

En posteriores entregas de la revista se incorporarán otros dos artículos más de esta serie. El siguiente contendrá algunas líneas sobre el fundamento matemático del balanceo por números de oxidación y el último algunas recomendaciones a los profesores sobre cómo abordar este tema en la clase de química general, a la luz de las enseñanzas de los dos primeros.

Capricho valenciano (I)

¿Tiene alguna interpretación física el método de balanceo por números de oxidación?*

Andoni Garritz y César Rincón**

Abstract

The relative arbitrariness of assigning oxidation numbers on atoms participating in a given compound is remembered, as well as the inexistence of a convincing physical or chemical basis behind equation balancing through the oxidation/reduction method, which is instead mathematically founded.

Resumen

Se reitera el carácter relativamente arbitrario de la asignación de números de oxidación a los átomos que participan en un compuesto químico. Se hace énfasis también en que el fundamento del balanceo de ecuaciones por el método de los números de oxidación es estrictamente matemático, o sea, que no posee un fundamento físico o químico convincente.

*Hace algunos años, los autores comentamos la historia de los mercaderes y los bandidos en el desierto de Ormuz que aparece en este artículo. Uno de nosotros (César) ha cautivado a los alumnos de su curso de matemática durante años con el tema, que denominó en varias conferencias el "capricho valenciano". Hemos decidido dar a la luz, ahora por escrito, las delicias de este tema.

La explicación de este título es que, existiendo obras musicales como el Capricho Italiano de Tchaikovsky y el Capricho Español de Rimski-Korsakov, y dado que la asignación de números de oxidación en química se basa en criterios más o menos arbitrarios, se podría calificar a ésta como un capricho: el capricho de las valencias. Se aprovecha entonces la coincidencia de que exista un homónimo geográfico del término "valencia", la capacidad de combinación química, en la denominación de la provincia y la ciudad de Valencia, España.

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

Los autores agradecemos los comentarios y sugerencias del árbitro (el valenciano Manuel Castelló) que revisó el artículo, los que permitieron mejorar de forma sustancial la versión original.

Recibido: 15 de julio de 1996;
Aceptado: 27 de agosto de 1996.

Introducción

La estrategia de asignar números de oxidación en química para balancear ecuaciones tiene muchos años (Zimmernann, 1925; Brinkley, 1925). Aquellos procesos químicos en los que el número de oxidación de un elemento que participa en un reactivo es diferente al del mismo elemento en un producto, se denominan desde entonces procesos redox o reacciones de óxido/reducción. El cambio en el número de oxidación de los elementos involucrados en la reacción permitió esbozar un procedimiento para balancear ecuaciones, conocido como método del número de oxidación o como método del número de valencia o, simplemente, como método redox.

Desde entonces quedó claro el carácter relativamente arbitrario de dichas reglas de asignación. Simons (1926), por ejemplo, menciona que "es un número asignado por convención matemática". Años más tarde, Morris (1938) menciona que prefiere por tal razón el método del ion electrón para balancear ecuaciones, por tener mayor valor instruccional, y Swinehart (1952) llega a descalificar totalmente el método de los números de oxidación. No obstante, después de aquella discusión temprana, las reglas de asignación fueron plenamente asimiladas por la comunidad educadora de la química y son relativamente pocas las menciones recientes de dicha relativa arbitrariedad.

Así, aunque para los investigadores de este tema la cuestión sea trivial, en este artículo el interés se centra en insistir que tanto la asignación química de números de oxidación a los elementos que forman un compuesto, como el balanceo de ecuaciones químicas por el método de los números de oxidación, no tienen estrictamente hablando un fundamento físico o químico, a pesar de todos los esfuerzos de los profesores que lo han hecho creer denodadamente durante decenios.

Resulta prudente añadir en esta introducción, como contrapeso, que la relación de dicho método con la química es:

- La virtud de introducir unas reglas convencionales de carácter universal, basadas en el concepto de valencia, que evitan que cada persona introduzca sus propios nú-

meros de oxidación en cada balanceo, y decidir incluso qué elemento se oxida y cuál se reduce.

- La introducción de diversas reglas de nomenclatura, también convencionales, que incluyen a los números de oxidación [por ejemplo, en el cloruro de hierro(III)].
- La reproducción adecuada de lo que ocurre en verdaderos procesos de transferencia de electrones, como los que se presentan en la electroquímica, en los que la magnitud de dicha transferencia puede comprobarse experimentalmente mediante la ley de Nerst.

Pero de allí a generalizar que los números de oxidación tienen siempre alguna implicación física o química relacionada con una verdadera transferencia de electrones, hay una distancia muy peligrosa y una argumentación falaz.

Estrategia

La estrategia de demostración que se utiliza se basa en las siguientes dos proposiciones:

Proposición R: Para efecto de balancear ecuaciones químicas, las reglas de asignación de números de oxidación son de carácter esencial.

Proposición S: Puede resolverse por el método de los números de oxidación cualquier problema de balanceo que viole las reglas químicas de asignación de números de oxidación o, inclusive, un problema que no sea químico.

Aceptamos entonces que si **R**, entonces no **S**, o sea $R \rightarrow \sim S$, que en su versión contrapuesta equivalente dice $S \rightarrow \sim R$, es decir: *si puede resolverse por el método de los números de oxidación cualquier problema de balanceo que viole las reglas químicas de asignación de números de oxidación o, inclusive, un problema que no sea de química, entonces las reglas de asignación de números de oxidación NO son de carácter esencial, para efecto de balancear ecuaciones químicas*. Si ahora podemos demostrar **S**, una aplicación directa del “MODUS PONENS” confirmará la validez de $\sim R$ (de $S \rightarrow \sim R$ y **S** se puede concluir $\sim R$, o sea *para efecto de balancear ecuaciones químicas, las reglas de asignación de números de oxidación no son de carácter esencial*). Procedamos con dicha demostración.

El cuento

El problema no químico en el que puede aplicarse la estrategia de los números de oxidación es una historia que hace años apareció en un libro de Butler y Grosser (1974):

Transitaba por el desierto de Ormuz un cierto número de mercaderes, cada uno con un camello y tres esclavas, cuando vino el momento de plantar las tiendas y hacer una escala nocturna. Durante el silencio de la noche, varios bandidos asaltaron el establecimiento. En la confusión, algunas esclavas lograron escapar montadas cada

una en un camello, pero el resto de la caravana sufrió el asalto. Cada bandido sacó como botín dos camellos y seis esclavas, dejando abandonados a su suerte en el desierto a los mercaderes, con una esclava (de las menos atractivas, por cierto) para cada par de ellos.

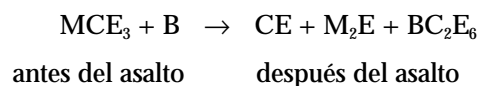
La pregunta que se hace respecto a la historia es: “¿Cuál es el número mínimo de mercaderes y bandidos que pudo haber participado en la aventura?”

Solución

Lo primero que se le ocurre a un químico para resolver el problema es plantearlo químicamente, mediante la asignación de un símbolo para cada “elemento participante” y cada “especie”. En este cuento son los siguientes:

ELEMENTOS PARTICIPANTES	ESPECIES
M = mercader	MCE_3 : un mercader con un camello y tres esclavas
C = camello	B: un bandido
E = esclava	CE: un camello y una esclava que escapan en la confusión
B = bandido	M_2E : dos mercaderes y una esclava abandonados en el desierto
	BC_2E_6 : un bandido con su botín de dos camellos y seis esclavas

Puede entonces escribirse una representación del cuento de la siguiente forma condensada:



A partir de esta taquigrafía para representar el cuento —que no es más ni menos arbitraria que la forma como un químico “describe” los sucesos que ocurren en una reacción química verdadera— podemos seguir con alguno de los procedimientos usuales del ajuste o balanceo.

Primera estrategia: tanteos

El lector puede intentar “balancear” el cuento por medio del tanteo, pero lo más probable es que se estrelle contra una pared. Le rogamos intentar.

Segunda estrategia: sentido común

El cuento debe aceptar una solución mediante el análisis racional. Una idea a seguir es que la proporción de camellos a esclavas antes del asalto es 1:3 y que ésta debe mantenerse



¿Cuántos mercaderes y cuántos bandidos?

intacta después del asalto. De hecho, como existe dicha proporción en BC_2E_6 , basta que CE esté en relación 1:2 con M_2E . Con base en lo anterior, se lleva a cabo un primer intento a partir de la inserción de un coeficiente de dos en M_2E :

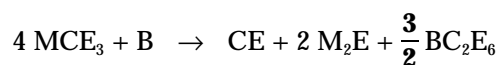


Ahora sí se cumple al pie de la letra con la proporción un camello por cada tres esclavas, antes y después del asalto. Por cierto, cualquier múltiplo de esa relación $1CE:2M_2E$ sería bueno, pero no nos preocupemos por ello en este momento.

El balanceo continúa al igualar el número de mercaderes en ambos lados, mediante la inserción de un cuatro en MCE_3 :



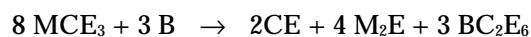
La continuación implica lograr que existan cuatro camellos del lado derecho (sin afectar el 1 y 2 de CE y M_2E) lo cual introduce desafortunadamente números fraccionarios, pero al rato arreglamos esto...



Concluyendo con un balance de bandidos, tenemos:



Por supuesto, todo puede multiplicarse por dos para eliminar fracciones, así que el resultado final es:



Respuesta obtenida a la pregunta del cuento: ¡Un mínimo de ocho mercaderes y tres bandidos pudo haber participado en la aventura!

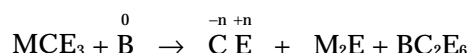
Tercera estrategia: ¿Óxido/reducción?

Ésta no deja de ser una alternativa temeraria, pues implica asignar números de oxidación a mercaderes, esclavas, camellos y bandidos, para cada una de las especies que existen antes y después del asalto. ¿Tiene sentido asignar números de oxidación a los participantes en el cuento? ¡Hagamos el intento! (Nota: pedimos al lector no se ría con la aparición de esclavas oxidadas o mercaderes reducidos, interprétese todo como una nueva forma de llamarle a las cosas).

Como todas las especies parecen ser neutras —no aparenta haber cationes ni aniones por ninguna parte— la regla de suma cero debe de ser aplicable:

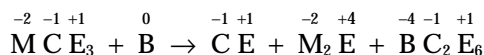
Regla 1) (o de suma cero) Los números algebraicos que se asignen a cada elemento participante en cada especie deben ser tales que la suma de ellos en la especie sea exactamente cero.

Con ello podemos tomar las especies más simples y empezar por lo trivial: asignar cero como número de oxidación de los bandidos antes del asalto y un par $-n$, $+n$ a los camellos que escapan con esclavas en sus lomos durante el asalto:

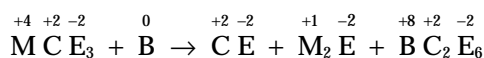


Las siguientes decisiones para asignar números de oxidación son múltiples. Es claro que uno de los participantes que conviene que varíe su “número de oxidación” es el bandido pero, ¿cuál otro? Intentemos escoger alguno, para lo cual existen muy diversas maneras de proceder (el lector puede certificar que la regla 1 se cumple en todos los casos):

- a) Que se oxiden algunas esclavas (como estrategia didáctica jocosa, conviene escoger a las que quedaron en manos de los mercaderes después del asalto). Así, una posibilidad en la asignación de números de oxidación es la siguiente:

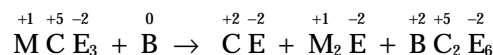


- b) Que, además de que los bandidos se oxiden, sean los mercaderes los que se reduzcan (ya que éstos redujeron su fortuna). Una alternativa es:



- c) Que algunos camellos que se fugan con esclavas se

reduzcan, mientras que los bandidos se oxiden. Por ejemplo, es factible escoger:



Continuaríamos con el resto de las reglas usuales en el ajuste de reacciones químicas:

Regla 2) Escribir los participantes en la oxidación y la reducción como “reacciones de media celda”. Tener cuidado con los subíndices que pudieran aparecer, para lo cual hay que introducir coeficientes cuando sea necesario. Finalmente, de acuerdo con el cambio sufrido en el número de oxidación, debe calcularse el número de electrones que deben transferirse en cada caso para que el proceso pueda darse.

Regla 3) Multiplicar la ecuación de reducción por el número de electrones transferidos en la reacción de oxidación y viceversa, de tal forma que el número de electrones ganados y perdidos sea exactamente el mismo.

Regla 4) Asignar los coeficientes obtenidos por la regla 3 a las especies correspondientes y completar el balanceo por medio de tanteos evidentes.

Sigamos pues los tres ejemplos anteriores con el empleo de estas tres últimas reglas, a pesar de que en el cuento no exista ninguna transferencia de electrones:

a)			$-3e^-$	
	Se oxida	E^{+1}	\rightarrow	E^{+4}
	Se reduce	B^0	$+4e^-$	\rightarrow
				B^{-4}

Para lograr el balanceo se requiere usar un coeficiente de 3 para las especies donde participan los bandidos y uno de 4 en la especie de las esclavas oxidadas (no cometer el error de asignar el cuatro a MCE_3 , pues algunas de esas esclavas se oxidan, pero otras no).

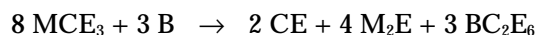
b)			$-8e^-$	
	Se oxida	B^0	\rightarrow	B^{+8}
	Se reduce	M^{+4}	$+3e^-$	\rightarrow
				M^{+1}

Ahora se alcanza el balanceo nuevamente con un coeficiente de 3 para los bandidos y uno de 8 en el número de mercaderes.

c)			$-2e^-$	
	Se oxida	B^0	\rightarrow	B^{+2}
	Se reduce	C^{+5}	$+3e^-$	\rightarrow
				C^{+2}

En este último caso, el balanceo se obtiene con un coeficiente de 3 para las especies con bandidos y uno de 2 en la especie de los camellos reducidos, CE.

Por si el lector no se ha dado cuenta aún, después de complementar el balanceo en cada caso, el resultado de los procedimientos a), b) y c) es exactamente el mismo:

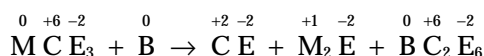


e igual al obtenido por el procedimiento del sentido común.

¿Existe algo más sorprendente? ¡El método de los números de oxidación es aplicable al problema de los mercaderes y los bandidos! ¡Y la solución se alcanza sin importar los conjuntos de números enteros seleccionados para cada participante! (con la única condición de satisfacer la regla de suma cero).

Un absurdo que sirve también para balancear

d) Si se nos antojara asignar nuevamente un número de oxidación de cero para los bandidos después del asalto, el problema tendría solución de cualquier manera. Probemos con las siguientes asignaciones estrafularias:



Las semireacciones son ahora:

d)	Se oxida	2 M^0	$-2e^-$ \rightarrow	M_2^{+1}
	Se reduce	C^{+6}	$+4e^-$ \rightarrow	C^{+2}

Por lo tanto, el resultado se obtiene al multiplicar por 4 la semireacción de los mercaderes y por dos el CE de los camellos reducidos. El tanteo ulterior también nos conduce al resultado correcto.

El cambio de personajes

Un lector aguzado, defensor de la base química del balanceo, propondría la reasignación de nombres a los personajes de la historia:

Mercaderes	=	Harbanos
Esclavas	=	Odaliscas
Bandidos	=	Cuaterros
Camellos	=	Nromedarios (sí, ¡nromedarios!, no existe error tipográfico)

con lo cual, la escritura sintética de la historia adquiere una cara más química:



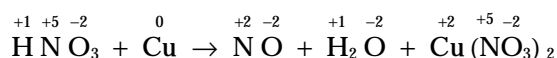
antes del asalto después del asalto

Pero más química es todavía si la última especie “cuaterro con dos odaliscas y seis nromedarios” la escribimos mañosamente de la siguiente manera:



antes del asalto después del asalto

¡Ah, el cuento tiene trampa! ¡Sí se trata de una reacción química y no de un cuento en el desierto de Ormuz!, diría nuestro químico aguzado. Habría que estar de acuerdo con él, si quiere ver así las cosas. Lo curioso, y en lo que habría que hacer énfasis, es que hemos podido balancear esta reacción química con cuatro asignaciones diferentes de números de oxidación, siendo solamente la del inciso (c) la que hubiéramos empleado como químicos que siguiéramos rigurosamente las reglas de asignación...



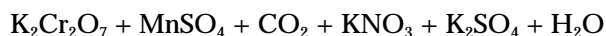
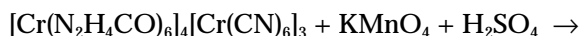
Conclusión y ejemplo de la virtud de desobedecer las reglas químicas de la óxido/reducción

Cualquier reacción química,¹ o cualquier cuento del tipo del relatado en el desierto de Ormuz, puede resolverse mediante una asignación arbitraria de números de oxidación. Hace años, los mismos autores del cuento llegaron a la conclusión de que:

en ocasiones pensamos que los cambios en los números de oxidación son equivalentes a la ganancia o pérdida de electrones. Esto es más bien una ayuda para balancear ecuaciones que una realidad física.

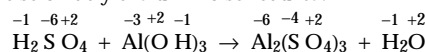
(Grosser y Butler, 1971)

Tomemos como ejemplo una reacción que acaba de proponerse como un reto para el balanceo (Stout, 1995):

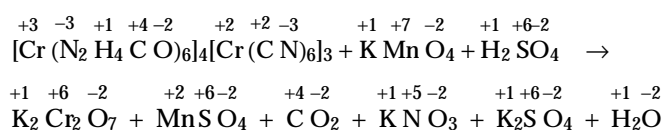


Apliquemos primero la química que sabemos, para después olvidarnos de ella, por nuestro bien. El complejo de cromo es la especie oxidante, ¡pero contiene átomos de cro-

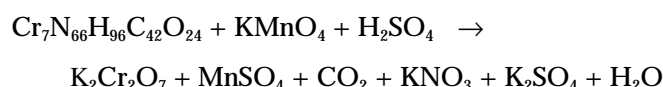
(1) Se insiste en el término “cualquier”. Aunque la reacción no sea una de oxidación/reducción, como es el caso de las reacciones ácido base, el balanceo redox con números de oxidación diferentes a los de la química es posible. Como muestra se da el siguiente ejemplo, en el que se ha forzado que el azufre se oxide y el aluminio se reduzca:



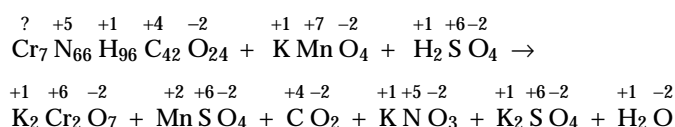
mo en dos diferentes estados de oxidación, II y III, y ambos van a dar a Cr (VI)! Hay dos estados de oxidación para el carbono antes de la reacción, sólo uno de los cuales se oxida. Ambos nitrógenos, que inician con un número de oxidación de -3, son oxidados a +5. En breve, tenemos cinco diferentes procesos de oxidación y reducción ¡Vaya problema! Ahí se los dejamos a los valientes que quieran demostrar sus habilidades en el método tradicional de los números de oxidación. Les abreviamos la tarea proporcionándoles los números de oxidación de la química:



Los autores nos olvidaremos mejor de la química, pensando en que lo que está escrito es otro cuento de mercaderes y bandidos, para lo cual escribimos la primera sustancia mediante su fórmula condensada:



Escogemos, de la manera más arbitraria, que el cromo sea la única especie que se oxida y el manganeso sea la única que se reduce. Para ello (Ludwig, 1996), asignamos los números usuales de oxidación de los productos a todos los elementos del primer compuesto, excepto al Cr, cuyo número de oxidación está por determinarse:

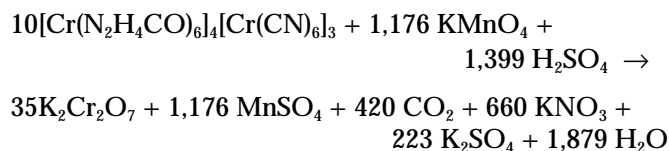


El número de oxidación del cromo en el primer compuesto, para que se aplique la regla de suma cero, debe ser $-[66(+5) + 96(+1) + 42(+4) + 24(-2)]/7 = -546/7$. Vamos ahora tras la aplicación de las reglas restantes, sin preocuparnos por el número fraccionario obtenido. Las dos semireacciones que se alcanzan son:

Se oxida	$2\text{Cr}_7^{-546/7}$	$-1,176\text{e}^-$ \rightarrow	7Cr_2^{+6}
Se reduce	Mn^{+7}	$+5\text{e}^-$ \rightarrow	Mn^{+2}

con lo cual, la semireacción del cromo debe multiplicarse por 5 y la del manganeso ¡por 1,176! Un poco de álgebra

ulterior nos lleva a una reacción bellamente balanceada, para sorpresa de los maestros de química sempiternos y tradicionales:



La conclusión de este escrito es que hemos podido resolver un problema no químico mediante la asignación de números enteros a los participantes en cada “especie”, teniendo el cuidado de cumplir la regla de suma cero y siguiendo el resto de las reglas usuales del balanceo por el método de los números de oxidación; también hemos podido violar las reglas de asignación de números de oxidación para balancear la representación de una reacción química complicada. Por lo anterior, en relación con la proposición **S** \rightarrow **~R**, podemos concluir que *las reglas de asignación de números de oxidación NO son de carácter esencial, para efecto de balancear ecuaciones químicas*.

En el siguiente artículo de esta serie se exploran algunas de las bases matemáticas del balanceo por el método de los números de oxidación, escudriñando las razones por las cuales puede emplearse, a pesar de que se violen las reglas tradicionales de la química. ■

Bibliografía

- Brinkley, S. “Application of the Electron Concept to oxidation-reduction reactions in general chemistry”, *J. Chem. Educ.* **2**[7], 576-584 (1925).
- Butler, I.S. and Grosser, A.E., *Relevant Problems for Chemical Principles*, 2nd ed., Benjamin, Menlo Park CA (1974).
- Grosser, A.E. and Butler, I.S., *Relevance in Chemical Science. Problems with Solutions*, Benjamin, Menlo Park CA, 1971, p. 200.
- Ludwig, O.G., “On balancing redox challenges”, *J. Chem. Educ.* **73**[6], 507 (1996).
- Morris, K.B., “The balancing of oxidation-reduction equations”, *J. Chem. Educ.* **15**[11], 538-540 (1938).
- Simons, J.H., “Chemical equations”, *J. Chem. Educ.* **3**[11], 1305-1312 (1926).
- Stout, R., “Redox challenges. Good times for puzzle fanatics”, *J. Chem. Educ.* **72**[12], 1125 (1995).
- Swinehart, D.F., “More on oxidation numbers”, *J. Chem. Educ.* **29**[6], 284-285 (1952).
- Zimmermann, J.A.E., “The value of teaching valence prior to balancing chemical equations”, *J. Chem. Educ.* **2**[5], 383-385 (1925).