

Representación algebraica del método de Kauffman para asignar números de oxidación

Plinio Sosa*

ABSTRACT (Algebraic representation of Kauffman's method for oxidation numbers assignment)

In this paper a suitable formula for assigning oxidation numbers is presented. The proposed formula is the mathematical expression of Kauffman (1986) method to assign oxidation numbers for organic compounds. However, it is applicable to any chemical system that can be represented by Lewis structures. We discuss a large number of representative systems emphasizing that, by using this formula, there is no need to postulate arbitrary rules or exceptions or "uncommon" oxidation numbers. This formula, as well as being widely applicable, allows to establish a more precise definition of oxidation number in terms of the connectivity of an element in a given chemical system.

KEYWORDS: oxidation number, substance, element, valence electrons, Lewis representations

Resumen

En este trabajo se presenta una fórmula adecuada para asignar números de oxidación. La fórmula propuesta es la expresión matemática del método de Kauffman (1986) para asignar números de oxidación en compuestos orgánicos. Sin embargo es aplicable a cualquier sistema químico que pueda ser representado mediante estructuras de Lewis. Se discute un número grande de sistemas representativos destacándose que mediante el uso de esta fórmula no hay necesidad de postular reglas arbitrarias ni excepciones ni números de oxidación "no comunes". Esta fórmula además de ser de amplia aplicación, permite establecer una definición más precisa de número de oxidación en términos de la conectividad de un elemento en un determinado sistema químico.

Palabras clave: número de oxidación, sustancia, elemento, electrones de valencia, representaciones de Lewis

Ya se ha discutido previamente sobre la dificultad para aprender (¡y enseñar!) a determinar los números de oxidación (Anderson, 1998, Calzaferri, 1999, Holder, 2002, Look, 2011). Generalmente, la asignación de números de oxidación se hace a través de la aplicación de dos conjuntos de reglas, uno para los compuestos inorgánicos (tabla 1) y el otro para los orgánicos (tabla 2). Dichas reglas son imprecisas, contradictorias y requieren de un número enorme de excepciones. En alguna de las últimas veces que traté de enseñarlas, mis alumnos —viendo mi desesperación y mi impotencia— comentaron dos cosas respecto a estas reglas:

- "Están muy sacadas de la manga"
- "Deberían de ser *matematizables*"

*Facultad de Química, UNAM, 04510 México, D.F.

Correo electrónico: plinio@unam.mx

Fecha de recepción: 21 de octubre de 2013.

Fecha de aceptación: 7 de febrero de 2014.

Este trabajo pretende dar respuesta a ambas inquietudes, es decir, quitarle lo artificial y mágico a la asignación del número de oxidación mediante la proposición de una fórmula matemática adecuada.

Reglas para determinar el número de oxidación

El primer conjunto de reglas está basado en la asignación convencional del número de oxidación al hidrógeno y al oxígeno, así como en el postulado de que la suma algebraica de los números de oxidación es igual a la carga de la especie. Estas reglas básicas van seguidas de una larga lista de reglas secundarias. Este conjunto de reglas es totalmente axiomático. Para un alumno es difícil encontrarle un sentido químico puesto que no hace, al menos no en lo inmediato, ninguna alusión a alguna propiedad química o estructural (tabla 1).

El segundo conjunto de reglas tiene más sentido químico. Básicamente consiste en comparar el ambiente electrónico de un elemento en una molécula con la del mismo elemento en un átomo aislado. El ambiente electrónico del elemento en el átomo aislado se considera simplemente como el número de electrones de valencia. Sin embargo, el ambiente electrónico del átomo en la molécula (que debería

Tabla 1. Reglas para determinar números de oxidación en sustancias inorgánicas (Calzaferri, 1999, Chang, 2003; Spencer, 2000).

- El número de oxidación del hidrógeno es +1, excepto
 - en los hidruros metálicos en los que su número de oxidación es -1.
 - El número de oxidación del oxígeno en la mayoría de sus compuestos es -2, excepto
 - en los peróxidos en los que su número de oxidación es -1.
 - en los compuestos donde se combina con flúor, en los que el número de oxidación puede ser +1 o +2.
 - en los superóxidos, en los que el número de oxidación es $-1/2$.
 - en los ozónidos, en los que el número de oxidación es $-1/3$.
 - La suma de los números de oxidación de todos los átomos de la especie es igual a su carga total
 - La suma de los números de oxidación de todos los átomos de una especie neutra es igual a cero.
 - En los elementos libres (esto es, en estado no combinado), cada átomo tiene un número de oxidación de cero.
 - La suma de los números de oxidación en un ion poliatómico es igual a la carga del ion.
 - ◆ En las combinaciones binarias o ternarias entre metales y no metales, el metal tiene número de oxidación positivo y, por lo general, igual al grupo de la tabla periódica al que pertenece.
 - Para los iones compuestos por un solo átomo, el número de oxidación es igual a la carga del ion.
 - ◆ Todos los de metales alcalinos tienen un número de oxidación de +1.
 - ◆ Todos los de metales alcalinotérreos tienen un número de oxidación de +2.
- Es útil saber que:
- ◆ El aluminio siempre tiene un número de oxidación de +3 en todos sus compuestos.
 - ◆ El flúor siempre tiene un número de oxidación de -1 en todos sus compuestos.
 - ◆ Los otros halógenos (Cl, Br y I) también tienen un número de oxidación de -1 cuando se presentan como iones halógeno en los compuestos. Pero, cuando se combinan con oxígeno, por ejemplo, en oxácidos y oxoaniones, tienen números de oxidación positivos.

ser directamente la carga parcial sobre él) se mide tan solo de una manera gruesa (tabla 2).

Se cuentan todos los electrones alrededor del elemento considerando que:

- Se le asignan dos electrones por cada enlace a un elemento menos electronegativo.
- Se le asigna un electrón por cada enlace a un elemento de la misma electronegatividad.
- No se le asigna ningún electrón por los enlaces a elementos de mayor electronegatividad.
- Se le asignan, obviamente, todos los electrones solitarios que estén unidos a él.

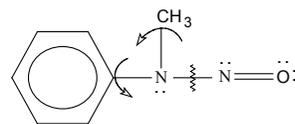
Esta asignación de electrones (la cual se hace mentalmente o mediante un dibujo) implica manejar cada enlace polar como si fuera iónico. Además, este procedimiento nos lleva a definir el número de oxidación de una manera, por demás, barroca: “el número de oxidación es la carga que tendría un átomo *si el compuesto fuera iónico*” (Spencer, 2000). Sobra decir que todo esto genera una enorme confusión conceptual en los alumnos.

Tabla 2. Reglas para determinar números de oxidación en compuestos orgánicos (Kauffman, 1986; Spencer, 2000).

1. Se escribe la estructura de Lewis del compuesto en cuestión.
2. Los electrones solitarios se asignan al núcleo correspondiente.
3. Los electrones de cada enlace covalente se asignan al núcleo más electronegativo* de los que forman el enlace.
4. Si existen uniones de un elemento consigo mismo, los electrones de enlace se dividen equitativamente entre los dos átomos.
5. Se cuentan los electrones asignados a cada átomo, e_a^{**} .
6. El número de oxidación se obtiene restando e_a al número de electrones de valencia del elemento e_v :

$$N_{ox} = e_v - e_a$$

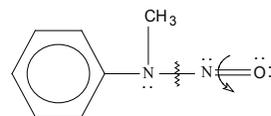
Como ejemplo, se muestra cómo se asignan los números de oxidación a los dos nitrógenos de la N-nitroso-N-metilánilina. Para el nitrógeno unido al grupo fenilo, tenemos:



$e_v = 5$ y $e_a = 7$; por lo tanto:

$$N_{ox} = 5 - 7 = -2$$

Del mismo modo, para el nitrógeno del grupo nitroso, tenemos:



$e_v = 5$ y $e_a = 3$; por lo tanto:

$$N_{ox} = 5 - 3 = +2$$

* Generalmente se usan las electronegatividades de Pauling.

** Nótese que no hay fórmula matemática para e_a . Se obtiene mediante el dibujo de la estructura de Lewis.

En este trabajo se propone una nueva fórmula, basada en este segundo conjunto de reglas, en la que el número de oxidación se determina a partir de la estructura de Lewis, tal cual, sin tener que imaginar la “ionización” de ningún enlace covalente.

La nueva fórmula muestra una expresión matemática para e_a y permite establecer una definición no convencional para el número de oxidación basada en el arreglo geométrico (específicamente en la conectividad de los elementos en los sistemas polinucleares) y ayuda a evitar algunos de los problemas conceptuales más comunes en la enseñanza de este tema.

Números de oxidación

A pesar de las dificultades que existen para asignarles un valor, los números de oxidación continúan jugando un papel muy importante en química. Su uso en la predicción de la composición de las sustancias, así como en la identificación y balanceo de las reacciones redox es especialmente valioso. Sin embargo, su verdadera importancia reside en el hecho de que uno de los tipos de reacción química más importantes (el de las reacciones de óxido-reducción) se define precisamente

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/1183300>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/1183300>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)