 1966.

4.1.1 Anos 1890

Desse período, foram analisados os seguintes livros: Attfield (1894), Freer (1894), Sadtler (1895), Ostwald (1895) e Long (1898).

Percebe-se, pela análise dessas obras, que o conceito de valência normalmente é apresentado no início do livro, e que há uma divisão entre eles quanto ao uso dos termos *valency* e *valence*, usados como sinônimos. Todos classificam os compostos e os elementos de acordo com a nomenclatura monovalente, divalente, etc., e representam a valência por meio de números romanos.

Esses livros trazem a valência como a capacidade de combinação de um átomo, ou seja, uma propriedade numérica que é obtida pela análise das fórmulas dos compostos nos quais o elemento aparece. Essa capacidade, uma vez conhecida, é apresentada em forma de tabelas, as quais são usadas para

definir outras fórmulas químicas, produtos de reações e o número de combinações (ligações) que um elemento pode realizar.

A história da construção do conceito de valência, e sua relação com a química orgânica e com a teoria estrutural, não aparecem nesse período de forma significativa.

Em relação à tabela periódica, quatro dos cinco livros apresentam a valência como uma propriedade periódica e relacionam seu valor numérico com o número do grupo da tabela periódica ao qual o respectivo elemento pertence. Esses livros ressaltam haver certa dificuldade com alguns poucos elementos, que possuem mais de um valor para a valência. Dois livros, Attfield (1894) e Ostwald (1895), apresentam essa variação como algo ainda em estudo, que aguardaria por ser mais bem explicada em um futuro próximo.

Desse período foi analisado em maior profundidade o livro de Attfield (1894), por ser o livro mais antigo e mostrar uma visão peculiar da química. Logo no prefácio, o autor enumera as razões pelas quais se deve ensinar e estudar química: segundo Attfield (1894, p. viii), a química é um “instrumento da cultura mental”, que aguça e expande o poder da observação, amplia e fortalece a memória e a imaginação, desenvolve e elabora o pensamento e a razão.

Nesse livro, o conceito de valência é apresentado no capítulo 4, intitulado “Os princípios gerais da filosofia química”. A valência é definida como o “valor” do átomo, de forma análoga aos valores de moedas e notas. O autor ressalta que há vários nomes para esse conceito, sendo que ele opta por *quantivalence* ou *valency*. Attfield (1894) também destaca que esse conceito não está relacionado com a intensidade da união dos átomos nem com a estabilidade de compostos, e que os valores das valências devem ser decorados para facilitar a escrita correta de fórmulas, e para isso são fornecidos valores em tabelas. Por fim, Attfield (1894) apresenta elementos com mais de uma valência, como o ferro, observando que, naquele momento, não havia uma explicação científica para tal fato.

Dois aspectos do livro de Attfield (1894), em particular, chamam a atenção. O autor enfatiza bastante o fato de a química trabalhar com modelos – como os de átomo e as fórmulas estruturais dos compostos – que o autor

destaca serem entes hipotéticos e não objetos reais. Outro aspecto observado é que o autor usa vários termos para o conceito de valência, nomeado ao longo da obra como *quantivalence*, *valency* e *valence*, de forma indiscriminada e, às vezes, em uma mesma seção. Trata-se, portanto, de um indício de que a própria nomenclatura do conceito ainda não havia alcançado um consenso.

4.1.2 Anos 1900

Desse período, foram analisados os seguintes livros: Fetterolf (1900), Tillman (1904), McPherson e Henderson (1906), Pond (1906), Brownlee (1907), Smith (1908), Baskerville (1909) e Ostwald (1909).

De modo geral, o conceito de valência é apresentado no início desses livros, normalmente em capítulos introdutórios, como uma das propriedades químicas. Apenas McPherson e Henderson (1906) dedicam à valência um capítulo específico. Além disso, todos os livros usam o termo *valence*, e a maioria, com exceção de McPherson e Henderson (1906), Browlee (1907) e Smith (1908), utilizam a nomenclatura monovalente, divalente, etc. Em relação à notação utilizada, Tillman (1904) e McPherson e Henderson (1906) apresentam ainda os números romanos, mas juntamente com os traços entre os elementos (como nas fórmulas estruturais planas); Pond (1906) e Ostwald (1909), por sua vez, utilizam apenas os traços. Os demais livros apenas apresentam as fórmulas dos compostos e a classificação dos elementos em relação a suas valências, sem utilizar nenhuma notação específica para o conceito.

Com exceção de Ostwald (1909), todos os demais autores desse período definem valência como poder de combinação, e usam o hidrogênio como unidade, ressaltando que a determinação é feita pela análise das fórmulas dos compostos químicos, levando em consideração a proporcionalidade entre átomos e massas. O modo de fazer essa determinação, porém, é explicado apenas por Smith (1908) e McPherson e Henderson (1906); os demais autores apenas apresentam uma tabela com os valores conhecidos e que devem ser utilizados.

A história da construção do conceito de valência, e de sua relação com a química orgânica e com a teoria estrutural, não aparece nos livros desse

período de forma significativa. A abordagem mais abrangente é dada por Ostwald (1909), que menciona questões em aberto sobre isomerismo e apresenta as chamadas fórmulas estruturais (também apresentadas por Tillman [1904], McPherson e Henderson [1906] e Pond [1906]) como o nome dado aos desenhos dos compostos nos quais a valência é representada por traços. Pond (1906) é o único autor do período a citar o termo “ligação” sem maiores explicações, apenas como sinônimo de valência.

Com exceção de Ostwald (1909), todos os livros do período apresentam a valência como uma propriedade periódica, alguns com mais detalhes (exemplos de fórmulas) e outros apenas citando a valência característica de cada grupo da tabela periódica. Porém, todos os autores ressaltam que o valor apresentado na tabela periódica é um valor máximo, uma vez que os elementos podem ter a valência variável, ou seja, usar totalmente sua valência (formando os compostos ditos *saturados*) ou usá-la apenas parcialmente (originando, assim, compostos *insaturados*), conforme as condições da formação do composto e os elementos envolvidos.

Desse período, foi analisado em maior profundidade o livro de McPherson e Henderson (1906) por apresentar um capítulo exclusivo sobre valência (capítulo 11 – *Valence*), o qual se segue à apresentação de vários conceitos químicos, como átomo, lei das proporções definidas, pesos atômicos e moleculares e cálculo estequiométrico. Nesse capítulo, os autores definem o conceito de valência como uma propriedade numérica do elemento, a qual determina o número de átomos com que o elemento irá se combinar. McPherson e Henderson (1906) ressaltam que a valência é apenas um número, uma grandeza quantitativa, e que não está relacionada com a intensidade da união ou afinidade entre os elementos. Os autores partem da análise de fórmulas para chegar aos valores das valências e depois usam esses números para escrever outras fórmulas e prever produtos de reação (atividade que é feita não só pelos autores no corpo do texto, mas também nos exercícios propostos ao final do capítulo). A análise de fórmulas relacionada à valência é feita novamente no capítulo sobre a tabela periódica, para demonstrar que essa é uma das propriedades periódicas.

Merece destaque, nesse livro, a seguinte afirmação feita pelos autores:

Nós não temos conhecimento do porquê os elementos diferirem em seu poder de combinação, e não há outro modo de se determinar suas valências senão por experimentos (McPherson e Henderson, 1906, p. 118).

Nesse trecho, os autores deixam claro que a natureza da valência era, então, desconhecida, e que esse conceito era empírico, baseado apenas em resultados de experimentos. A mesma justificativa é dada para os elementos que apresentam mais de um valor para a valência, sendo observado que sempre há um valor mais comum que forma compostos mais estáveis.

O livro de McPherson e Henderson (1906) traz princípios químicos junto com aplicações práticas. Porém, os autores afirmam, no prefácio, que seu livro apresenta uma forma simplificada e parcial dos conceitos, com o intuito de fornecer uma base para o estudante avançar com maior facilidade em estudos mais aprofundados, uma vez que existe uma grande distância entre as fronteiras da ciência e o aluno iniciante. Essa ressalva é relevante e mostra uma preocupação dos autores, na época, que permanece atual, considerando que a referida distância aumentou ao longo do último século.

4.1.3 Anos 1910

Foram analisados os seguintes livros desse período: Molinari (1912), Newell (1912, 1914), Pond (1912), Blake (1913), Jones (1913), McPherson e Henderson (1913, 1915, 1917), Cady (1916), Smith (1916) e Hildebrand (1918).

Nesse período, a maioria dos livros analisados aborda a valência em um capítulo ou seção específica no início do livro, usando o termo *valence* e classificando os elementos em monovalentes ou monádicos, divalentes ou diádicos, etc. A valência é representada por meio de algarismos (romanos ou arábicos) e de traços. Essa última representação é feita nas chamadas fórmulas estruturais (embora a teoria estrutural não seja discutida nesse contexto, uma tendência que perdura nas décadas seguintes), nas quais os traços representam a união entre as valências dos elementos envolvidos, de uma forma que representa o conceito, mas sem correspondência a uma entidade física concreta. Além disso, os livros definem a valência como o poder

de combinação do elemento ou radical, usando o hidrogênio como unidade. Por fim, cabe ressaltar que Molinari (1912) e Hildebrand (1918) indicam a relação do número de valência com a carga do íon formado por um dado átomo, e que os demais autores determinam a valência pela análise de fórmulas químicas e pela razão entre o peso atômico e o peso equivalente de cada elemento.

Em relação às questões históricas, apenas dois livros, Molinari (1912) e Jones (1913), as abordam, ainda que de forma bastante superficial. Molinari (1912) atribui a Frankland a teoria de valência e cita alguns trabalhos anteriores relacionados com a teoria dos tipos e a dos radicais; Jones (1913) também cita essas teorias e, por meio delas, discorre um pouco sobre a química orgânica de Kekulé.

Em relação à tabela periódica, a maior parte dos livros desse período (com exceção de Pond [1912], McPherson e Henderson [1913] e Cady [1916]) tratam a valência como uma propriedade dos grupos da tabela periódica já indicada por Mendeleev, e ressaltam que se deve tomar cuidado com as variações que podem existir, ocorrendo da mesma forma para todos os membros de uma dada família. Essas variações, segundo os livros do período, ocorrem em certos processos, uma vez que as condições e os átomos envolvidos numa combinação química podem interferir na valência do elemento, gerando um uso total ou parcial dessa propriedade, formando assim os compostos saturados ou insaturados, respectivamente.

Por fim, cabe ressaltar que todos os livros do período usam a valência para escrever fórmulas e equações químicas. Alguns a usam para definir carga de íons e a nomenclatura dos compostos, e a maioria apresenta uma tabela com os principais valores de valência que devem ser usados.

Desse período, destacamos aqui o livro de Molinari (1912), pois ele se diferencia dos outros por ser um livro italiano traduzido para o inglês (o que é raro) e por apresentar um pouco de contextualização histórica para o conceito de valência. Interessante notar que o livro traz uma seção sobre história da química, embora o prefácio deixe claro que o foco do livro recai sobre a prática da química, principalmente questões industriais, uma vez que “a química tem

sido um dos mais poderosos fatores de progresso, civilização e crescimento em todo o mundo”, segundo o autor (MOLINARI, 1912, p. viii).

Esse livro apresenta uma seção, logo em seu início, em que é descrito o “progresso da ciência química” ao longo dos séculos, começando pela Antiguidade, abordando China, Egito, Índia, Roma, Grécia, passando pela Idade Média, discorrendo sobre alquimia e iatroquímica, e terminando com a chamada química moderna, citando os trabalhos de Lavoisier e algumas das leis fundamentais dessa ciência (conservação da matéria, lei das proporções constantes, estequiometria, teoria atômica) (MOLINARI, 1912, p. 9-22).

Molinari (1912) apresenta o conceito de valência na primeira parte de seu livro, dedicada a conceitos gerais da química. A valência é apresentada da seguinte maneira:

Kolbe, pelos seus clássicos estudos sobre os radicais dos compostos orgânicos, preparou o terreno para Frankland e sua fértil e brilhante concepção da teoria de valência (1853) (Molinari, 1912, p. 46).

Com essa afirmação o autor faz uso da história da química de uma forma bem característica da época, ou seja, exaltando grandes cientistas e os feitos da ciência. De qualquer forma, Molinari registra que a valência teve sua origem no âmbito da química orgânica. Depois dessa introdução histórica, o autor define valência como a capacidade de saturação de combinação de um elemento. Molinari (1912) a diferencia de afinidade, afirmando que a valência é uma propriedade quantitativa e não qualitativa, sendo determinada por uma fórmula matemática: a razão entre o peso atômico e o peso equivalente no composto estudado.

Por fim, cabe ressaltar que Molinari (1912) relaciona a valência de um elemento com a carga do respectivo íon; e relaciona essa carga com a quantidade de elétrons no átomo. O autor menciona a valência variável como uma característica dos compostos inorgânicos, nos quais os elementos apresentam diferentes graus de saturação e, portanto, possuem uma valência máxima que nem sempre é utilizada em sua totalidade.

4.1.4 Anos 1920

Foram analisados os seguintes livros desse período: McCoy (1920), Browlee (1921), Caven (1921), McPherson e Henderson (1921), Holmes (1922, 1925), Deming (1923, 1925), Foster (1924), Schlesinger (1925), Brinkley (1926), Kendall (1927), McCutcheon (1927), Richardson (1927) e Babor (1929).

Nesse período, todos os livros trazem o conceito de valência nos capítulos iniciais: alguns em capítulos específicos, mas a maioria em seções de capítulos introdutórios, que também apresentam conteúdos sobre fórmulas químicas e nomenclatura de compostos. Os livros usam o termo *valence*, classificam os elementos em monovalentes, divalentes, etc., e representam essa propriedade por meio de algarismos romanos ou arábicos e de traços, nas chamadas fórmulas estruturais.

Em relação à definição do conceito, percebe-se, nesse período, um momento de transição, pois alguns livros (McCoy [1920], Browlee [1921], Caven [1921], McPherson e Henderson [1921], Holmes [1922, 1925], Deming [1923], Brinkley [1926], Kendall [1927] e Richardson [1927]), definem a valência como poder de combinação, ou como o número de átomos de hidrogênio substituídos ou combinados com o elemento em estudo; enquanto outros (Deming [1925] e Babor [1929]) já a definem como o número de elétrons na camada mais externa dos átomos. Alguns livros (Foster [1924], Schlesinger [1925] e McCutcheon [1927]) definem a valência das duas formas, a primeira mais relacionada às questões de formulação química, e a segunda relacionada aos novos modelos eletrônicos, ou seja, uma mais clássica e outra mais moderna. Sendo assim, a maneira de proceder a determinação do número de valência também pode variar nos livros, estando relacionada com a definição apresentada: alguns livros determinam o valor por meio da razão entre peso atômico e peso equivalente, outros pela análise de fórmulas, outros fazendo referência a experimentos, e outros, ainda, pela distribuição eletrônica do elemento.

Esse momento de transição também é percebido na análise da abordagem dada à teoria da ligação. Os primeiros livros (McCoy [1920], Browlee [1921], Caven [1921], McPherson e Henderson [1921], Holmes [1922, 1925], Deming [1923, 1925], Foster [1924], e Brinkley [1926]) ou não

apresentam essa teoria, ou usam o termo “ligação” como sinônimo de valência nas fórmulas estruturais. Os livros do final do período (Schlesinger [1925], Kendall [1927], Richardson [1927], McCutcheon [1927], Babor [1929]), que já apresentam a distribuição eletrônica, discutem a ligação em termos de combinação de elétrons de valência (elétrons da última camada), porém alguns não usam o termo “ligação”, apenas “combinação” ou “união” de elementos.

Em relação às questões históricas, apenas dois livros, Richardson (1927) e Caven (1921), trazem alguma informação: o primeiro atribui a Frankland a autoria da teoria de valência, a qual teria sido produzida para facilitar a escrita de fórmulas químicas; já o segundo traz um breve relato dos trabalhos de Frankland e Kekulé, citando a controvérsia a respeito do número de valência ser um valor fixo ou variável para um dado elemento. Esse último livro é o único do período que trata de química orgânica no contexto da valência, ao citar os trabalhos de Kekulé para a determinação das fórmulas estruturais dos compostos, mencionando a existência de ligações múltiplas e a posição de Kekulé em favor da valência constante. A variação da valência é uma questão ressaltada em todos os livros do período, sendo que vários deles, principalmente da segunda metade da década, trazem como exemplo os processos de oxidorredução, nos quais há transferência de elétrons e, portanto, alteração no número dessas partículas nos átomos, alterando também o número de valência.

Com exceção de Deming (1925), todos os outros livros trazem a valência como uma propriedade periódica, que ajuda a definir o número dos grupos da tabela periódica. A maioria dos livros do período traz as fórmulas de óxidos e hidretos para mostrar a periodicidade e para discutir o caráter positivo ou negativo do número de valência. Os autores ressaltam, também, que se deve usar o valor mais alto e mais comum no caso dos elementos com mais de uma valência. No final da década, os livros já trazem como outra propriedade periódica, relacionada com a valência, a distribuição eletrônica.

Apesar da década de 1920 apresentar características de um período de transição, em que começam a aparecer, nos livros didáticos, discussões sobre a valência em termos eletrônicos, os usos dados a esse conceito permanecem inalterados: predomina a escrita de fórmulas e equações químicas, com a única

diferença que, nesse momento, o principal tipo de reação química para o qual se utiliza a valência para a escrita das equações passa a receber o nome de *oxidorredução*.

Desse período, foi analisado em maior profundidade o livro de Caven (1921), por apresentar um pouco da história do conceito de valência e relacioná-lo com a química orgânica. Além disso, o autor deixa claro no prefácio que o objetivo do livro é mostrar fatos da ciência química de uma forma compreensível e agradável ao estudante, para que ele passe a apreciar essa área, o que faz com que o livro não seja tão focado nos conteúdos e traga essas discussões sobre história e aplicação da ciência de uma forma leve.

Nessa obra, o conceito de valência é abordado em vários momentos do livro com diferentes enfoques, como era comum na época. A primeira menção ao conceito ocorre no capítulo 2, dedicado aos pesos atômicos e moleculares, no qual a valência é definida matematicamente como a razão entre o peso atômico e o peso equivalente de um elemento em determinado composto, ou seja, é um valor numérico. O capítulo 3 é dedicado à valência (grafada como *valency*), e nele Caven (1921) retoma a história, citando Frankland e Kekulé. Frankland é descrito como o cientista que mostrou e definiu o que era o poder de combinação dos elementos e sua capacidade de saturação ao formar compostos, e Kekulé é citado como o cientista que desenvolveu a química orgânica e estudou profundamente o carbono e seus compostos. Nesse capítulo, a valência é definida como um número que indica a quantidade de átomos com os quais um elemento pode se combinar. A partir dessa definição, Caven (1921) classifica os elementos e traz vários exemplos, incluindo as fórmulas gráficas, criadas por Couper para representar as unidades de valência que unem os átomos.

Outro aspecto interessante da obra de Caven (1921) é a discussão sobre a variação da valência. O autor apresenta as controvérsias da época de construção do conceito e os argumentos dos diferentes grupos de cientistas. Caven (1921) explica que Kekulé defendia a constância da valência com base em seus estudos sobre os compostos de carbono e sua teoria das ligações múltiplas entre os átomos, e mostra que Frankland defendia a variação da valência com base em seus estudos com os compostos de nitrogênio e sua

classificação em saturados ou insaturados conforme o uso total ou parcial da valência. Caven (1921) também ressalta, alguns capítulos adiante, que, apesar dessa discussão e de alguns elementos possuírem mais de uma valência, essa propriedade foi utilizada como um dos critérios para a construção da tabela periódica, sendo que o número de cada grupo da tabela está relacionado diretamente ao número de valência mais comum para os elementos que o integram.

Por fim, cabe mencionar que Caven (1921) retoma a valência em mais três momentos no livro, como ao relacioná-la com a carga do íon formado por um dado elemento. Em outro momento, o autor discute a natureza eletrônica da valência, relacionando-a com a distribuição eletrônica do elemento. Caven (1921) cita diversos cientistas, como Thomson, William Ramsay (1852 – 1916), Humphry Davy (1778 – 1829), Berzelius, Michael Faraday (1791–1867) e William Crookes (1832–1919), que contribuíram para o desenvolvimento do modelo atômico e o estabelecimento de relações desse modelo com o conceito de valência e com outros conceitos químicos. Finalmente, Caven (1921) retoma o conceito de valência no estudo das reações de oxidorredução, e o utiliza para explicar o processo e balancear as equações que o representam.

4.1.5 Anos 1930

Foram analisados os seguintes livros desse período: Hopkins (1930), Foster (1931), Brinkley (1932), Timm (1932), Belcher (1934), Bond (1935), Briscoe (1935), Dunbar (1939), Irwin (1939) e Sears (1939).

Nesse período, todos os livros trazem a valência no início, em capítulos dedicados aos princípios fundamentais, à tabela periódica, ou à nomenclatura química, usam o termo *valence* e classificam os elementos em monovalentes, divalentes, etc. Além disso, percebe-se, nesse período, o uso da notação por números romanos ou arábicos com sinal (que indica o caráter eletropositivo ou negativo do elemento) ou traços nas fórmulas estruturais.

Nesse período também se percebe que o conceito de valência se encontra em transição, uma vez que todos os livros analisados trazem duas definições para o conceito, às vezes em lugares distintos do livro: inicialmente, definem a valência como poder de combinação e, em um segundo momento, a

definem como o número de elétrons na camada mais externa do átomo, ou como a carga do íon formado pelo átomo. Em relação à determinação do valor numérico, também há uma transição entre o clássico – determinação da valência pela proporcionalidade de massas em experimentos (por exemplo, reação de ácido com metal), ou pela razão entre o peso atômico e o peso equivalente – e o moderno ou eletrônico, de acordo com o qual o valor da valência é determinado por meio da distribuição eletrônica do elemento.

No que tange à história do conceito, nada é apresentado ou discutido pelos autores. Timm (1932) é o único autor do período que inclui um capítulo em que relaciona o conceito de valência com a química orgânica, no qual a valência aparece na discussão sobre compostos saturados e insaturados e sobre ligações múltiplas.

Em relação à tabela periódica, todos os livros trazem o conceito de valência como uma propriedade periódica. Belcher (1934) traz também a distribuição eletrônica como uma propriedade periódica relacionada com a valência, e alguns (Foster [1931], Timm [1932] e Briscoe [1935]) ainda ressaltam que todos os membros de um dado grupo da tabela periódica apresentam o mesmo número de valência – havendo, porém, exceções, às quais se deve estar atento. Essa ressalva é importante, pois todos os livros do período mostram a existência de elementos com mais de uma valência, principalmente entre os metais de transição. Esse fenômeno é atribuído à presença de camadas internas com mais elétrons, e a explicação fornecida é que a variação na valência pode ocorrer devido a alterações nas condições ambientais e nos átomos com os quais o elemento em questão se combina, o que ocorre nos processos químicos chamados de oxidorredução.

Em relação à teoria da ligação química, os livros do período trazem uma relação direta entre a ligação e a valência: os elétrons da última camada são usados para as combinações entre os elementos, ou seja, formam as ligações químicas. Os livros desse período também trazem duas classificações para a valência e, conseqüentemente, para a ligação: *eletrovalência* (união de dois ou mais elementos químicos distintos pela transferência de elétrons) e *covalência* (união entre dois ou mais elementos químicos iguais ou diferentes pelo compartilhamento de elétrons). Na covalência, a ligação pode ser apolar, se for

constituída por apenas um elemento químico, ou polar, se for constituída por mais de um elemento químico. A eletrovalência é hoje conhecida como ligação iônica, e a covalência, como ligação covalente.

Sendo assim, o conceito de valência passa a não ser mais usado apenas para escrever fórmulas e equações químicas, mas também para balanceamento de equações de oxidorredução e para classificar as ligações químicas entre os elementos.

Desse período, analisamos mais detidamente o livro de Timm (1932), pois esse autor é um dos primeiros a trazer a definição eletrônica de valência e usá-la para explicar a variação dessa propriedade. Timm (1932) apresenta a valência como a quantidade de elétrons da última camada eletrônica de um átomo, mas ressalva que há processos que envolvem perda e ganho de elétrons, os quais alteram o valor dessa propriedade nos produtos das reações. Além disso, há compostos nos quais elétrons de camadas mais internas também podem ser utilizados, o que também leva a uma alteração no número de valência do elemento.

Além desse aspecto, o livro ganha destaque pelo posicionamento do autor em defesa de uma mudança no ensino da química. Timm (1932) argumenta em favor de uma abordagem mais filosófica, cujo foco recaia sobre o desenvolvimento das teorias, diminuindo, por outro lado, discussões matemáticas muito aprofundadas. Segundo o autor, seria mais importante ensinar como a ciência funciona, seus procedimentos e aplicações. Isso dá margem a um maior uso da história da ciência, o que é verificado em capítulos iniciais, nos quais a abordagem histórica é usada para construir conceitos a partir de ideias e definições anteriores. Essa abordagem é usada também para o conceito de valência, o qual é apresentado na seção 7 do capítulo 8 (intitulado “A taquigrafia da química”, e que traz conceitos como símbolos químicos, fórmulas, equações químicas, etc.). Nesse capítulo, Timm (1932) inicia com a definição clássica de poder de combinação, a qual foi proposta pelo estudo da composição de diversas substâncias. Nessa parte, a valência é representada por números romanos, e seus valores são sistematizados numa tabela na qual os elementos são classificados por sua valência mais comum. Em seções subsequentes, o autor passa a relacionar a valência com a ligação

química. Timm (1932) introduz um diagrama nos quais os átomos são dotados de ganchos (um gancho para cada uma de suas valências), cujo engate é substituído, nas representações que aparecem em seguida, pelos traços das fórmulas estruturais (Figura 10).

Figura 10 - Ligações de Valência representadas por ganchos na formação das fórmulas estruturais, depois representadas com traços (Timm, 1932, p. 89).

Posteriormente, a valência é retomada como uma propriedade periódica (capítulo 16), e ressignificada com a definição eletrônica já descrita (capítulo 18). Além de trazer essa nova definição, Timm (1932) aborda as reações de oxidorredução de forma aprofundada, e sumariza o que ele chama de “natureza da valência”. Esse resumo se assemelha muito às regras de utilização dos números de oxidação, utilizados no ensino de química na atualidade, e inclui os seguintes pontos: valência é igual à carga elétrica do átomo; valência é igual a zero para elementos não combinados; valência é positiva para metais e negativa para ametais, com exceção de ametais ligados a oxigênio, que possuem valência positiva; a variação da valência está ligada ao número de elétrons perdidos ou recebidos no processo; e a soma dos números de valência é nula para compostos, ou igual à carga para íons. Essa relação com a carga do íon é retomada nos capítulos específicos sobre dissociação eletrolítica e eletrólitos (capítulos 26 e 27).

4.1.6 Anos 1940

Foram analisados os seguintes livros desse período: Babor (1940), Richardson (1940), Young (1940), Brinkley (1941), MIT (1943), Deming (1944), Sneed (1944), Pauling (1947), Curier (1948), Laubengayer (1949) e Sisler (1949).

O conceito de valência aparece sempre no início desses livros e, muitas vezes, em mais de um capítulo. A nomenclatura usada é *valence*, e os elementos são classificados em monovalentes, divalentes, etc. Além disso, todos os livros do período usam a notação de números positivos ou negativos, ou com traços que seriam as ligações de valência nas fórmulas estruturais. Em relação à definição, todos os livros definem a valência como poder de combinação, o qual pode ser conhecido pelo número de átomos de hidrogênio com que o elemento se une ou que substitui (sendo obtido pela análise de fórmulas químicas, ou como resultado de experimentos), ou pelo número de elétrons na camada de valência (obtido pela distribuição eletrônica), ou, ainda, pela razão entre o peso atômico e o peso equivalente (também pela análise de fórmulas químicas).

Assim como nos outros períodos analisados, há escassez de abordagens históricas. Apenas três autores, Richardson (1940), Sneed (1944) e Pauling (1947), citam a história do conceito, e nenhum o relaciona à química orgânica. Os que citam a história o fazem de forma superficial: Richardson (1940) apenas cita Frankland como o criador do termo *valence*, Sneed (1944) atribui a autoria da notação por traços a Odling, e Pauling (1947) atribui a autoria da teoria de valência a Frankland, da teoria da ligação química a Couper e das cadeias de carbono a Kekulé.

Em relação à tabela periódica, todos os livros do período indicam ou a valência ou a distribuição eletrônica como propriedades periódicas. Muitos ressaltam a importância de se colocar o sinal positivo na valência quando o elemento em questão forma óxido, e o sinal negativo quando forma hidreto. Também vale ressaltar que Pauling (1947) apresenta, como propriedade periódica, a valência iônica, que seria a carga do íon, ou seja, a valência precedida do sinal positivo ou negativo, o que Laubengayer (1949) chama de *número de oxidação*.

Em relação à ligação química, todos os livros do período trazem a discussão já em termos de ganho/perda ou compartilhamento de elétrons, sendo a primeira chamada de eletrovalência ou *valência iônica* (esta nomenclatura é usada apenas por Pauling [1947]), e a segunda de covalência. A movimentação de elétrons pode ocorrer entre os elementos em um composto, ou em uma reação química entre compostos. Neste último caso, temos os processos de oxidorredução, nos quais há uma variação do número de valência, que passa a ser chamado de número de oxidação, ficando o termo “número de valência” para o maior número de oxidação que o elemento pode exibir. Essa diferenciação é meramente formal, e foi criada para evitar confusões: o número de valência é fixo para um dado elemento, e o número que varia conforme a movimentação dos elétrons foi chamado de número de oxidação.

Por fim, cabe ressaltar que a valência é usada nesse período para a mesma finalidade que nos outros – escrever fórmulas, ligações e equações químicas. Para o balanceamento das equações de oxidorredução os autores utilizam o número de oxidação.

Desse período, foram analisados com maior profundidade dois livros: Deming (1944), por ser um autor recorrente no início do século XX, tendo publicado várias edições de seus livros didáticos; e Pauling (1947), pela influência de seu autor, tanto no campo da química como no ensino dessa ciência, e particularmente pelo fato da obra selecionada apresentar questões históricas e proposições para se alterar o ensino do conceito de valência.

Em relação ao livro de Deming (1944), cabe ressaltar que há um grande enfoque em aplicações práticas do conhecimento químico na indústria, o que, segundo o autor, estava ligado ao esforço de guerra dos EUA. Além disso, é um livro cujo objetivo, anunciado no prefácio, era ser flexível, dando ao professor e ao aluno liberdade para estudar os capítulos que fossem mais convenientes, na ordem que achassem melhor. Dessa forma, os capítulos são independentes, e retomam alguns conteúdos trabalhados anteriormente de forma sucinta.

Nessa obra, o conceito de valência é introduzido pela primeira vez no capítulo 11, dedicado aos elementos, no qual é apresentada e discutida a

tabela periódica, sendo a valência incluída como uma das propriedades periódicas (Figura 11). O valor da valência de um elemento é apresentado como sendo numericamente igual ao número do grupo ao qual o elemento pertence. A valência é definida como a quantidade de átomos de hidrogênio com a qual o átomo de um determinado elemento se combina ou desloca em uma reação química, podendo, em alguns casos, assumir mais de um valor, porém não há explicação para tal fato nesse ponto. Mais adiante no livro, o autor afirma que as propriedades periódicas, e a própria tabela periódica, estão relacionadas com a distribuição eletrônica nos átomos. Pode-se inferir que, como a valência se inclui entre essas propriedades, ela também estaria relacionada com os elétrons.

Figura 11 - Tabela Periódica acompanhada por um quadro (parte inferior da figura) indicando a variação periódica da valência (Deming, 1944, contracapa).

O livro de Deming (1944) retoma a valência em outros dois pontos: ao definir os tipos de valência, relacionando-os com os tipos de ligação química, uma vez que ambas as classificações utilizam os mesmos nomes, iônica e covalente; e na discussão sobre reações de oxidorredução, as quais são

explicadas pelo ganho ou perda de elétrons, que seria equivalente a diminuição ou aumento do número de valência do elemento. Além desses pontos, cabe ressaltar que o conceito de valência aparece em locais diversos do livro, sendo descrito como uma das propriedades dos elementos químicos apresentados, usado para escrever fórmulas e para prever produtos de reações químicas.

No livro de Pauling (1947), um dos aspectos mais relevantes em relação ao conceito de valência é a ressalva que o autor faz a respeito do uso indiscriminado do termo *valence*. Após defini-lo de forma clássica como poder de combinação de um elemento, e discorrer sobre fórmulas químicas e ligações de valência, Pauling (1947) adverte:

O conceito de valência, como discutido anteriormente, não é rigorosamente definido, e muitas questões desafiadoras podem se apresentar (...).

O esforço para obter um claro entendimento da natureza da valência e da combinação química em geral levou, nos últimos anos, à dissociação do conceito de valência em vários novos conceitos – valência iônica [*ionic valence*], número de oxidação, covalência, número de coordenação – correspondendo a diferentes modos de interação entre os átomos (...). Alguns químicos acham que a palavra valência pode muito bem cair em desuso, em favor desses termos mais precisos. Na prática, entretanto, valência continua sendo usada como uma expressão geral para poder de combinação dos elementos ou como sinônimo para um ou outro dos termos mais precisos (Pauling, 1947, p. 119 e 120).

Esse discurso de Pauling se mostra como um comentário aos estudos da época, que questionavam o uso do termo valência e seu ensino, como foi visto na Introdução desta dissertação (seção 1.1).

Seguindo essa linha de pensamento, Pauling (1947) então discute cada um dos termos e aspectos relacionados ao conceito de valência, fazendo uso dos outros termos citados acima. O autor aborda a proporção entre os elementos nos óxidos, quando discute as propriedades periódicas. Discute os tipos de ligação química – iônica, covalente e coordenada – em termos eletrônicos, ou seja, como doação de elétrons, compartilhamento de elétrons e

doação com compartilhamento de elétrons, respectivamente. Pauling (1947) usa as fórmulas de Lewis para montar as moléculas e em seguida as representa usando as fórmulas estruturais, a partir das quais discute geometria, polaridade e outras propriedades moleculares. Também discute os processos de oxidorredução em termos da variação do número de oxidação, sendo explicados pela transferência de elétrons entre os elementos.

Ao final da discussão dos termos mais específicos, Pauling (1947) apresenta uma seção chamada “Desenvolvimento da Teoria Eletrônica de Valência”, na qual faz um pequeno resumo da história dessa teoria. Começa mencionando os estudos que levaram à proposta da teoria dualística por Berzelius no início do século XIX, e os problemas surgidos com o advento da química orgânica, cujos compostos não se encaixavam naquela teoria. Na sequência, Pauling (1947) cita os trabalhos de Frankland que, em 1852, afirmou que os átomos tinham um poder de combinação definido, o qual determina as fórmulas dos compostos. Também são citados Couper, que em 1858 teria escrito as primeiras fórmulas estruturais, e Kekulé, que também em 1858 realizou diversos estudos sobre o carbono e desenvolveu a teoria da química orgânica com base nas cadeias de carbono. Ainda no século XIX, Pauling (1947) menciona as contribuições de Van't Hoff e Le Bel sobre a geometria dos compostos orgânicos. Ao final desse apanhado histórico, o autor focaliza ideias desenvolvidas no século XX, citando os trabalhos de Lewis que, em 1916, explicou a valência com base nos elétrons. Pauling (1947) conclui essa seção afirmando que, naquele momento (anos 1940) estavam sendo realizados diversos estudos sobre a estrutura das moléculas utilizando a química quântica. Essa discussão histórica, embora se possa dizer que é mais completa que a de outros livros do período, é feita de forma bem resumida, e está colocada após a apresentação do conceito de valência e de seus usos. Isso pode fazer com que a discussão histórica seja encarada como tendo um caráter complementar ou meramente informativo, não sendo essencial e estando isolada da discussão conceitual anterior.

4.1.7 Anos 1950

Foram analisados os seguintes livros desse período: Courchaine (1950), Schlesinger (1950), Frey (1952), Mysels (1952), Parks (1952), Cheronis (1953), Luder (1953), Routh (1953), Markham (1954), Sanderson (1954), Mack (1956), Nebergall (1957) e Quagliano (1958).

Nesse período, assim como no anterior, os livros apresentam o conceito de valência no início e em mais de um capítulo. Com exceção de Mysels (1952), que usa o termo *valency*, todos os outros livros adotam a grafia *valence*, e a classificação dos elementos em monovalentes, divalentes, etc. Em relação à notação, a valência é escrita com algarismos arábicos, e quando esses números são precedidos por um sinal (positivo ou negativo) são chamados de números de oxidação. Aparecem, ainda, a notação por pontos (fórmulas de Lewis) e por traços (fórmulas estruturais), ambas representando os elétrons de valência e as ligações químicas. Em relação à definição do conceito, os livros ainda trazem a ideia de capacidade de combinação do elemento, mas a maioria deles relaciona a valência aos elétrons da última camada, ou seja, à capacidade do elemento em ganhar, perder ou compartilhar elétrons. A valência também é relacionada à carga do íon formado por um dado elemento. Somente Routh (1953) menciona que a valência pode ser determinada pela distribuição eletrônica do elemento, mas essa ideia é deixada implícita pelos demais autores.

A relação com as teorias da química orgânica não aparece, assim como não aparece a história da construção do conceito – embora alguns livros do período apresentem um capítulo sobre a história da química, o qual normalmente é curto, tratando principalmente do período entre a alquimia e o que teria sido o nascimento da química moderna, marcado pelos trabalhos de Lavoisier.

Devido ao caráter mais eletrônico dado à valência, os capítulos dedicados à tabela periódica destacam como propriedade periódica a distribuição eletrônica, ou seja, o número de elétrons de valência. Alguns livros também apresentam o número de oxidação como uma propriedade periódica, ou seja, o número de valência com sinal positivo ou negativo, indicando a carga elétrica. Nessa mesma linha, tem-se a discussão sobre a ligação química em

termos de ganho/perda e compartilhamento de elétrons, o que seriam, respectivamente, a eletrovalência e a covalência; e, também, a discussão sobre a variação da valência em termos de variação do número de oxidação pela transferência de elétrons, caracterizando os processos de oxidorredução, com o envolvimento dos elétrons mais internos no caso dos metais de transição.

Por fim, cabe ressaltar novamente que a valência continuou a ser usada nesse período para as mesmas finalidades que nos outros – escrever fórmulas, ligações e equações químicas. Para o balanceamento das equações de oxidorredução, os livros desse período recorrem aos números de oxidação.

Desse período, foi analisado mais profundamente o livro de Routh (1953), pois essa é a primeira obra da amostra considerada a apresentar apenas a definição eletrônica do conceito, o que exemplifica a consolidação desse novo modelo e o abandono do conceito antigo pelos livros didáticos. Além disso, esse livro é destinado a alunos que estudam química, mas que não serão químicos, conforme o autor esclarece no prefácio. Por isso, a obra traz os fundamentos da ciência química com o objetivo de dar uma visão mais ampla dos conceitos químicos e dos problemas que envolvem o desenvolvimento dessa ciência.

Esse livro inclui, em sua introdução, um breve resumo da história da química até o século XVII. O enfoque histórico pode ser visto em outros pontos do livro, como no capítulo 5, sobre a tabela periódica, no qual são descritos sucintamente os trabalhos de Mendeleev e de Henry Moseley (1887–1915) que influenciaram a tabela periódica atual.

O conceito de valência é apresentado no capítulo 6, intitulado “Valência e equações químicas”, o qual começa com a análise de fórmulas químicas, abordando em seguida os tipos de valência, discutidos em termos de combinação dos elementos por meio de transferência (no caso da valência iônica) ou compartilhamento (covalência) de elétrons. Também se apresenta o número de valência, que indica o número de combinações, ou seja, o número máximo de ligações químicas que o elemento pode fazer. O número de valência é uma propriedade do elemento, e está representada na tabela periódica pelo número dos grupos (conforme a antiga notação, com os grupos

de 1A a 7A, 1B a 8B e 0). De acordo com Routh (1953), o número de valência é positivo para o hidrogênio e para os elementos que não se combinam com o hidrogênio, e negativo para os elementos que se combinam com o hidrogênio, sendo os hidretos considerados como exceções à regra. No final desse capítulo, é apresentada uma tabela com os valores de valência mais comuns para os elementos e para os principais radicais, que deveria ser usada pelos estudantes para escrever fórmulas e balancear equações, ressaltando-se que, em um composto, a soma dos números de valência é sempre nula.

Routh (1953) retoma o conceito de valência no capítulo 9, na discussão dos processos de oxidorredução, que são caracterizados pela transferência de elétrons entre elementos: no processo de oxidação, um elemento perde elétrons e tem seu número de valência aumentado; e no processo de redução, um elemento recebe elétrons e tem seu número de valência diminuído.

Com a análise do livro de Routh (1953), percebe-se uma consolidação da definição eletrônica, ou seja, do uso dos elétrons para explicar os conceitos químicos. Também se percebe o uso de alguns dos termos propostos por Pauling, principalmente os relacionados aos tipos de ligação química. Porém, ao contrário do que, segundo Pauling (1947) muitos esperavam, o termo *valência* não caiu em desuso.

4.1.8 O livro de Partington (1966; 1ª. ed., 1946)

Conforme explicamos acima, incluímos nesta análise o livro de Partington (1966) em virtude de esse autor haver se tornado um importante historiador da química. Embora a edição a que tivemos acesso seja da segunda metade da década de 1960 – e, portanto, se situe fora do período a que delimitamos nosso levantamento, de 1890 a 1959 – sua primeira edição foi publicada em 1946, inserindo-se no período estudado. O viés de historiador da química transparece no fato de Partington (1966) dedicar a introdução de seu livro à história da química, incluindo uma seção sobre a história do conceito de valência, na qual são abordadas a teoria unitária, a teoria dos tipos e a teoria dos radicais, sendo citados vários químicos (Frankland, Kolbe, Bunsen, Dumas, Gerhardt). Partington atribui a Frankland a teoria de valência e a Couper a representação por traços. Também é abordada a discussão entre Frankland e

Kekulé sobre a variação da valência. Essa parte do texto termina relacionando o dualismo e a nova teoria eletrônica, mencionando a teoria da ligação de valência, atribuída a Lewis. Essa discussão é retomada e resumida nos primeiros parágrafos do capítulo X, dedicado à teoria quântica, o que demonstra a importância atribuída ao conceito de valência pelo autor. De acordo com Partington (1966):

Desde sua enunciação por Frankland em 1852, a ideia de valência tem sido uma estrela guia na pesquisa em química. A concepção elementar da capacidade de saturação dos átomos e o uso de fórmulas estruturais, nas quais ligações substituem valores numéricos da valência, tem servido bem aos químicos por um longo período (...). Pesquisas adicionaram dados quantitativos nas áreas das dimensões atômicas e moleculares, ângulos de ligação e uma clara ideia dos tipos de ligação (...).

Químicos têm especulado naturalmente sobre a natureza da valência e desde a descoberta do elétron, em 1897, várias teorias eletrônicas de valência foram propostas, culminando na teoria do par eletrônico de G. N. Lewis, que ainda possui vitalidade e é promissora (...) (Partington, 1966, p. 255).

Seguindo o enfoque histórico da introdução, algumas outras passagens do livro também trazem pontos mais clássicos, como a nomenclatura *valency*, usada no início das discussões sobre o conceito, e a definição clássica (poder de combinação, em termos do número de átomos de hidrogênio com o qual um dado elemento pode se combinar), apresentada antes da definição eletrônica (número de elétrons na camada mais externa do átomo). Ao discutir a tabela periódica, no capítulo VII, o autor explica que “o arranjo dos elementos ou dos grupos de elementos na ordem de seus pesos atômicos tem correspondência com a sua chamada valência” (PARTINGTON, 1966, p. 174).

A definição eletrônica é apresentada posteriormente, no capítulo VIII, no qual, após discutir a estrutura atômica, Partington (1966) passa a relacionar a valência com os elétrons da última camada. Partington (1966) define os tipos de valência, também chamados pelo autor de tipos de ligação química

(eletrovalência, covalência e coordenação), usando nessa parte as fórmulas de Lewis junto com a notação por traços, como se observa na Figura 12.

Figura 12—Representações para a estrutura da molécula de HCl (Partington, 1966, p. 212).

Partington (1966) retoma a valência e a ligação química no capítulo X, sobre teoria quântica, discutindo ambos os conceitos em termos de orbitais, funções de ondas e *spins* eletrônicos.

4.2 Comparação entre as décadas

Ao comparar as abordagens dos livros didáticos ao longo das décadas, buscou-se identificar modificações e permanências na forma de apresentar o conceito de valência. Observou-se a existência de um período de transição entre o conceito clássico e o conceito eletrônico, que ocorreu entre os anos 1920 e 1930. Nesse período, ambas as definições eram apresentadas pelos livros, muitas vezes em passagens distintas na mesma obra. Nesse período, que coincide historicamente com o período entre guerras, novas ideias foram aceitas e antigas ideias foram abandonadas. Dois exemplos disso, vistos nos livros didáticos analisados, são as abordagens para o conceito de valência e o conceito de átomo.

Em relação à nomenclatura e à notação, percebe-se que, no período estudado, não houve modificação relevante: praticamente todos os livros, entre os anos de 1890 e 1959, usam o termo *valence* (em detrimento de *valency*) e usam as notações de números justapostos aos símbolos químicos e de traços nas fórmulas estruturais. Outros aspectos que não se modificaram ao longo das décadas estudadas foram: a relação com a tabela periódica, a qual é explicada em quase todas as obras analisadas; a teoria estrutural, que não é discutida em profundidade, mas apenas explorada como forma de

representação dos compostos; e a ausência de maiores considerações sobre a química orgânica na discussão da valência, provavelmente por se tratarem de obras de química geral, cujo foco principal recai sobre a química inorgânica.

Cabe ressaltar a grande importância que os livros dão para o conceito de ligação química, o qual se modificou ao longo do período estudado. Inicialmente, a ligação química era considerada apenas como a união dos átomos, sendo sinônimo de valência, não havendo discussões sobre sua natureza. Após os anos 1930, com o uso maior da teoria eletrônica, a forma de apresentação é invertida: a valência passa a ser algo secundário, e a ligação química um conceito mais relevante. Ambos os conceitos passam a ser definidos com base nos elétrons e, portanto, a natureza de ambos passa a ser conhecida e explicada em termos da eletrosfera do átomo.

Em relação à história do conceito e à forma de determinar o valor da valência, não se observou nenhuma regularidade. Algum aspecto histórico aparece em livros de todos os períodos estudados, com diferentes graus de aprofundamento, mas, em geral, somente se apresentam nomes e atribuições de prioridade de forma superficial e sem discutir o processo de desenvolvimento do conceito de valência. A determinação do valor da valência aparece de diferentes formas ao longo dos períodos, sendo mais comum, até os anos 1930, a análise das fórmulas dos compostos, ou seja, uma determinação empírica. A distribuição eletrônica e a contagem dos elétrons na última camada se disseminam nos anos subsequentes. Além dessas, também são citadas a determinação por meio da análise dos produtos das reações de metais com ácidos, e a definição matemática, ou seja, a razão entre o peso atômico e o peso equivalente, apresentada por alguns livros de forma isolada ou juntamente com as determinações mais comuns.

Por fim, é importante ressaltar que, embora o conceito tenha se modificado no período, e que outros termos (como número de oxidação, por exemplo) tenham surgido para substituir e especificar mais o conceito de valência, o uso dado a ele nos livros didáticos analisados permaneceu inalterado: o conceito foi usado por todos os autores para escrever fórmulas e prever produtos de reação. A maioria dos livros apresenta tabelas com os

valores de valência que devem ser usados para facilitar o trabalho de escrita de fórmulas, seja no próprio corpo do texto, seja em anexos ao final das obras.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de caso histórico realizado permitiu observar alguns aspectos do complexo processo de construção e transformação do conceito de valência. Esse conceito se desenvolveu em um contexto em que duas teorias concorrentes – a dos tipos e a dos radicais –, ambas reconhecidas pelos químicos da época como parciais e incompletas, finalmente convergiram em uma teoria na qual a valência ocupava papel de destaque. Uma das questões fundamentais da química orgânica, então em desenvolvimento, se referia à estrutura das substâncias: para aprofundar o entendimento sobre a combinação entre os elementos, os químicos buscaram estabelecer a distribuição espacial das valências dos elementos. Além disso, buscava-se compreender a natureza da combinação entre os elementos, ou seja, quais forças estavam envolvidas, ou o que fazia com que determinados elementos se unissem e outros não. No que tange a essa questão, o desenvolvimento de teorias sobre a ligação química buscava definir o que seria a valência, ou seja, fazer com que esse conceito deixasse de ser puramente empírico e ganhasse correspondência com alguma entidade físico-química. Paralelamente a esses desenvolvimentos, frutificaram os esforços em organizar os elementos químicos, identificando-se padrões nas propriedades e na reatividade dos elementos e seus compostos. Uma das propriedades reconhecidas então entre as chamadas propriedades periódicas foi o poder de combinação dos elementos, ou seja, o número máximo de equivalentes de hidrogênio (considerado como monovalente) com que cada elemento era capaz de se combinar. Todas essas frentes de investigação se beneficiaram, de maneira decisiva, do simultâneo desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos e técnicas de análise e síntese química. Esses aspectos ilustram como o conceito de valência ocupava posição de relevo em questões fundamentais da química que estava sendo desenvolvida entre o final do século XIX e o início do século XX, e como a ciência é um processo coletivo de construção e reconstrução de conceitos e modelos.

A análise dos livros didáticos permitiu observar a mudança ocorrida no conceito de valência no contexto do ensino de química. Assim como nas

academias e sociedades científicas, a modificação foi gradual, incluindo um momento de transição em que as definições clássica e eletrônica eram apresentadas lado a lado em um mesmo livro didático. Porém, cabe ressaltar que o tempo decorrido entre as modificações no âmbito da pesquisa e no âmbito didático foi relativamente curto, em torno de 20 anos. Os modelos eletrônicos para as estruturas dos átomos e das moléculas surgiram na década de 1910, e na década seguinte já começaram a aparecer nos livros didáticos. Na década de 1940, o modelo eletrônico já estava praticamente consolidado também nos materiais didáticos de química geral. Outro ponto importante percebido na análise dos livros didáticos é que o conceito de valência era de grande importância para os autores da época, sendo citado em vários momentos do livro. A variedade de contextos em que o conceito de valência foi utilizado fez surgir a necessidade de diferenciá-lo, dando origem a novos termos a partir dele. O exemplo mais evidente é o da ligação química: em dado momento, essa expressão era usada como sinônimo de valência; com o surgimento dos modelos eletrônicos, foi sendo elaborado e deu origem a outros termos, como eletrovalência e covalência. A transformação conceitual no campo da química teve como consequência a atribuição de grande importância ao conceito de ligação, e um indício disso foi o gradual abandono do termo *eletrovalência* em favor da expressão *ligação iônica*. Outro exemplo de diferenciação do conceito de valência foi o surgimento do conceito de número de oxidação, hoje bastante familiar aos químicos.

Uma característica observada nos livros didáticos que parece se transformar no período diz respeito às certezas e incertezas referentes ao conhecimento. Nas décadas iniciais do século XX, os autores de livros didáticos de química reconhecem explicitamente algumas lacunas no conhecimento, como a falta de explicações para a natureza da valência ou para a variação periódica das propriedades dos elementos. Com o passar do tempo, essas lacunas vão sendo preenchidas, e os livros didáticos vão se livrando das incertezas. Explicações empíricas, de natureza fenomenológica, vão sendo substituídas por modelos teóricos, que parecem ganhar tons gradualmente mais realistas. Os autores dos livros didáticos passam a expressar confiança de que as teorias correntes seriam capazes de explicar toda a química – uma

tendência que parece se estender até os dias atuais, nos quais aparentemente não há mais espaço para incertezas.

O presente estudo permitiu observar a importância do conceito de valência no período estudado, bem como suas relações com outros conceitos, como o de ligação química, por exemplo. De maneira semelhante, esses outros conceitos podem ter seu desenvolvimento estudado em futuros estudos de caso históricos, e, também, sua assimilação e transformação nos livros didáticos. A investigação detalhada de livros didáticos se apresenta como uma linha de pesquisa promissora, por meio da qual se poderá avaliar, em trabalhos futuros, a influência de algumas obras – como a de Pauling (1947), por exemplo – sobre determinados aspectos da didática da química.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFONSO-GOLDFARB, A. M.; BELTRAN, M. H. R.; DEBUS, A. G.; MENDOZA, C. A. L.; KNIGHT, D.; SEDEÑO, E. P.; FERRAZ, M. H. M.; RATTANSI, P. M.; MARTINS, R. A.; D'AMBROSIO, U. **Escrevendo a história da ciência: tendências, propostas e discussões historiográficas**. São Paulo: EDUC – Editora da PUC-SP, 2004.

ARAÚJO NETO, W. N.; SANTOS, J. M. T. História da Química e sua Apropriação pelo Currículo Escrito – a Noção de Valência nos Livros Didáticos de Química. **Atas do III Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciência**, 2001.

ARAÚJO NETO, W. N. A noção clássica de valência e o limiar da representação estrutural. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 7, p. 13-24, dezembro 2007.

BADILLO, R. G.; MIRANDA, R. P.; BELTRÁN, M. V. U.; FERNANDEZ, L. C.; RODRÍGUEZ, R. Y. A. El concepto de valencia: su construcción histórica y epistemológica y la importancia de su inclusión en la enseñanza. **Ciência & Educação**, v.10, n. 3, p. 571-583, 2004.

BALLHAUSEN, C. J. Contemporary history series: quantum mechanics and chemical bonding in inorganic complexes: I. Static concepts of bonding; dynamic concepts of valency. **Journal of Chemical Education**, v. 56, n. 4, p. 215-218, abril 1979.

BALLHAUSEN, C. J. Contemporary history series: quantum mechanics and chemical bonding in inorganic complexes: II. Valency and inorganic metal complexes. **Journal of Chemical Education**, v. 56, n. 5, p. 294-297, maio 1979.

BENSAUDE-VINCENT, B.; STENGERS, I. **História da Química**. Instituto Piaget: Lisboa, 1992.

BENSAUDE-VINCENT, B. Textbooks on the map of science studies. **Science & Education**, v. 15, p. 667-670, 2006.

BOGDAN, R. C.; BIKLEN, S. K. **Investigação qualitativa em educação**. Porto: Porto, 2010.

BROCK, W. H.; KNIGHT, D. M. The atomic debates: memorable and interesting evenings in the life of the Chemical Society. **Isis**, v. 56, n. 1, p. 5-25, 1965.

BROCK, W. H. Bunsen's British students. **Ambix**, v. 60, n. 3, p. 203-233, 2013.

BUNSEN, R. W. E. On the radical of the cacodyl series of compounds. **Memoirs of the Chemical Society**, p. 49-61, 1841.

BUNSEN, R. W. E. On a new class of cacodyl compounds containing Platinum. **Memoirs of the Chemical Society**, p. 63-71, 1841.

BURT, C. P. The recording of valence and ions in terms of electrons. **Journal of Chemical Education**, v. 7, n. 9, p. 2124-2126, 1930.

CAMEL, T. O.; KOEHLER, C. B. G.; FILGUEIRAS, C. A. L. A química orgânica na consolidação dos conceitos de átomos e moléculas. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 543-553, 2009.

CAMEL, T. O. A relevância das teorias da química orgânica na aceitação do conceito de molécula e de uma realidade atômica. 319 p. Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

CAMPANARIO, J. M. ¿Qué puede hacer un profesor como tú o un alumno como el tuyo con un libro de texto como éste? Una relación de actividades poco convencionales. **Enseñanza de las Ciencias**, n. 19, v. 3, p. 351-364, 2001.

CAMPOS, C.; CACHAPUZ, A. Imagens de ciência em manuais de química portugueses. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 2, p. 107-119, 2010.

CANGUILHEM, G. El objeto de la historia de la ciencia. **Revista de Metodologia de Ciencias Sociales**, n. 18, p. 195-210, 2009.

CHALMERS, A. F. Atom and aether in nineteenth-century physical science. **Foundations of Chemistry**, v. 10, p.157-166, 2008.

CHOPPIN, A. História dos Livros e das Edições Didáticas: sobre o Estado da Arte. **Educação e Pesquisa**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 549-566, 2004.

CORACINI, M. J. **Interpretação, autoria e legitimação do livro didático**. São Paulo: Pontes, 1999.

CRUM-BROWN, A. **On the Theory of Chemical Combination: a Thesis**. Edinburgh, 1861.

DEBUS, A. G. A ciência e as humanidades: a função renovadora da indagação histórica. **Revista da Sociedade Brasileira de História da Ciência**, v.5, p. 3-13, 1991.

FERNANDES, M. A. M.; PORTO, P. A. Investigando a presença da história da ciência em livros didáticos de química geral para o ensino superior. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 420-429, 2012.

FISHER, N. W. Organic classification before Kekulé. **Ambix**, v. 20, n. 2, p. 106-131, 1973.

FISHER, N. W. Organic classification before Kekulé – part II. **Ambix**, v. 20, n. 3, p. 209-233, 1973.

FISHER, N. W. Kekulé and organic classification. **Ambix**, v. 21, n. 1, p. 29-52, 1974.

FLOOD, E. A. Valence defined. **Journal of Chemical Education**, v. 12, n. 3, p. 132-134, 1935.

FRANK, J. O. Valence as defined in high-school texts. **Journal of Chemical Education**, v. 6, n. 4, p. 718-719, 1929.

FRANKLAND, E.; KOLBE, A. W. H. Upon the chemical constitution of metacetic acid and some other bodies related to it. **Memoirs and Proceedings of the Chemical Society**, v. 2, p. 386-391, 1845.

FRANKLAND, E.; KOLBE, A. W. H. On the products of the action of potassium and cyanide of ethyl. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 1, n. 1, p. 60-74, 1849.

FRANKLAND, E. On a new series of organic bodies containing metals and phosphorus. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 2, n. 7, p. 263-296, 1850.

FRANKLAND, E. On the isolation of the organic radicals. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 2, n. 8, p. 297-299, 1850.

FRANKLAND, E. Researches on the organic radicals. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 3, n. 12, p. 322-347, 1851.

FRANKLAND, E. Researches on the organic radicals, part II. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 3, n. 9, p. 30-52, 1851.

FRANKLAND, E. On a new series of organic bodies containing metals (abstract). **Abstracts of the papers communicated to the Royal Society of London**, v. 6, p. 222-225, 1852.

FRANKLAND, E. On a new series of organic bodies containing metals. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 142, p. 417-444, 1852.

FRANKLAND, E. On a improved apparatus for the analysis of gases. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 6, n. 3, p. 197-205, 1854.

FRANKLAND, E. On a new series of organic acids containing nitrogen. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 146, p. 59-78, 1856.

FRANKLAND, E. On a new series of organic bodies containing metals. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 145, p. 259-275, 1855.

FRANKLAND, E. Note on sodium-ethyl and potassium-ethyl. **Proceeding of the Royal Society of London**, v. 9, p. 345-347, 1858.

FRANKLAND, E. The Bakerian Lecture: researches on organo-metallic bodies – fourth memoir. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 401-415, 1859.

FRANKLAND, E. On organo-metallic bodies – a discourse delivered to the members of the Chemical Society of London. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 13, n. 2, p.177-235, 1861.

FRANKLAND, E. On a new series of organic bodies containing boron. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 152, p. 167-183, 1862.

FRANKLAND, E.; DUPPA, B. F. On a new reaction for the production of the Zinc-compounds of the alcohol-radicles. **Journal of Chemical Society**, v. 3, n. 1, p. 29-36, 1864.

FRANKLAND, E.; DUPPA, B. F. Notes of researches on the acids of the lactic series – n. II: action of zinc upon a mixture of iodide of ethyl and oxalate of methyl. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 14, p. 17-19, 1864.

FRANKLAND, E. Contributions to the notation of organic and inorganic compounds. **Journal of Chemical Society**, v. 5, n. 1, p. 372-395, 1866.

FRANKLAND, E.; DUPPA, B. F. Researches on acids of the lactic series: n. I. Synthesis of acids of the lactic series. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 156, p. 309-356, 1866.

FRANKLAND, E.; LAWRENCE, A. On plumbic tetrathide. **Journal of Chemical Society - Transactions**, v. 35, p. 244-249, 1879.

FRANKLAND, E.; GRAHAM, C. C. On the action of organo-zinc compounds upon nitriles and their analogues. **Journal of Chemical Society - Transactions**, v. 37, p. 740-742, 1880.

FRANKLAND, E.; LOUIS, D. A. Action of zinc-ethyl on benzoic cyanide. **Journal of Chemical Society - Transactions**, v. 37, p. 742-745, 1880.

GARRITZ, A.; RINCON, C. Capricho Valenciano (III): valencia e números de oxidación. Corolario para docentes. **Educación Química**, v. 3, 1997.

GAY, H. Radicals and Types: a critical comparison of the methodologies of Popper and Lakatos and their use in the reconstruction of some 19th century chemistry. **Studies in History and Philosophy of Science**, v. 7, n. 1, p.1-51, 1979.

GAY, H. Pillars of the college: assistants at the Royal College of Chemistry, 1846-1871. **Ambix**, v. 47, n.3, p. 135-169, 2000.

JENSEN, W. B. Abegg, Lewis, Langmuir and the octet rule. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 3, p. 191-200, 1984.

JENSEN, W. B. What is the origin of the bond lines? **Journal of Chemical Education**, v. 86, n. 7, p. 791, 2009.

JONES, E. V. Valence, a fundamental concept in inorganic chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 22, n. 2, p. 74-78, 1945.

KAUFFMAN, G. B. Werner, Kekulé and the demise of the doctrine of constant valency. **Journal of Chemical Education**, v. 49, n. 12, p. 813-817, 1972.

KOHLER JR., R. E. The origin of G. N. Lewis's theory of the shared pair bond. **Historical Studies in the Physical Sciences**, v. 3, p. 343-376, 1971.

KOLB, D. The Chemical Formula Part I – development. **Journal of Chemical Education**, v. 55, n. 1, p. 44-47, 1978.

KOLBE, A. W. H. Researches on the electrolysis of organic compounds. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 2, n. 6, p. 157-184, 1850.

KOLBE, A. W. H. On the chemical constitution and nature of organic radicals. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 3, n. 12, p. 369-405, 1851.

KOLBE, A. W. H. Researches on the electrolysis of organic compounds. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 4, n. 13, p.41-79, 1852.

KOLBE, A. W. H. Critical observations on Williamson's theory of water, ethers and acids. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 7, n. 16, p. 111-121, 1855.

KRAGH, H. **Introdução à historiografia da ciência**. Porto: Porto, 2001.

KUHN, T. S. **A Estrutura das Revoluções Científicas**. São Paulo: Perspectiva, 2009.

KUZNETSOV, V. I. (Org). **Theory of valency in progress**. Moscou: Mir Publishers, 1980.

LARDER, D. F. Alexander Crum Brown and his doctoral thesis of 1861. **Ambix**, v. 14, n. 2, p. 112-132, 1967.

LARDER, D. F. A dialectical consideration of Butlerov's theory of chemical structure. **Ambix**, v.18, n.1, p. 26-48, 1971.

LASZLO, P. Describing reactivity with structural formulas, or when push comes to shove. **Chemistry Education: Research and Practice in Europe**, v. 3, n. 2, p. 113-118, 2002.

LEITE, H. S. A., PORTO, P. A. Análise da abordagem histórica para a tabela periódica em livros de química geral para o ensino superior usados no Brasil no século XX. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 580-587, 2015.

MARTINS, R. DE A. A história das ciências e seus usos na educação. In: SILVA, C. C. (Org.) **Estudos de História e Filosofia das ciências: subsídios para aplicação no ensino**. São Paulo: Livraria da Física, 2011. p. xxi-xxxiv.

MORAES, R.; GALIAZZI, M. C. Análise textual discursiva: processo reconstrutivo de múltiplas faces. **Ciência & Educação**, v. 12, n. 1, p. 117-128, 2006.

MORAES, R.; GALIAZZI, M. C. **Análise textual discursiva**. 2a. ed. Ijuí: Unijuí, 2011.

NIAZ, M. A. rational reconstruction of the kinetic molecular theory of gases based on history and philosophy of science and its implications for chemistry textbooks. **Instructional Science**, v. 28, n. 1, p. 23-50, 2000.

NICHOLSON, J. W. The early history of organotin chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 66, n. 8, p. 621-623, 1989.

OLESKO, K. M. Science pedagogy as a category of historical analysis: past, present and future. **Science & Education**, v. 15, p. 863-880, 2006.

PALMER, W. G. **Valency: classical and modern**. Cambridge: The University Press, 1944.

PAULING, L. G. N. Lewis and the chemical bond. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 3, p. 201-203, 1984.

PIMENTEL, A. O método da análise documental: seu uso numa pesquisa historiográfica. **Cadernos de Pesquisa**, n. 114, p. 179-195, 2001.

PIPPARD, B. Schoolmaster-Fellows and the campaign for science education. **Notes and Records of the Royal Society of London**, v. 56, n. 1, p. 63-81, 2002.

RAMBERG, P. J.; SOMSEN, G. J. The young J. H. Van't Hoff: the background to the publication of his 1874 pamphlet on the tetrahedral carbon atom, together with a new English translation. **Annals of Science**, v. 58, p. 51-74, 2001.

RITTER, C. An early history of Alexander Crum Brown's graphical formulas. **Tools and Modes of Representation in the Laboratory Sciences**, p. 35-46, 2001.

ROCHA-FILHO, R. C.; CHAGAS, A. P. Alguns aspectos históricos da classificação periódica dos elementos químicos. **Química Nova**, v. 20, n. 1, p. 103-117, 1997.

ROCKE, A. J. Kekulé, Butlerov, and the historiography of the theory of chemical structure. **The British Journal for the History of Science**, v. 14, n. 1, p. 27-57, 1981.

ROCKE, A. J. Subatomic speculations and the origin of the structure theory. **Ambix**, v. 30, n. 1, p. 1-18, 1983.

ROCKE, A. J. Kolbe versus the “transcendental chemists”: the emergence of classical organic chemistry. **Ambix**, v. 34, n. 3, p. 156-168, 1987.

ROCKE, A. J. Group research in German chemistry: Kolbe’s Marburg and Leipzig Institutes. **Osiris**, v. 8, Research Schools: Historical Reappraisals, p. 52-79, 1993.

RUSSEL, C. A. **History of valency**. Chicago: University of Chicago Press, 1971.

RUSSELL, C. A. The changing role of synthesis in organic chemistry. **Ambix**, v. 34, n. 3, p. 169-180, 1987.

RUSSELL, C. A. **Edward Frankland – Chemistry, Controversy and Conspiracy in Victorian England**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

RUSSELL, C. A. **Instruments and Experimentation in the History of Chemistry**. Cambridge (EUA): The MIT Press, 2000.

SEYFERTH, D. Cadet’s fuming arsenical liquid and the cacodyl compounds of Bunsen. **Organometallics**, n. 20, p. 1488-1498, 2001.

SEYFERTH, D. Zinc alkyls, Edward Frankland and the beginnings of main-group organometallic chemistry. **Organometallics**, n. 20, p. 2940-2955, 2001.

SHAIK, S.; HILBERT, P.C. Valence bond theory, its history, fundamentals and applications: a primer. **Reviews in Computational Chemistry**, v. 20, p. 1-100, 2004.

SOUZA, K. A. F. D., MATE, C. H., PORTO, P. A. História do Uso do Livro Didático Universitário: o Caso do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. **Ciência e Educação**, v. 17, p. 679-694, 2011.

STRANGES, A. N. Reflections on the electron theory of the chemical bond: 1900-1925. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 3, p. 185-190, 1984.

SUTCLIFFE, B. T. The development of the idea of a chemical bond. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 58, p. 645-655, 1996.

WAKEHAM, G. Teaching valence in beginning chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 23, n. 1, p. 43-44, 1946.

WANKLYN, J. A.; FRANKLAND, E. On some new ethyl-compounds containing the alkalimetals. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 9, p. 341-345, 1858.

ZAVALETA, D. Paradigms and plastic facts in the history of valency. **Journal of Chemical Education**, v. 65, n. 8, p. 677-680, 1988.

ZIMMERMANN, J. A. E. The value of teaching valence prior to balancing chemical equations. **Journal of Chemical Education**, v. 2, n. 5, p. 383-386, 1925.

ANEXO: LIVROS DIDÁTICOS ANALISADOS

ATTFIELD, John. **Chemistry: general, medical, and pharmaceutical**, including the chemistry of the U. S. Pharmacopœia; a manual on the general principles of the science, and their applications in medicine and pharmacy, 14th ed. Philadelphia: Lea Brothers & Co., 1894.

BABOR, Joseph Albert and Alexander Lehrman. **General college chemistry**. New York: Thomas Y. Crowell, 1940.

BABOR, Joseph Albert. **General chemistry; a text-book for college students**. New York: Thomas Y. Crowell, 1929.

BASKERVILLE, Charles. **General inorganic chemistry**. Boston: D.C. Heath & Co., 1909.

BELCHER, James Elmer and Guy Yandall Williams. **Essentials of general chemistry**. Oklahoma City: Semco Color Press, 1934.

BLAKE, John Charles. **General chemistry, theoretical and applied**. New York: Macmillan, 1913.

BOND, Perry Avery. **The fundamentals of general chemistry**. New York: Farrar & Rinehart, 1935.

BRINKLEY, Stuart Robert. **Introductory general chemistry**. New York: Macmillan, 1932.

BRINKLEY, Stuart Robert. **Principles of general chemistry**, 3 Macmillan Co., 1941.

BRINKLEY, Stuart Robert. **Principles of general chemistry**. New York: Macmillan, 1926.

BRISCOE, Herman Thompson. **General chemistry for colleges**. Boston, New York: Houghton Mifflin, 1935.

BROWLEE, Raymond Bedell. **First Principles of Chemistry**. Boston, Chicago, Allyn and Bacon, 1907.

BROWLEE, Raymond Bedell. **Elementary Principles of Chemistry**. Boston, Chicago, Allyn and Bacon, 1921.

CADY, Hamilton Perkins. **General chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1916.

CAVEN, Robert Martin. **The foundations of chemical theory: the elements of physical and general chemistry.** New York: Van Nostrand, 1921.

CHERONIS, Nicholas Dimitrius. **Principles of general chemistry.** New York: Ardmores Associates, 1953.

COURCHAINE, Armand Joseph. **Chemistry visualized and applied.** New York: Putnam, 1950.

CURRIER, Arnold John and Arthur Rose. **General and applied chemistry, a brief college course.** New York: McGraw-Hill, 1948.

DEMING, Horace Grove. **General chemistry: an elementary survey emphasizing industrial applications of fundamental principle,** 5th ed. New York: J. Wiley & sons; London: Chapman & Hall, 1944.

DEMING, Horace Grove. **General chemistry; an elementary survey emphasizing industrial applications of fundamental principles.** New York, J. Wiley & sons, 1923.

DEMING, Horace Grove. **General chemistry; an elementary survey, emphasizing industrial applications of fundamental principles,** 2nd ed. New York: J. Wiley & Sons, 1925.

DUNBAR, Ralph Edwin. **Visual outline of general chemistry.** New York: Longmans, 1939.

FETTEROLF, Daniel Webster. **300 questions and answers on general chemistry:** The answers given in these notes are adapted from the text-books of recognized authorities. Philadelphia: privately printed, 1900.

FOSTER, William. **An introduction to general chemistry.** Princeton: Princeton university press, 1931.

FOSTER, William. **Introduction to general chemistry.** Princeton: Princeton University Press, 1924.

FREER, Paul Caspar. **Descriptive inorganic general chemistry.** A text book for colleges, rev. ed. Boston: Allyn and Bacon, 1894.

FREY, Paul Reheard. **College chemistry.** Illus. by Keith G. Irwin. New York: Prentice-Hall, 1952.

HILDEBRAND, Joel Henry. **Principles of chemistry.** New York: The Macmillan co., 1918.

HOLMES, Harry Nicholls. **General chemistry**. New York: Macmillan Co., 1922.

HOLMES, Harry Nicholls. **General chemistry**. New York: Macmillan Co., 1925

HOPKINS, B. Smith. **General chemistry for colleges**. Boston, New York: D.C. Heath, 1930.

IRWIN, Frederick Charles and G. Ray Sherwood. **General and inorganic chemistry**. Philadelphia, P. Blakiston's son & co., 1939.

JONES, Harry Clary. **A new era in chemistry**; some of the more important developments in general chemistry during the last quarter of a century. New York: D. Van Nostrand company, 1913.

KENDALL, James. **General chemistry**: a cultural course based upon the texts of the late Alexander Smith. New York: Century Co., 1927.

LAUBENGAYER, Albert Washington. **General chemistry**. New York: Rinehart, 1949.

LONG, John Harper. **Elements of general chemistry, with experiments**. Chicago: E.H. Colegrove, 1898.

LUDER, William Fay, Arthur A. Vernon and Saverio Zuffanti. **General chemistry**. Philadelphia: Saunders, 1953.

MACK, Edward. **Textbook of chemistry**, 2nd. ed. Boston: Ginn, 1956.

MARKHAM, Edwin C. and Sherman E. Smith. **General chemistry**. Boston: Houghton Mifflin, 1954.

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY (MIT). **General chemistry**: 5.01-5.02. [S.l.]: [s.i.], 1943.

McCOY, Herbert Newby and Ethel M. Terry. **Introduction to general chemistry**, 2nd ed. New York, London: McGraw-Hill, 1920.

McCUTCHEON, Thomas P. and Harry Seltz. **General chemistry, theoretical and descriptive**. New York: D. Van Nostrand, 1927.

McPHERSON, William and William Edwards Henderson. **A course in general chemistry**. Boston: Ginn, 1915.

McPHERSON, William and William Edwards Henderson. **A course in general chemistry**. Boston: Ginn, 1917.

McPHERSON, William and William Edwards Henderson. **A course in general chemistry**. Boston: Ginn, 1921.

McPHERSON, William. **An elementary study of chemistry**. Boston: Ginn & Company, 1906.

MOLINARI, Ettore. **Treatise on general and industrial inorganic chemistry**. Philadelphia: P. Blakiston's son & co., 1912.

MYSELS, Karol J. and Charles S. Copeland. **Introduction to the science of chemistry**. Boston: Ginn, 1952.

NEBERGALL, William Harrison and Frederic C. Schmidt. **College chemistry**. Boston: Heath, 1957.

NEWELL, Lyman Churchill. **General chemistry**. Boston: D.C. Heath & Co., 1912.

NEWELL, Lyman Churchill. **General chemistry**. Boston: D.C. Heath & Co., 1914.

OSTWALD, Wilhelm. **Outlines of general chemistry**, tr. by W. W. Taylor, 3rd. ed. London: Macmillan and co., 1909.

OSTWALD, Wilhelm. **Outlines of general chemistry**. Translated by James Walker, 2d ed. London; New York: Macmillan, 1895.

PARKS, Lytle Raymond and Warren H. Steinbach. **Systematic college chemistry**. New York: Blakiston, 1952.

PARTINGTON, James Riddick. **General and inorganic chemistry for university students**, 4th.ed. London: Macmillan; New York: St. Martin's Press, 1966.

PAULING, Linus. **General chemistry; an introduction to descriptive chemistry and modern chemical theory**. Illus. by Roger Hayward. San Francisco: W.H. Freeman, 1947.

POND, George Gilbert. **An outline of a course of instruction in general chemistry**, 7th ed. Philadelphia: Lippincott, 1918.

QUAGLIANO, James Vincent. **Chemistry**. Illus. by Richard Mikel. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1958.

RICHARDSON, Leon Burr and Andrew J. Scarlett. **General college chemistry**. New York: H. Holt, 1940.

RICHARDSON, Leon Burr. **General chemistry**. New York: H. Holt and Company, 1927.

ROUTH, Joseph Isaac. **Twentieth-century chemistry**. Philadelphia: Saunders, 1953.

SADTLER, Samuel P. and Henry Trimble. **A text-book of chemistry**, intended for the use of pharmaceutical and medical students, 2nd. ed. Philadelphia, Lippincott, 1898.

SANDERSON, Robert Thomas. **Introduction to Chemistry**. New York: Wiley, 1954.

SCHLESINGER, Hermann Irving. **General chemistry**, 4th. ed. New York: Longmans, Green, 1950.

SCHLESINGER, Hermann Irving. **General chemistry**. New York, London: Longmans, Green and co., 1925.

SEARS, George Wallace. **Essentials of general chemistry: an introductory college course**. Scranton, PA: International Textbook Co., 1939.

SISLER, Harry Hall, Calvin A. Van der Werf, and Arthur W. Davidson. **General chemistry, a systematic approach**. New York: Macmillan, 1949.

SMITH, Alexander. **General chemistry for colleges**, 2nd. ed. New York: The Century Co., 1916.

SMITH, Alexander. **General chemistry for colleges**. New York: Century, 1908.

SNEED, Mayce Cannon. **General college chemistry**. New York: D. Van Nostrand Co., 1944.

TILLMAN, Samuel Escue. **Descriptive general chemistry – a text-book for short course**, 3rd. ed. rev. New York: J. Wiley; London: Chapman & Hall, 1904.

TIMM, John Arrend. **An introduction to chemistry, a pandemic text**, 2nd. ed. New York, London: McGraw-Hill, 1932.

YOUNG, Leona Esther and C. W. Porter. **General chemistry; a first course**. New York: Prentice-Hall, 1940.