

Capricho valenciano (III)

Valencia y números de oxidación. Corolario para docentes

Andoni Garritz y César Rincón*

Con esta entrega culmina la trilogía del “Capricho valenciano”. En la primera parte —octubre de 1996, volumen 7, número 4, páginas 190-195—nos preguntamos si tiene alguna interpretación física el método de balanceo por números de oxidación, llegando a una conclusión negativa; un acertijo de mercaderes y bandidos resuelto mediante la asignación de números enteros lo demostró. En la segunda parte exploramos el fundamento matemático del método —abril de 1997, volumen 8, número 2, páginas 75-85—alcanzándose la conclusión de que dicho método no es sino un atajo conveniente para desembocar en una relación simple que contiene unos pocos coeficientes de las ecuaciones algebraicas del balance de átomos. Finalmente, ésta reúne algunas recomendaciones a los profesores sobre cómo abordar con una perspectiva histórica este tema en la clase de química general universitaria, a la luz de las enseñanzas de los dos primeros.

Abstract

In previous articles we explored the oxidation numbers' method for balancing the representation of a chemical reaction. There we stated the following:

- 1) Although it has to be done judiciously, no matter how arbitrary is the Nox assignation, the right balanced equation is easily reached (Garritz, 1996).
- 2) When the method is applied to simple reactions, only two of the chemical species are selected to change Nox and the “zero global change of oxidation numbers” rule is set, an algebraic expression with only a few coefficients of the atomic balance equations is reached, from which the other coefficients can be easily obtained (Rincón, 1997).

This paper explores a series of didactic recommendations for teachers. Regarding the Nox method for balancing, given its

* Facultad de Química, UNAM, México, D.F. 04510.
Correo electrónico: andoni@servidor.unam.mx
orta@servidor.unam.mx

Recibido: 30 de abril de 1997; **Aceptado:** mayo de 1997.

merely algebraic nature, the importance of including it in the Algebra course is concluded. In contrast, instead of presenting this method in the General Chemistry course, an historic follow up of the concepts of valence, oxidation number and redox reaction, including its true meaning to interpret chemical facts, is recommended.

Resumen

En los artículos anteriores hemos explorado el método de los números de oxidación para balancear la representación de una reacción química. Ha quedado sentado lo siguiente:

- 1) Si se hace de una forma juiciosa, la asignación de Nox puede ser tan arbitraria como se desee, que el resultado correcto del balanceo se alcanza fácilmente (Garritz, 1996).
- 2) Cuando el método se aplica a reacciones sencillas, se decide que sólo dos especies químicas cambien de Nox y se emplea la regla de “cambio neto nulo en los números de oxidación”, se alcanza una ecuación algebraica que involucra pocos coeficientes de las ecuaciones de balance de átomos, la que ayuda a obtener un ajuste simple para el resto (Rincón, 1997).

En éste se explora una serie de recomendaciones didácticas para los profesores. Respecto al balanceo por el método Nox, dada su naturaleza puramente algebraica, se concluye sobre la importancia de incorporarlo en el curso de Álgebra. Por contraste, en lugar de dedicarse en el curso de Química General a la presentación de dicho balanceo, se recomienda llevar a cabo un seguimiento histórico del desarrollo de los conceptos de valencia, número de oxidación y reacción redox, hablar de su verdadera significación en la química y de su empleo para interpretar evidencias experimentales.

Introducción histórica

El tema de los números de oxidación en química tiene fundamentalmente tres raíces:

- a) El concepto de valencia, originalmente planteado por Edward Frankland
- b) La escritura de estructuras de moléculas e iones, planteada por Gilbert N. Lewis y
- c) La electronegatividad de Linus Pauling.

Convencidos de que la historia de la ciencia debe ocupar un lugar importante en la enseñanza, recogemos para empezar los antecedentes más singulares de este asunto.

El concepto de “valencia”

Debemos a Edward Frankland el concepto de “poder de combinación”, que luego derivó en el de “valencia”.¹ La escena se desarrolla en un laboratorio alemán a la mitad del siglo XIX,² en 1852, casi cincuenta años después de la presentación de la hipótesis atómica de John Dalton.

En ese tiempo, la existencia real de los átomos era puesta en tela de juicio por tirios y troyanos. Hay que recordar que la comunidad científica no quedó plenamente satisfecha con ella sino entrado el siglo XX (Nye, 1976). Knight (1968) recoge los artículos más notables de este debate sobre la teoría atómica; desde la misma proposición de Dalton, la obscuridad y contraposición de posturas durante el siglo XIX, hasta la conferencia magistral “Elementos y Compuestos” de Wilhelm Ostwald en la Real Sociedad Inglesa en 1904 y el artículo de 1909 en *Annales de Chimie et de Physique* sobre “Movimiento Browniano y Realidad Molecular” escrito por M. Jean Perrin, que ayudaron a despejar finalmente todas las dudas de los científicos hacia el momento de la Conferencia Solvay de 1911: más de un siglo después de la propuesta de Dalton.³ Sobre el detalle de la contribución de Perrin, el lector puede consultar un artículo en este mismo número de la revista (Soto, 1997) (foto 1).

Fueron contemporáneos de Frankland otros químicos renombrados, como Kekulé y Williamson, quienes en dos artículos famosos de 1867 y 1869 (poco antes de que apareciera en escena Dimitri I. Mendeleiev con su famosa tabla periódica) expresan las dudas existentes sobre la teoría atómica (sobre todo en lo que se refiere a la indivisibilidad del átomo) en frases como éstas:

La pregunta de si los átomos existen o no, tiene poco significado desde el punto de vista químico: su discusión pertenece más bien a la metafísica. No dudo en decir que, desde un punto de vista filosófico, yo no creo en la existencia real de los



átomos, tomando la palabra en su significado literal de “partículas indivisibles de materia”. Espero, más bien, que algún día encontremos para lo que hoy llamamos átomos una explicación mecánico–matemática⁴ que nos dé cuenta de la masa atómica, la atomicidad y de numerosas otras propiedades de los así llamados átomos.

F.A. Kekulé, 1867

Sucede a menudo que altas autoridades de la química se refieran públicamente a la teoría atómica como algo de lo que serían felices de prescindir y de lo que están avergonzados de utilizar. Parece que la ven como algo bien diferenciado de los hechos generales de la química; algo que, si se descartara por entero, ello representaría una ganancia para la ciencia

Al emplear el término y las ideas “atómicos”, me parece de gran importancia que limitemos nuestras palabras a los hechos y dejar del lado de la imaginación todo lo que no esté en la evidencia. La pregunta de si nuestros átomos elementales son indivisibles por naturaleza, o si están contruidos a partir de partículas más pequeñas, es una frente a la que yo, como químico, no tomo postura ninguna. Pero debo decir que el amplio cuerpo de evidencias de diversos tipos y de las más variadas fuentes, que todas apuntan a la idea central de átomos, me parece un resultado admirable de la actividad y el pensamiento humanos.

A.W. Williamson, 1869

Frankland era discípulo de Kolbe, otro químico notable que se había afiliado a la teoría de Dalton, con todas sus consecuencias (Cruz, 1986). Así, Kolbe creía fielmente en la existencia de los átomos y aproximó la teoría de los tipos de Gerhardt a verdaderas fórmulas estructurales, mediante lo cual logró aclarar la relación entre ácidos, aldehídos y cetonas, por la posición de sus grupos carbonilo, y predijo la existencia de alcoholes secundarios y terciarios, los que

¹ Interesante cita ésta para una serie de artículos bajo el título de “capricho valenciano”.

² Los interesados en el artículo clave de Frankland, pueden consultarlo en la referencia de Benfey en las citas de este artículo. Asimismo, se recomienda el libro de Palmer respecto al tema de la valencia, en general, así como los artículos de Food, Jones, Standen, Wakeham y Zavaleta.

³ ¡Y luego nos preguntamos por qué los alumnos sufren para aceptar la existencia real de los átomos! Costó un siglo a la comunidad de científicos convencerse de la realidad atómica y nosotros queremos que los alumnos la adopten en un curso de primaria, ¡a sus diez u once años!

⁴ ¿Una premonición de la mecánica cuántica de Schrödinger en boca de Kekulé?

fueron sintetizados pocos años después. Por su lado, su alumno Frankland, un pionero de la química organometálica, encontró que átomos como N, P, As y Sb se combinaban con radicales orgánicos en las relaciones 1:3 y 1:5, mientras que Zn, Hg y O lo hacían en la relación 1:2. Con lo que concluyó:

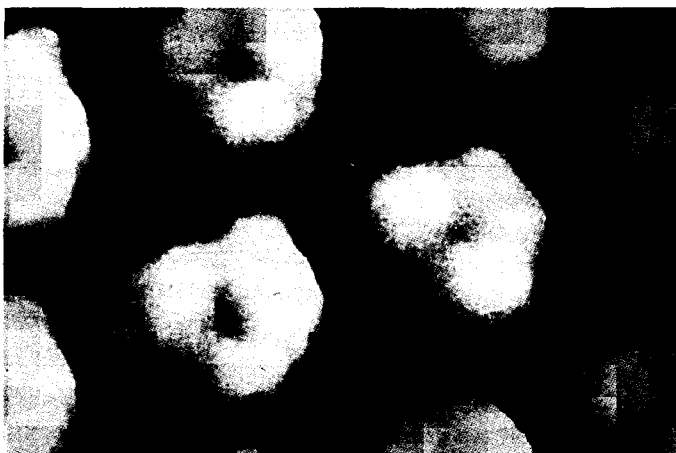
... independientemente de cuál pueda ser el carácter de los átomos que se unen con otro dado, el **poder de combinación del elemento atractivo** se satisface siempre con el mismo número de aquellos átomos.

E. Frankland, 1852

El término **poder de combinación** fue enunciado por sus contemporáneos de maneras muy diferentes, ya sea como **unidades de atomicidad** (Kekulé) o como **grados de afinidad**. Fue en 1868 cuando C.W. Wichelhaus introduce para los mismos el término **valencia** o **capacidad de combinación**.

Desde entonces decimos que el oxígeno es divalente en el agua, H_2O , ya que está enlazado a dos hidrógenos, que el carbono es tetravalente en el metano, CH_4 , o bien que el fósforo tiene una valencia múltiple: es trivalente en el PCl_3 y pentavalente en el PCl_5 . Hay que recordar además que gran parte de la sistematización lograda en la tabla periódica de 1869, se basa en las valencias de los elementos o, más bien, en sus capacidades de combinación con el oxígeno.

En aquellos años, las fórmulas gráficas de la moléculas que usaban Frankland o Kekulé distaban mucho de las actuales (Crosland, 1978; Mackle, 1954). Cada átomo era representado por un círculo si era monovalente, por dos círculos en caso de divalencia, etcétera, y las fórmulas parecían algo así como dos filas de racimos de círculos (figura 1).



¿Qué pensaría Kekulé de esta "foto" de unas moléculas de benceno?



Figura 1. Fórmulas gráficas introducidas a pie de página por Kekulé en un escrito de 1861. El contacto entre dos esferas de diferentes átomos representa un enlace sencillo. a) El oxígeno es representado por dos esferas en la fórmula del agua, y b) el carbono por cuatro, en el metano. c) Fórmula del alcohol etílico.

Poco tiempo después, la atomicidad o valencia da un paso adelante con las fórmulas de Wilbrand, en Alemania, y Foster, en Glasgow (figura 2).

El "remate" respecto a la veracidad de la relación entre la valencia y la estructura molecular se alcanza con Jacobus Van't Hoff y Joseph Le Bel, quienes en 1874 resuelven el enigma de la isomería óptica descubierta por Louis Pasteur, al proponer que la tetravalencia del carbono tiene que ver con su geometría tetraédral (figura 3).

De esta manera, la capacidad de combinación, o valencia, era un concepto plenamente sentado en la comunidad química hacia la última cuarta parte del siglo pasado.

En esta misma época, los resultados sobre la conductividad eléctrica de las sustancias en disolución y las teorías a que condujeron, agregaron muchas luces sobre la naturaleza de la materia. El sueco Svante Arrhenius propone en 1883 su teoría de la disociación electrolítica, con lo que la presencia de iones cargados en disolución aparece en el panorama y se da cuerpo a todos los hallazgos de Faraday en décadas anteriores. Con el tiempo, esta carga iónica pasaría a ser identificada como un número de oxidación.

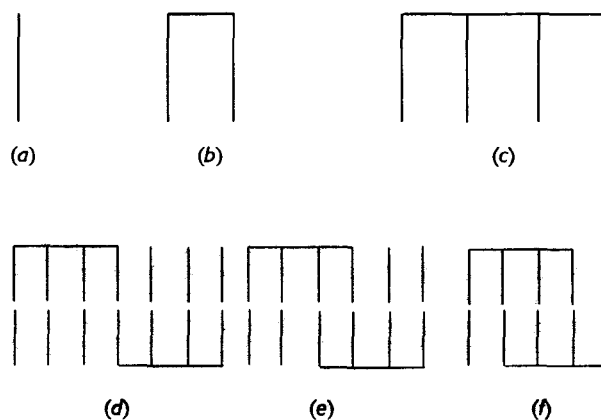


Figura 2. Foster representó la atomicidad (o valencia) en 1866 por rayas. a) hidrógeno, b) oxígeno, c) carbono. Las fórmulas de etano, C_2H_6 eteno, C_2H_4 , y etino, C_2H_2 , son las de los incisos (d), (e) y (f). Los enlaces dobles y triples habían aparecido.

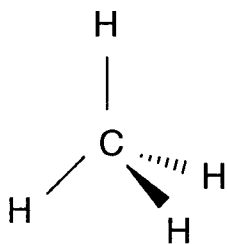


Figura 3. Metano. Van't Hoff y Le Bel proponen que la fórmula CH_4 sea algo más que una relación 1:4 de las masas atómicas de carbono e hidrógeno, o un diagrama bidimensional de círculos o rayas, sino que corresponda a un arreglo estructural tetraédrico de verdaderos átomos.

El trabajo magistral de Alfred Werner sobre la naturaleza de los compuestos de coordinación, gracias también al estudio de su conductividad eléctrica en disolución, lo llevó a considerar dos tipos de valencia para ellos: la **hauptvalenz** o valencia principal, considerada idéntica con lo que hoy conocemos como número o estado de oxidación del metal central, y la **nebenvalenz**, o valencia auxiliar, hoy reconocida como el enlace coordinado entre el metal y sus ligantes (Kauffman, 1981).

El octeto de Lewis. Un paso más allá en la teoría de la valencia

El descubrimiento del electrón por J.J. Thomson en 1897 trajo una nueva perspectiva a la química. Una vez propuesta su existencia y la del núcleo atómico, Gilbert N. Lewis, en 1916, basado en la nula reactividad de los gases nobles recién descubiertos (en la última década del siglo XIX), y en el

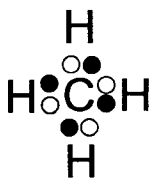


Figura 4. Estructura plana de Lewis para el metano.

modelo atómico de Bohr de 1913, postuló que la estabilidad de los compuestos químicos se lograba cuando por compartición de electrones u otro mecanismo, cada elemento quedaba "saturado" por presentar un octeto de electrones externos o de valencia. Surgen entonces las famosas estructuras de Lewis

(figura 4). En ésta y alguna de las siguientes figuras se han usado círculos con diferentes fondos (blanco, negro o oscurecido) para representar a los electrones originalmente pertenecientes a uno u otro tipo de átomo enlazados). La valencia se interpreta entonces como el número de electrones más externos del átomo en cuestión, que participen en los enlaces de un compuesto químico. Muy pronto, el tema entra de lleno a la educación química (Frank, 1929; Burt, 1930). Cada enlace covalente corresponde a la compartición de un electrón de valencia de un átomo con otro del segundo átomo. El enlace doble corresponde a la compartición de dos parejas electrónicas y el enlace triple a la de tres (Eichinger, 1967).

Aparecen, además, los conceptos de par enlazante y de

par solitario, que luego explotarían magistralmente Gillespie y Nyholm (1957; Gillespie, 1963) en su teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia, para explicar la geometría molecular. Por ejemplo, en el PCl_3 existe un par solitario y la trivalencia del fósforo se hace equivalente al número de tres electrones enlazantes de este átomo (figura 5). En el PCl_5 todos los electrones de valencia del fósforo son enlazantes y es por ello que su valencia es de cinco (figura 6). La escritura de estructuras de Lewis para compuestos con octetos expandidos puede consultarse en Malerich (1987) y ha sido tema reciente de varias contribuciones educativas (Ahmad, 1992; Carroll, 1986; Clark, 1984; Garritz, 1994; Imkamp, 1980; Jensen, 1984; Lever, 1972; Packer, 1991; Pauling, 1984; Quílez, 1989 y Tiernan, 1985).

Electronegatividad

En 1932, Linus Pauling aprovecha los valores de la energía de disociación de los enlaces sencillos, para introducir el trascendental concepto de la electronegatividad, o tendencia de los átomos a polarizar hacia sí los electrones de los otros átomos con los que se encuentran unidos en una molécula o, como dice el mismo artículo de Pauling "el poder de un átomo en una molécula de atraer los electrones hacia sí mismo".

Propone Pauling que la desviación o diferencia entre la energía del enlace A-B y el promedio aritmético⁵ de las energías de disociación A-A y B-B tiene que ver con la que denomina *energía de resonancia iónica*, la que propone sea proporcional a la diferencia de electronegatividades entre los átomos A y B. Asigna un valor arbitrario de 4.0 al elemento más electronegativo, el flúor, y alcanza su tabla inicial de electronegatividades.

⁵ Finalmente acaba usando el promedio geométrico, que se ajusta mejor a sus datos.

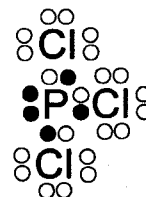


Figura 5. Tricloruro de fósforo. Su trivalencia se debe a que existe un par solitario en el fósforo (puntos negros a la izquierda de este átomo).

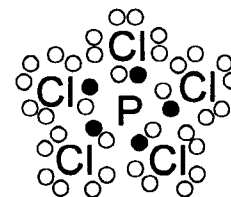


Figura 6. Pentacloruro de fósforo. Todos los electrones de valencia del fósforo son enlazantes. Éste es un caso de ampliación del octeto de Lewis (existen diez electrones rodeando al átomo de fósforo).

Años más tarde aparecen otras escalas, quizás menos cualitativas que la de Pauling, pero que siguen plenamente la misma tendencia periódica.

Números de oxidación

Es más allá de la década de los años treinta que aparece formalmente el concepto de número de oxidación, el cual empieza a ser utilizado de inmediato en la enseñanza de la química para balancear ecuaciones. Poco antes Zimmermann (1925) habla de la importancia de que el concepto de valencia sea enseñado antes que el de balanceo y Bennett (1935) utiliza plenamente el que hoy conocemos como método de los números de oxidación para balancear ecuaciones químicas, con el nombre de método de la valencia-carga. Glasstone (1948) usa por primera vez el concepto “número de oxidación” en un artículo en el *Journal of Chemical Education*, a partir de lo cual inicia su aparición frecuente en esa revista (Swinehart, 1952).

Pronto surgen tablas como la 1, en las que se introduce el cálculo de números de oxidación a través de reglas axiomáticas.

Es pertinente indicar aquí que la regla número cinco (suma cero de los números de oxidación en un compuesto neutro) es la base matemática que permite usar estos números para balancear ecuaciones. El sustento de lo anterior es puramente algebraico, y no tiene mucho que ver con la química (Garritz, 1996) aunque, en otros temas diferentes al del balanceo, los números de oxidación sí tengan relevancia, como puede ser en la electroquímica o en las mismas reglas de la nomenclatura.

La asignación de números de oxidación más allá de las reglas simples de la tabla 1 es necesaria en una gran diversidad de ocasiones. Pero lo que interesa aquí es desentrañar la naturaleza del concepto que subyace en ellas.

Nos dice Moeller (1952) que “el número de oxidación significa, si es positivo, el número de electrones que debe añadirse a un catión para obtener un átomo neutro o, si es negativo, el que debe eliminarse de un anión para dar un átomo neutro...”, la trivial carga de los iones de Arrhenius. No tan trivial es la frase que inserta inmediatamente después: “El concepto de número de oxidación puede ser aplicado también a materiales con enlaces covalentes, tomando como base la distribución desigual de los electrones compartidos [...] Así, en el HCl, por ser el cloro más electronegativo, éste adquiere una mayor cercanía del par compartido de electrones y por ello su número de oxidación asignado es 1-”.

Vemos que el intrínquis del asunto está en la suposición de que el elemento más electronegativo del enlace es el “poseedor” de los electrones del mismo, cuestión que es ciertamente motivo de debate. Así, **la idea que hay detrás del concepto de número de oxidación es la compara-**

Tabla 1. Reglas para obtener el número de oxidación, Nox, de un elemento en un compuesto o ion (Holleran, 1980).

Regla	Ejemplos
1. El número de oxidación de cualquier elemento es cero.	H ₂ , O ₂ , K, Cu, Ar
2. El número de oxidación de cualquier ion atómico es igual a su carga.	ion bromuro Br ⁻ , Nox = 1- ion plata Ag ⁺ , Nox = 1+
3. El número de oxidación del hidrógeno siempre es 1+, excepto en los hidruros metálicos donde es 1-.	CH ₄ , hidrógeno Nox = 1+ NaH, hidrógeno Nox = 1-
4. El número de oxidación del oxígeno siempre es 2-, excepto en los peróxidos, donde es 1-. Otra excepción se presenta en los compuestos con F.	H ₂ O, oxígeno Nox = 2- H ₂ O ₂ , oxígeno Nox es 1-.
5. La suma de los números de oxidación de todos los elementos de un compuesto debe ser cero y los de un ion suman la carga del mismo.	H ₂ O, 2(+1) + 1(-2) = 0 CO ₃ ²⁻ , 1(+4) + 3(-2) = 2
6. En las combinaciones binarias o ternarias entre metales y no-metales, el metal tiene Nox positivo y, por lo general, igual al grupo de la tabla periódica donde se encuentra (de acuerdo con la última convención de la IUPAC, si el grupo pasa de 10, se le resta 10).	NaF, Nox del Na = 1+, Nox del F = 1- MgS, Nox del Mg = 2+, Nox del S = 2-

ción del ambiente electrónico de un átomo enlazado con el del mismo elemento en estado libre, como si todos los enlaces en los que participara fueran siempre iónicos (Garritz, 1994).

Todo este asunto de sobrestimar, exacerbar o llevar a un límite el carácter iónico de los enlaces es quizás una reminiscencia del viejo sistema dualístico de Berzelius. La materia y la electricidad eran para él el *primum movens* de todos los procesos químicos. Su serie electroquímica de 1819 empezaba por el potasio y terminaba en el oxígeno, y la base de las combinaciones químicas, según él, tendría que ver con el principio dipolar: un elemento puede ser sustituido por otro en un compuesto, mediante una reacción de sustitución, sólo si tiene el mismo carácter eléctrico. Dicha concepción cayó estrepitosamente muy pronto, en cuanto se demostró que los halógenos sustituyen tranquilamente al hidrógeno en muchos de sus compuestos.

Así, la falsa oposición de las teorías del enlace (iónico vs covalente) vuelve a aparecer una vez más en el concepto de Nox, sin asimilarse finalmente que ambos modelos extremos son expresiones de las mismas interacciones presentes en los sistemas de núcleos y electrones, como lo revela la mecánica cuántica. Los conceptos dentro de la historia del enlace

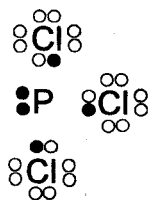


Figura 7. En el tricloruro de fósforo de la figura 5, como el cloro es más electronegativo que el fósforo, los tres pares de enlace se han asignado a los cloros. El número de oxidación del fósforo se calcula entonces como los cinco electrones de valencia originales menos los dos que el quedan en el diagrama, $Nox = 5 - 2 = +3$. Por su parte, cada cloro tiene número de oxidación -1 , que se obtiene de la resta de sus siete electrones primitivos de valencia menos los ocho que ahora rodean a cada uno de estos átomos, $Nox = 7 - 8 = -1$.

sugieren que incluso la magnitud de los hechos “aceptados” no existe más allá de las suposiciones teóricas. La naturaleza complementaria de las diferentes teorías no es válida (Zavaleta, 1988).

Pero continuemos con los Nox. Kauffman (1986) resume didácticamente toda la cuestión, y propone una técnica de cálculo de los Nox, con base en la electronegatividad de los átomos enlazados.⁶ Los pasos a seguir son los siguientes:

- 1) Escribir la fórmula de Lewis para el compuesto.
- 2) Asignar los electrones de cada enlace al átomo más electronegativo (como si el enlace en cuestión fuera totalmente iónico, insistimos). Si no hay diferencia de electronegatividades (enlaces homonucleares), el par electrónico se reparte equitativamente entre los dos átomos.
- 3) Contar los electrones que permanecen rodeando a cada átomo.
- 4) Calcular la diferencia del número de electrones de valencia del átomo libre menos los contabilizados en el paso 3, para obtener el número de oxidación como resultado.

Las figuras 7 y 8 ejemplifican lo anterior.

Woolf (1988) sostiene que la asignación de un Nox entero a los átomos parcialmente cargados en un compuesto, haciéndolos aparecer como especies totalmente cargadas en estructuras iónicas, es una estrategia útil en la enseñanza, siempre que no sea tratada como un ejercicio puramente numérico sino, más bien, si se mantiene contacto con la realidad química. Insiste en que existe una base cualitativa del asunto en el hecho de que la polaridad está incluida en este modelo, a pesar de la exageración de separación total de cargas que lleva a pensar que todos los enlaces son iónicos, ya que ello es al menos un reflejo de las cargas parciales que existen en los átomos de las verdaderas moléculas y por ello es que permite predecir las reacciones y sus productos.

No obstante, Woolf apunta toda una serie de limitacio-

⁶ Este método de Kauffman evita los números fraccionarios de oxidación a los que muchas veces nos vemos obligados a asignar en fórmulas como B_5H_9 , C_3H_8 , HN_3 , etcétera, mientras no nos muestren la fórmula desarrollada de los compuestos.

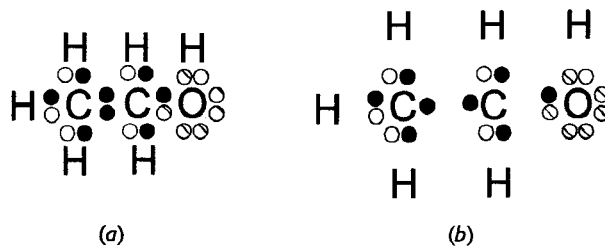
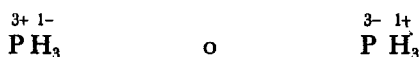


Figura 8. En los compuestos orgánicos, el carbono adquiere un enorme número de estados de oxidación. Veamos el caso del alcohol etílico, cuya estructura plana de Lewis se presenta en (a). En los enlaces carbono-carbono, como no existe diferencia de electronegatividades, los dos electrones de enlace se reparten entre ambos átomos, los de los enlaces C—H se asignan al carbono por su mayor electronegatividad, pero en el C—O es el oxígeno el más electronegativo, por lo que la distribución electrónica por electronegatividades concluye con el diagrama (b). Haciendo la diferencia de los electrones de valencia originales menos los de b) obtenemos: Nox de los hidrógenos = $1 - 0 = +1$; Nox del oxígeno = $6 - 8 = -2$; Nox del carbono del metilo = $4 - 7 = 3-$; Nox del carbono del metileno = $4 - 5 = 1-$.

nes. La química del nitrógeno es un campo rico en ejemplos, dados sus ocho números de oxidación posibles. En particular, critica la propuesta de Kauffman analizando la química real, ciertamente muy diferente, de cuatro moléculas o iones isoelectrónicos con $16 e^-$: NO_2^+ , CO_2 , N_2O y N_3^- . Otra especie con $16 e^-$ es el diazometano, CH_2N_2 , de la cual analiza sus estructuras resonantes (figura 9) y los números de oxidación del nitrógeno, para concluir que la más plausible para explicar las reacciones de metilación es la VI, a pesar de que la única que satisface en forma fiel la regla del octeto en todos los átomos sea la I.

Otro punto de crítica presente es que la exacerbación de la ionicidad no permite hacer predicciones químicas exitosas en el caso de compuestos con enlaces muy covalentes, es decir, en los que sus átomos muestran una diferencia muy pequeña de electronegatividades. Por ejemplo, de una tabla de electronegatividades de Pauling vemos que χ_P y χ_H son exactamente iguales a 2.1. ¿Cuál de las dos siguientes asignaciones de números de oxidación haría el amable lector en la fosfina?



Si ya hizo su elección, ¿por qué la hizo? ¿qué realidad química hay detrás de la misma?

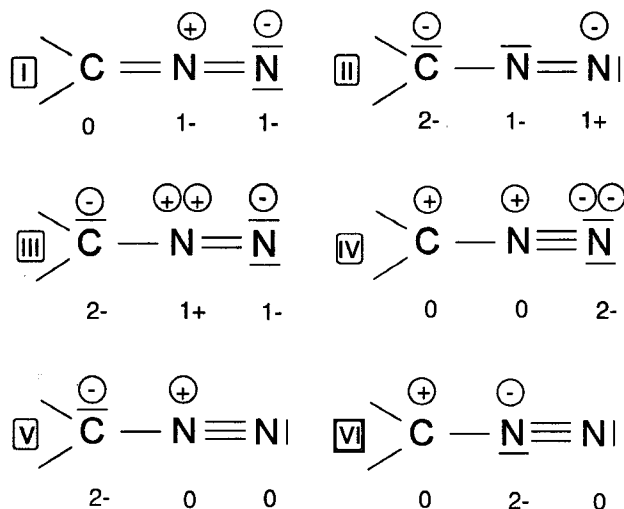


Figura 9. Los números de oxidación en las formas resonantes del azometano aparecen en la parte inferior de cada estructura. Las líneas sustituyen en este diagrama a parejas electrónicas solitarias o de enlace. Los pares de H (1+) se han omitido. Por encima de cada especie atómica se incluye su carga formal.

Reacciones de oxidación-reducción

Desde luego, históricamente el término “oxidación” toma su nombre de los procesos en los que una sustancia gana oxígeno, sea de otra sustancia o del aire. Se dice que la especie química que toma oxígeno se ha **oxidado** y la que lo ha perdido se ha **reducido**.

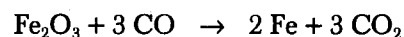
Más tarde el concepto se amplía. Así, a lo largo de la historia (Crosland, 1978), los términos de oxidación y reducción se identificaron con procesos en los que ocurre ya sea transferencia de oxígeno, de hidrógeno o de electrones, de acuerdo con las direcciones de transferencia de la tabla 2.

En todos los casos, la transferencia se lleva a cabo entre dos especies, una que gana y otra que pierde la(s) partícula(s). Por lo tanto, es fundamental entender que siempre que se presenta una oxidación hay una reducción, y viceversa. Nunca se tiene un proceso sin el otro. A continuación se presenta un ejemplo de cada uno de estos procesos.

Tabla 2. Diferentes acepciones de los términos de oxidación y reducción hacia principios de este siglo.

Oxidación	Reducción
ganancia de oxígeno pérdida de electrones pérdida de hidrógeno	pérdida de oxígeno ganancia de electrones ganancia de hidrógeno

1) *Transferencia de oxígeno.* Obtención de hierro metálico con monóxido de carbono a partir de un mineral de hierro.



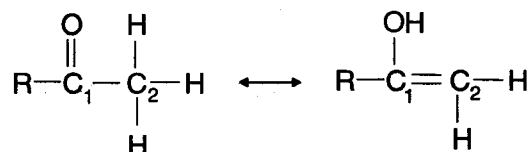
Tres átomos de oxígeno se transfieren del óxido de hierro(III) al monóxido de carbono. Luego el Fe_2O_3 se reduce y el CO se oxida.

2) *Transferencia de electrones.* Formación del cloruro de sodio.



Recordemos que el NaCl es un compuesto iónico, formado por una red de iones Na^+ y Cl^- . Cada átomo de sodio ha perdido un electrón (se ha oxidado) y el cloro lo ha ganado (se ha reducido).

3) *Transferencia de hidrógeno.* Isomería ceto-enol.



Las cetonas, con el grupo $>\text{C}=\text{O}$, pueden convertirse en alcoholes con una doble ligadura (llamados enoles). Ello ocurre mediante la transferencia de un átomo de hidrógeno del carbono C_2 al oxígeno ligado al carbono C_1 . El carbono C_2 ha perdido un hidrógeno, luego se ha oxidado, y el carbono C_1 se ha reducido. El lector puede comprobar lo anterior mediante el cálculo de los números de oxidación por el método de Kauffman de las figuras 7 y 8.

Para la argumentación que sigue, es importante destacar que el segundo ejemplo dado implica una verdadera transferencia de electrones. No obstante, hay que tener cuidado con la definición moderna de oxidación y reducción, donde lo anterior no siempre es cierto. Vamos tras ella.

El método de los números de oxidación

La definición actual de oxidación y reducción es:

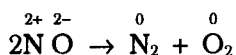
- Un elemento se oxida cuando en un cambio químico incrementa su Nox.
- La disminución en el Nox de un átomo en un cambio químico implica que se redujo.

Resulta que esta definición es perfectamente compatible con las relacionadas con pérdida o ganancia de oxígeno, hidrógeno o electrones. Para cerciorarnos de ello, se presen-

tan las siguientes tres reacciones simples.⁷ En la primera se transfieren dos átomos de oxígeno, en la segunda un átomo de hidrógeno y en la tercera dos electrones:

- 1) $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$
- 2) $\text{Cl}_2 + 2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{HCl}$
- 3) $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

- 1) En la reacción descomposición del NO, los Nox de los elementos producto son cero de acuerdo con la primera regla de la tabla 1, mientras que los del NO se obtienen de las reglas 4 y 5 como 2+ y 2-:

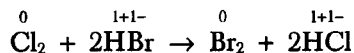


El cambio de los números de oxidación es:

N: $2+ \rightarrow 0$ SE REDUCE, pues $\Delta\text{Nox} = 0 - (+2) = -2$
 O: $2- \rightarrow 0$ SE OXIDA, pues $\Delta\text{Nox} = 0 - (-2) = +2$

lo mismo que se diría al observar que es el N el que pierde átomos de oxígeno (se reduce) y que cada átomo de oxígeno gana un átomo de oxígeno más (se oxida).

- 2) Aplicamos las reglas de la tabla 1. Nuevamente, los elementos tienen número de oxidación 0, según la primera regla. Por la tercera, el número de oxidación del H es 1+, tanto en el HBr como en el HCl. Al satisfacer la quinta regla, se obtienen los de cloro y bromo en estos compuestos como 1-, es decir:

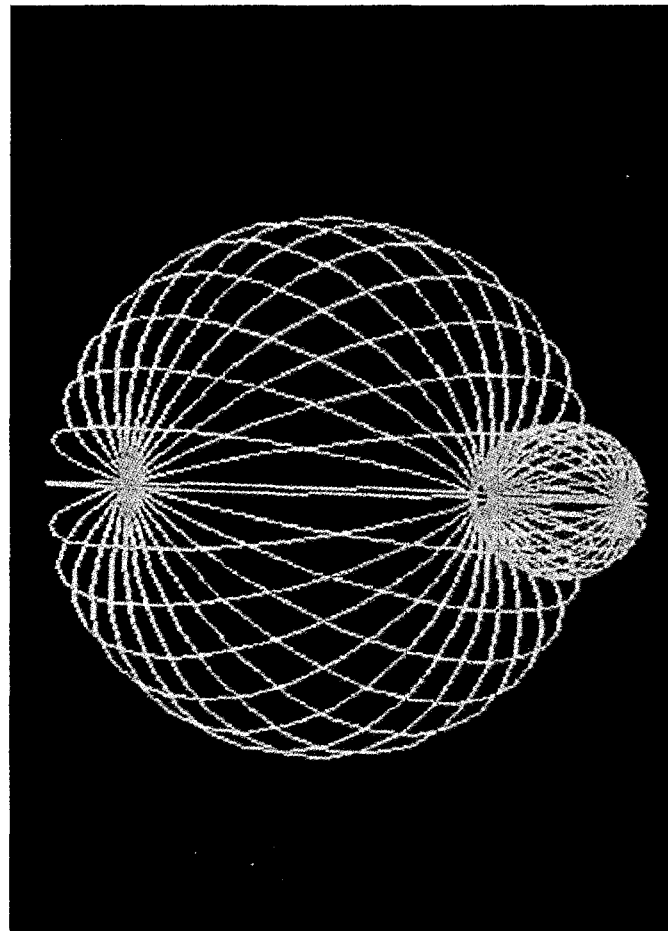


Los Nox de cada elemento cambian así:

H: $1+ \rightarrow 1+$ NO CAMBIA
 Br: $1- \rightarrow 0$ SE OXIDA
 Cl: $0 \rightarrow 1-$ SE REDUCE

Esto es congruente con el hecho de que sea el Br el que pierde hidrógeno (se oxida) y el Cl el que lo gana (se reduce).

- 3) Aquí sólo tenemos elementos neutros o iones, por lo que es evidente de inmediato cuál gana (cobre) y cuál pierde



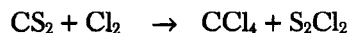
La visión moderna del concepto de valencia aparece con la mecánica cuántica. Slater y Pauling introducen en los años treinta la teoría de enlace-valencia, en la que el concepto de orbital híbrido hace su aparición. Se presenta el diagrama polar de un híbrido s-p.

(zinc) electrones, misma conclusión que se obtiene del aumento o disminución de los Nox.

Cu: $2+ \rightarrow 0$ SE REDUCE
 Zn: $0 \rightarrow 2+$ SE OXIDA

En resumen, nos quedamos muy contentos, pues la nueva definición de oxidación y reducción engloba a las anteriores. **De lo que hay también que percatarse es que introduce dichos conceptos en reacciones que ni involucran transferencia de oxígeno, ni de hidrógeno, ni de electrones.**

Veamos un ejemplo. Considérese la siguiente ecuación no balanceada:



⁷ Perdonarán los lectores que después de haber balanceado en los artículos anteriores las reacciones más bizarras, mediante la asignación de números de oxidación como se nos dio la gana, ahora volvamos a estas simplezas. Recuérdese que el motivo principal de este tercer elemento de la serie es fundamentalmente didáctico.

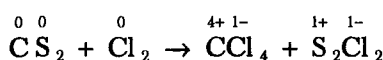
No hay hidrógenos ni oxígenos que se transfieran. ¿Habrá electrones que se muevan? Las electronegatividades de C, S y Cl son 2.5, 2.5 y 3.0, es decir, dos de ellas iguales y la tercera un poco mayor. ¡Todos los enlaces de todas las moléculas en la reacción son enlaces covalentes!⁸ Luego tampoco existe transferencia de electrones. ¿Y qué nos dice la definición moderna de oxidación y reducción?

Aquí tenemos un problema en el CS₂, si sus electronegatividades son iguales, ¿a cuál de los dos átomos asignamos los electrones del enlace? Tenemos tres opciones:

- 1) Por tratarse de un enlace covalente puro, dividamos los cuatro electrones de cada enlace C=S entre ambos átomos (dos electrones para cada uno), como si se tratara de un enlace homonuclear.
- 2) Asignemos arbitrariamente los cuatro electrones del enlace al carbono.
- 3) Asignemos arbitrariamente los cuatro electrones del enlace al azufre.

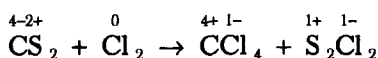
Cada una de las tres opciones nos lleva a resultados diferentes en los cambios de Nox:

1) Covalencia pura



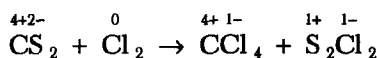
C: 0 → 4+ SE OXIDA
 S: 0 → 1+ SE OXIDA
 Cl: 0 → 1- SE REDUCE

2) Carbono más electronegativo



C: 4- → 4+ SE OXIDA
 S: 2+ → 1+ SE OXIDA
 Cl: 0 → 1- SE REDUCE

3) Azufre más electronegativo

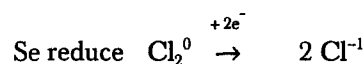
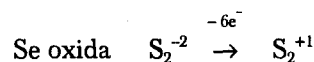


C: 4+ → 4+ NO CAMBIA
 S: 2- → 1+ SE OXIDA
 Cl: 0 → 1- SE REDUCE

⁸ Conviene recordar en este momento la sugerencia de Pauling en cuanto a que sólo una diferencia de electronegatividades mayor que 1.9 unidades permite hablar de un enlace iónico real.

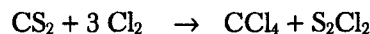
Conclusión: sólo en una cuestión podríamos estar de acuerdo; en que el Cl se reduce. Lo que sucede a C y S depende de la alternativa que se haya escogido. El carbono o se oxida o no cambia, pero el azufre se oxida o se reduce a voluntad de quien distribuyó de una u otra manera los electrones de los enlaces covalentes S=C=S.

Supongamos finalmente que la alternativa (3) es la que más nos gusta (no por otra cosa sino porque sólo dos especies cambian sus números de oxidación) y procedamos a balancearla por el método que siguen los libros de texto: entonces, escribiríamos:

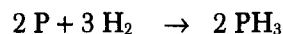


¡Por qué razón los libros de texto se entercan en escribir esos -6 e⁻ y esos +2 e⁻, es decir, en insistir que lo que se transfiere son electrones! En fin, será por la costumbre de que si no son oxígenos o hidrógenos los que se mudan, sean los electrones de los enlaces covalentes los que se muden (aunque ello no tenga sentido y la realidad química sea muy otra).

Lo que sigue en nuestro libro de texto guía es la trivialidad de multiplicar a los cloros por tres, isupuestamente para igualar los electrones que se pierden y se ganan!, cuando la realidad del asunto es puramente algebraica, como quedó demostrado en el segundo artículo de esta serie a través del concepto de “cambio neto nulo en los números de oxidación”, CNNNox. El resultado trivial que, ciertamente pudo alcanzarse por tanteo en tres segundos, es el de la reacción balanceada:



Un ejemplo final en la reacción de formación de la fosfina:



Si nos atenemos a las definiciones históricas, el P se reduce, pues gana hidrógeno. Por lo tanto, si queremos que la definición moderna nos dé el mismo resultado, estamos obligados a decir que en cada enlace covalente P-H (la electronegatividad de Pauling del fósforo es 2.1 y la del hidrógeno también) es el fósforo el que atrae más hacia sí los electrones, aunque para ello no exista ninguna evidencia experimental.

Por todo lo anterior es elemental insertar aquí una alerta conceptual.

ALERTA CONCEPTUAL

Los cambios en el número de oxidación no deben interpretarse necesariamente como la transferencia real de electrones de un átomo a otro. No siempre es válido aplicar un modelo de transferencia de electrones a una reacción de óxido-reducción. Con ello se comete la torpeza de sugerir que todos los enlaces covalentes son iónicos, inada menos!

excepto, si acaso, cuando tiene que hacer un ejercicio para sus estudiantes? ¿Qué tan a menudo un profesional de la química tiene que balancear una ecuación?

Ronald J. Gillespie (1997a)

Concluimos esta serie de tres artículos dando la razón a Gillespie, con estas tres moralejas:

- El balanceo de reacciones químicas en el curso de química general debe abordarse siempre mediante la técnica de tanteos. Lo importante es que el alumno certifique que el número de átomos de cada elemento a cada lado de la ecuación es el mismo.
- El concepto de número de oxidación es fundamental en química, tanto en teoría de disoluciones como en electroquímica, química de coordinación o nomenclatura, entre otras áreas. Pero debe alertarse a los alumnos acerca de su interpretación física correcta, pues en ocasiones sí tiene que ver con cargas eléctricas reales y en otras es sólo una convención para comparar el ambiente eléctrico de un átomo enlazado respecto al del átomo neutro, bajo la suposición de que todos los enlaces presentes son iónicos.
- El balanceo algebraico de ecuaciones químicas, debe abordarse en los cursos de álgebra. Y ello no sólo porque introduce aspectos de sistemas de ecuaciones lineales con más o menos incógnitas, o porque permite iniciarse en el tema de matrices, sino porque finalmente permite conectar los cursos de matemáticas con los de química, lo cual produce una motivación adicional en los estudiantes de las carreras científicas. ▣

Corolario

Nos dice Wolf (1988) que "el método Nox se aplica casi universalmente para balancear las reacciones de la química inorgánica porque, a pesar de lo artificial de la asignación de cargas, hay una auto-compensación entre las cargas opuestas que es útil para efecto del balanceo". Podemos decir ahora que esa "auto-compensación entre las cargas opuestas" no es ninguna realidad física; no existe. El método Nox sirve para balancear debido al sustento algebraico que ya hemos discutido (Rincón, 1997) y no a electrones que van y vienen, o a cargas que se compensan.

El libro de Ramette (1983) ya apunta los vicios frecuentes a todo este respecto. Indica, por ejemplo, "Uno de los enunciados tradicionales es que una reacción redox es una que procede por transferencia de electrones desde un agente reductor a otro oxidante, y es cierto que se cree que muchas de estas reacciones suceden así, pero no siempre el modelo de transferencia electrónica es útil o válido". Agrega que no pensar así desembocaría en clasificar a todas las reacciones químicas como redox, puesto que todas involucran cambios en la distribución electrónica de los enlaces. Parece que estos puntos de vista, o el ya añejo y completo de VanderWerf (1945; 1948), quien ya expresaba entonces la dificultad de definir redox, son sólo gritos en el desierto que luego han sido despreciados por la mayor parte de los autores de los libros de texto.

Gillespie (1997 a y b) ha insistido recientemente en la necesidad de cortar los detalles innecesarios de los cursos de química general, para centrar la atención en lo que se requiere para entender química, y ha citado el caso del balanceo de reacciones redox como algo dispensable.

Es importante que los estudiantes entiendan por qué debe balancearse una ecuación química pero, en mi opinión, no es importante que lo sepan hacer, excepto en el caso de las más simples. Balancear una ecuación es sólo un ejercicio de álgebra y no enseña al estudiante nada de química. ¿Cuándo un profesor de química ha tenido que balancear una ecuación,

Referencias

- Ahmad, W.Y., Omar, S., "Drawing Lewis structures: A step-by-step approach", *J. Chem. Educ.*, **69**, 791, 1992.
- Benfey, T., *Classics in the Theory of Chemical Combination*, Dover Publications, New York, 1963.
- Bennett, C.W., "Balancing equations by the valence-charge method", *J. Chem. Educ.*, **12**, 189, 1935.
- Burt, C.P., "The recording of valence and ions in terms of electrons," *J. Chem. Educ.* **7**, 2124, 1930.
- Carroll, J.A., "Drawing Lewis structures without anticipating octets", *J. Chem. Educ.*, **63**, 28, 1986.
- Clark, T.J., "Another procedure for writing Lewis structures", *J. Chem. Educ.*, **61**, 100, 1984.
- Crosland, M.P., *Historical Studies in the Language of Chemistry*, Dover, New York, 1978.
- Cruz, D., Chamizo, J.A. y Garritz, A., *Estructura atómica. Un enfoque químico*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1986.

- Eichinger, J.W. Jr., "Anticipating "valences" from electron configurations," *J. Chem. Educ.*, **44**, 689, 1967.
- Flood, E.A., "Valence defined," *J. Chem. Educ.*, **12**, 132, 1935.
- Frank, J.O., "Valence as defined in high-school texts," *J. Chem. Educ.*, **6**, 718, 1929.
- Garritz, A. y Chamizo, J.A., *Química*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1994.
- Garritz, A. y Rincón, C., "Capricho valenciano (I). ¿Tiene alguna interpretación física el método de balanceo por números de oxidación?", *Educ. quim.* **7**[4], 190-195, 1996.
- Frank, J.O., Valence as defined in high-school texts, *J. Chem. Educ.*, **6**, 718, 1929.
- Gillespie, R.J. and Nyholm, R.S., "Inorganic Stereochemistry", *Quarter Rev.*, **X14**, 339, 1957.
- Gillespie, R.J., "The Valence-shell Electron-pair Repulsion (VSEPR) Theory o Directed Valency", *J. Chem. Educ.*, **40**, 295, 1963.
- Gillespie, R.J., "An exercise in futility", *Educ. Chem.*, **34**[1], 10, 1997a.
- Gillespie, R.J., "Reforming the General Chemistry Textbook", *J. Chem. Ed.*, **74**, 484-485, 1997b.
- Glasstone, S., "Oxidation numbers and valence", *J. Chem. Educ.*, **25**, 278, 1948.
- Holleran, E.M., Jespersen, N.D., "Elementary oxidation-number rules (CEC)", *J. Chem. Educ.*, **57**, 670, 1980.
- Imkampe, K., "An alternative procedure to writing Lewis structures," *J. Chem. Educ.*, **52**, 429, 1975.
- Jensen, W.B., "Abegg, Lewis, Langmuir, and the octet rule," *J. Chem. Educ.*, **61**, 191, 1984.
- Jones, E.V., "Valence, a fundamental concept in inorganic chemistry," *J. Chem. Educ.*, **22**, 74, 1945.
- Kauffman, G.B., *Inorganic Coordination Compounds, Nobel Price Topics in Chemistry*, Heyden, London, 1981.
- Kauffman, J.M., "Simple method for the determination of oxidation numbers of atoms in compounds", *J. Chem. Educ.*, **63**, 474, 1986.
- Kekulé, A., "On some points of Chemical Philosophy", *Laboratory* **1**, 303-306, 1867.
- Knight, D.M. (comp.), *Classical Scientific Papers. Chemistry*, Mills and Boon Limited, U.K., 1968.
- Lever, A.P.B., "Lewis structures and the octet rule. An automatic procedure for writing canonical forms," *J. Chem. Educ.*, **49**, 819, 1972.
- Lewis, G.N., "The atom and the molecule", *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762, 1916.
- Mackle, H., "The evolution of valence theory and bond symbolism," *J. Chem. Educ.*, **31**, 618, 1954.
- Malerich, C.J., "Lewis structures for compounds with expanded octets", *J. Chem. Educ.*, **64**, 403, 1987.
- Moeller, T., *Inorganic Chemistry. An advanced Textbook*, Wiley, New York, 1952.
- Nye, M.J., "The Nineteenth-century Atomic Debates and the Dilemma of an Indifferent Hypothesis", *Stud. Hist. Phyl. Sci.* **7**, 245, 1976.
- Packer, J.E., Woodgate, S.D., "Lewis structures, formal charge, and oxidation numbers: A more user-friendly approach", *J. Chem. Educ.*, **68**, 456, 1991.
- Palmer, W.G., *A History of the Concept of Valency to 1930*, Cambridge University Press, 1965.
- Pauling, L.G.N., "The Nature of the Chemical Bond IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms", *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570, 1932.
- Pauling, L.G.N., "Lewis and the chemical bond," *J. Chem. Educ.*, **61**, 201, 1984.
- Quilez-Pardo, J., "Teaching a model for writing Lewis structures", *J. Chem. Educ.*, **66**, 456, 1989.
- Ramette, R.W., *Equilibrio y análisis químico*, Fondo Educativo Interamericano, Reading, 1981.
- Rincón, C. y Garritz, A., "Capricho valenciano (II). Fundamento matemático del método de balanceo por números de oxidación", *Educ. quim.* **8**[2], 75-85, 1997.
- Soto-Campos, G., "On the Application of Brownian Motion in Teaching Physical Chemistry", *Educ. quim.* **8**[3], p. 124-129, 1997. (En este ejemplar).
- Standen, A., "The fairy story of valence", *J. Chem. Educ.*, **24**, 481, 1947.
- Swinehart, D.F., "More on oxidation numbers," *J. Chem. Educ.*, **29**, 284, 1952.
- Tiernan, N.F., "Gilbert Newton Lewis and the amazing electron dots", *J. Chem. Educ.*, **62**, 569, 1985.
- VanderWerf, C.A., Davidson, A.W. and Sisler, H.H., "Oxidation-reduction: A re-evaluation", *J. Chem. Educ.*, **22**, 450, 1945.
- VanderWerf, C.A., "A consistent treatment of oxidation-reduction", *J. Chem. Educ.*, **25**, 547, 1948.
- Wakeham, G., "Teaching valence in beginning chemistry", *J. Chem. Educ.*, **23**, 43, 1946.
- Williamson, A.W., "On the Atomic Theory", *J. Chemical Society*, **22**, 328-365, 1869.
- Woolf, A.A., "Oxidation numbers and their limitations", *J. Chem. Educ.*, **65**, 45, 1988.
- Zavaleta, D., "Paradigms and plastic facts in the history of valence", *J. Chem. Educ.*, **65**, 677, 1988.
- Zimmermann, J.A. E., "The value of teaching valence prior to balancing chemical equations", *J. Chem. Educ.*, **2**, 383, 1925.