

ΑΡΙΘΜΟΣ (Ή ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ) ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ¹

1. Για να εκφράσουν την ικανότητα ενός στοιχείου να ενώνεται με άλλα στοιχεία και να σχηματίζει χημικές ενώσεις, οι χημικοί δημιούργησαν αρχικά την έννοια του σθένους (valency ή valence). Πώς όριζαν το σθένος;

Σύμφωνα με την κλασική θεωρία (Kekulé), **σθένος** ήταν ένας αριθμός ο οποίος εξέφραζε την ενωτική ικανότητα κάθε στοιχείου. Ως βάση για τον καθορισμό του σθένους των στοιχείων είχε ληφθεί το άτομο του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, το σθένος ενός στοιχείου ήταν ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου με τα οποία ενώνεται ένα άτομο αυτού του στοιχείου. Έτσι, για παράδειγμα, στις ενώσεις HCl, H₂O, NH₃ και CH₄ τα σθένη των στοιχείων Cl, O, N και C ήταν αντίστοιχα οι αριθμοί 1, 2, 3 και 4. Τα σθένη που ορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ήταν ακέραιοι αριθμοί που κυμαίνονταν από 1 μέχρι 8.

Σύμφωνα με την ηλεκτρονική θεωρία του σθένους (Kossel, Lewis), το **σθένος** ενός στοιχείου οριζόταν από τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία ένα άτομο αυτού του στοιχείου προσλαμβάνει, αποβάλλει ή συνεισφέρει για σχηματισμό δεσμών.

Το ηλεκτρονικό αυτό σθένος διακρινόταν σε **ετεροπολικό σθένος** (θετικό ή αρνητικό) και σε **ομοιοπολικό σθένος**, ανάλογα με το είδος του σχηματιζόμενου δεσμού. Για παράδειγμα, στην ιοντική ένωση NaCl το Na χαρακτηριζόταν με θετικό ετεροπολικό σθένος +1 και το Cl με αρνητικό ετεροπολικό σθένος -1. Στην ομοιοπολική ένωση CCl₄, το ομοιοπολικό σθένος του C ήταν 4 και του Cl 1.

2. Γιατί σήμερα έχει καταργηθεί ο όρος «σθένος»;

Με την ανάπτυξη των διαφόρων θεωριών περί χημικών δεσμών δημιουργήθηκαν διάφορα είδη σθένους, όπως συντακτικό, ετεροπολικό, ομοιοπολικό, ηλεκτροχημικό, στοιχειομετρικό κ.λπ. Έτσι, η έννοια του σθένους έγινε πολυσήμαντη και προκαλούσε σύγχυση. Θεωρήθηκε λοιπόν απαραίτητο να αντικατασταθεί από μία νέα έννοια, σαφέστερα οριζόμενη και με ευρύτερη εφαρμογή, ώστε να καταργεί όλα τα είδη σθένους που προϋπήρχαν. Και αυτή η έννοια ήταν ο αριθμός (ή κατάσταση) οξειδωσης.

3. Πώς ορίζεται ο αριθμός οξειδωσης ενός στοιχείου μέσα σε μια χημική ένωση;

Ο αριθμός οξειδωσης ενός ατόμου μέσα σε μια ένωση είναι το φορτίο που θα είχε το άτομο, αν τα ηλεκτρόνια από κάθε δεσμό στον οποίον συμμετέχει το άτομο αυτό, θεωρούντο ότι ανήκουν εξ ολοκλήρου στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο του δεσμού.

4. Ποιοι κανόνες ισχύουν για την εύρεση του αριθμού οξειδωσης ενός ατόμου;

Από τον παραπάνω ορισμό προκύπτουν κατά σειρά προτεραιότητας οι ακόλουθοι κανόνες για την εύρεση του αριθμού οξειδωσης ενός ατόμου:

1. Ο αριθμός οξειδωσης κάθε ατόμου στη στοιχειακή κατάσταση ισούται με μηδέν.
2. Το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξειδωσης όλων των ατόμων μιας ουδέτερης ένωσης ισούται με μηδέν και ενός πολυατομικού ιόντος ισούται με το φορτίο του ιόντος.
3. Ο αριθμός οξειδωσης ενός μονατομικού ιόντος ισούται με το φορτίο του ιόντος.
4. Ο αριθμός οξειδωσης του H είναι +1.
5. Ο αριθμός οξειδωσης του F είναι -1.
6. Ο αριθμός οξειδωσης του O είναι -2.
7. Σε ενώσεις αμετάλλων στοιχείων γενικά εφαρμόζουμε τον ορισμό του αριθμού οξειδωσης, δηλαδή βρίσκουμε το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο και στη συνέχεια δίνουμε σε αυτό έναν αρνητικό αριθμό οξειδωσης, ίσον με το φορτίο του πιο κοινού μονατομικού ιόντος αυτού του στοιχείου.

Παραδείγματα

Να βρεθεί ο αριθμός οξειδωσης (α.ο.) όλων των στοιχείων στις ενώσεις:
CaF₂, S₈, HNO₃, MnO₄⁻, MgH₂, H₂O₂, OF₂, KO₂, P₄S₃

Απάντηση

Θα εφαρμόσουμε τους παραπάνω κανόνες τηρώντας τη σειρά προτεραιότητας. Επίσης, θα πρέπει να γνωρίζουμε πολύ καλά τις σχετικές ηλεκτραρνητικότητες των στοιχείων, αφού ο αριθμός οξείδωσης στηρίζεται πάνω σε αυτές.

CaF_2 : Η ένωση είναι ιοντική. Ο α.ο. του Ca είναι +2 και του F -1 (κανόνας 3).

S_8 : Ο α.ο. του S είναι 0 (κανόνας 1).

HNO_3 : Ο α.ο. του H είναι +1 και του O -2 (κανόνες 4 και 6). Αν x είναι ο α.ο. του N, τότε θα πρέπει να ισχύει: $(+1) + x + 3(-2) = 0$ (κανόνας 2). Άρα, $x = +5$.

MnO_4^- : Ο α.ο. του O είναι -2 και του Mn είναι x . Θα ισχύει: $x + 4(-2) = -1$ (κανόνας 2). Άρα, $x = +7$.

MgH_2 : Η ένωση είναι ιοντική. Ο α.ο. του Mg είναι +2, άρα ο α.ο. του H θα είναι -1 (ο κανόνας 3 προηγείται του 4).

H_2O_2 : Ο α.ο. του H είναι +1, άρα ο α.ο. του O θα είναι -1 (ο κανόνας 4 προηγείται του 6).

OF_2 : Ο α.ο. του F είναι -1 , άρα ο α.ο. του O θα είναι +2 (ο κανόνας 5 προηγείται του 6).

KO_2 : Ο α.ο. του K είναι +1, άρα ο α.ο. του O θα είναι $-1/2$ (ο κανόνας 3 προηγείται του 6).

P_4S_3 : Ο α.ο. του S είναι -2 , άρα ο α.ο. του P θα είναι $+3/2$ (κανόνας 7).

Παρατηρούμε ότι οι α.ο. δεν είναι πάντοτε ακέραιοι. Στο KO_2 ο α.ο. του O είναι $-1/2$ και στο P_4S_3 ο α.ο. του P είναι $+3/2$.

5. Παριστάνει ο αριθμός οξείδωσης κάποιο πραγματικό φορτίο των ατόμων μέσα στις ενώσεις;

Ναι, αλλά μόνο στις ιοντικές ενώσεις: Ο αριθμός οξείδωσης ενός μονατομικού ιόντος είναι ίδιος με το φορτίο του ιόντος. Στις ομοιοπολικές ενώσεις, ο αριθμός οξείδωσης κάθε ατόμου είναι ένα υποθετικό φορτίο το οποίο μπορεί να διαφέρει σημαντικά από την πραγματική κατανομή φορτίων στο μόριο. Π.χ., στο NO ο αριθμός οξείδωσης του O είναι -2 και του N +2. Αυτό δεν σημαίνει ότι το άτομο O στο NO έχει κερδίσει δύο ηλεκτρόνια και βρίσκεται υπό τη μορφή του O^{2-} , ενώ το N έχει χάσει 2 ηλεκτρόνια και βρίσκεται υπό τη μορφή N^{2+} . Αυτά ισχύουν σε ιοντικές ενώσεις, όπως π.χ. το CaO ($\text{Ca}^{2+} \text{O}^{2-}$).

6. Διαφέρει ο αριθμός οξείδωσης (α.ο.) από το τυπικό φορτίο (τ.φ.);

Ναι. Κατά την απόδοση των τ.φ. στα άτομα ενός ομοιοπολικού μορίου, τα ηλεκτρόνια των δεσμών μοιράζονται εξίσου μεταξύ των συνδεδεμένων ατόμων, ενώ κατά την απόδοση των α.ο. τα ηλεκτρόνια ενός δεσμού αποδίδονται στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο. Π.χ., στο CO, το τ.φ. του C είναι -1 και του O +1, ενώ ο α.ο. του C είναι +2 και του O -2 .

7. Ποια σχέση υπάρχει ανάμεσα στις οξειδωτικές βαθμίδες ενός στοιχείου κύριας ομάδας και στην ηλεκτρονική του δομή (ή τη θέση του στον Περιοδικό Πίνακα);

Τα μέταλλα του τομέα s εμφανίζουν στις ενώσεις τους ένα μόνο θετικό αριθμό οξείδωσης που συμπίπτει με τον αριθμό της ομάδας στην οποία ανήκουν. Έτσι, όλα τα αλκαλιμέταλλα (Ομάδα 1A) εμφανίζουν ως μοναδικό αριθμό οξείδωσης τον +1 και όλα τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών (Ομάδα 2A) εμφανίζουν ως μοναδικό αριθμό οξείδωσης τον +2. Αυτό τα οδηγεί στη σταθερή ηλεκτρονική δομή (ns^2np^6) του προηγούμενου στον Π.Π. ευγενούς

αερίου. Την ίδια τάση ακολουθούν και τα ελαφρά μέλη της Ομάδας 3A (βόριο και αργίλιο) τα οποία εμφανίζουν συνήθως τον α.ο. +3.

Όλα σχεδόν τα στοιχεία του τομέα p εμφανίζουν περισσότερους από έναν αριθμούς οξειδωσης, θετικούς και αρνητικούς. Από τους θετικούς αριθμούς οξειδωσης ενός στοιχείου, ο ανώτατος α.ο. αντιστοιχεί στην απώλεια όλων των ηλεκτρονίων σθένους και συμπίπτει με τον αριθμό της ομάδας. Έτσι, ο ανώτατος α.ο. του C (Ομάδα 4A) είναι +4, του N (Ομάδα 5A) είναι +5, του S (Ομάδα 6A) +6, του Cl (Ομάδα 7A) +7 και του Xe (Ομάδα 8A) +8.

Αντίστοιχα παραδείγματα: CO_2 , HNO_3 , SF_6 , HClO_4 , XeO_4

Από τους αρνητικούς αριθμούς οξειδωσης, ο πλέον αρνητικός αντιστοιχεί στην πρόσληψη τόσων ηλεκτρονίων όσων απαιτούνται για τη συμπλήρωση της ηλεκτρονικής δομής ns^2np^6 . Έτσι, ο πλέον αρνητικός α.ο. του C είναι -4, του N είναι -3, του S -2 και του Cl -1.

Αντίστοιχα παραδείγματα: CH_4 , Li_3N , Na_2S , KCl

Παρατηρήσεις

1. Το F εμφανίζει ως μοναδικό αριθμό οξειδωσης το -1.
2. Το O εμφανίζει ως ανώτατο αριθμό οξειδωσης το +2 στην ένωση F_2O .
3. Για τα ελαφρά στοιχεία της Ομάδας 6A (O και S), σημαντικό ρόλο παίζει η οξειδωτική βαθμίδα -2, ενώ για όλα τα στοιχεία της Ομάδας 7A η οξειδωτική βαθμίδα -1.
4. Ο κατώτερος θετικός αριθμός οξειδωσης των στοιχείων του τομέα p, ο οποίος αντιστοιχεί στην απώλεια των p ηλεκτρονίων και στη διατήρηση των s, εμφανίζεται να αποκτά ιδιαίτερη σημασία στα βαρύτερα στοιχεία. Έτσι, από τους αριθμούς οξειδωσης +2 και +4 των στοιχείων Sn και Pb, σημαντικότερο ρόλο παίζει ο +2. Ομοίως, από τους αριθμούς οξειδωσης +3 και +5 των στοιχείων As, Sb και Bi, σταθερότερος είναι ο +3.
5. Από τα ευγενή αέρια, το Xe εμφανίζει στις ενώσεις του ως συνήθεις αριθμούς οξειδωσης το +2, +4, +6 και λιγότερο συχνά το +8. Τον α.ο. +2 εμφανίζουν και τα ευγενή αέρια Kr και Rn. Το 2000 ανακαλύφθηκε και η πρώτη ένωση του Ar, το φθοροϋδρίδιο του αργού, HArF , στο οποίο το Ar έχει α.ο. +2.
6. Από τον πλέον αρνητικό α.ο. έως τον ανώτατο θετικό α.ο. ένα στοιχείο μπορεί να εμφανίσει θεωρητικά όλους τους α.ο. που μεσολαβούν, ακέραιους και κλασματικούς. Π.χ., ο άνθρακας, αν μείνουμε μόνο στους ακέραιους α.ο., μπορεί να εμφανίσει τους αριθμούς οξειδωσης -4 (στο CH_4), -3 (στο C_2H_6), -2 (στο CH_3F), -1 (στο C_2H_2), 0 (στο CH_2F_2), +1 (στο $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$), +2 (στο CHF_3), +3 (στο C_2F_6) και +4 (στο CF_4). Το οξυγόνο έχει οκτώ αριθμούς οξειδωσης: -2 (στα περισσότερα οξείδια, CaO , CO_2 , H_2O), -1 (σε όλα τα υπεροξείδια, BaO_2 , H_2O_2), -1/2 (στα σουπεροξείδια, KO_2 , CsO_2), -1/3 (στα ανόργανα οζονίδια, RbO_3), 0 (ως O_2 , O_3), +1/2 (στο εξαφθοροαρσενικικό διοξυγενύλιο, $\text{O}_2^+[\text{AsF}_6]^-$), +1 (στο O_2F_2) και +2 (στο OF_2).

7. Ποιους αριθμούς οξειδωσης εμφανίζουν τα μέταλλα μεταπτώσεως;

Για τα μέταλλα μεταπτώσεως η εμφάνιση πολλών οξειδωτικών βαθμίδων αποτελεί κανόνα. Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι δύσκολο να προβλεφθούν οι συνηθισμένες οξειδωτικές βαθμίδες από την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων, εντούτοις υπάρχουν κάποιες κανονικότητες. Για τις ομάδες των στοιχείων Sc, Ti, V, Cr και Mn (Ομάδες 3B – 7B), ο ανώτατος α.ο. αντιστοιχεί στην απώλεια όλων των ηλεκτρονίων $(n-1)d$ και ns , συμπίπτοντας έτσι με τον αριθμό της ομάδας. Π.χ., για τα στοιχεία της ομάδας του Sc ο ανώτατος (και ταυτόχρονα μοναδικός) αριθμός οξειδωσης είναι ο +3, ενώ για τα στοιχεία της ομάδας του Mn ο +7. Για τα στοιχεία της Ομάδας 8B (Fe, Co, Ni), των οποίων ο υποφλοιός d περιέχει περισσότερα από 5 ηλεκτρόνια, αριθμοί οξειδωσης μεγαλύτεροι του +2 και του +3 είναι σπάνιοι.

Αν και η ανώτατη οξειδωτική βαθμίδα +8 για τον Fe είναι άγνωστη, για τα υπόλοιπα στοιχεία της στήλης, Ru και Os, έχει ιδιαίτερη σημασία.

Μια άλλη γενικότητα που παρατηρείται στους α.ο. των μετάλλων μεταπτώσεως και είναι αντίθετη με εκείνη που σημειώσαμε για τα στοιχεία των κυρίων ομάδων, είναι ότι οι

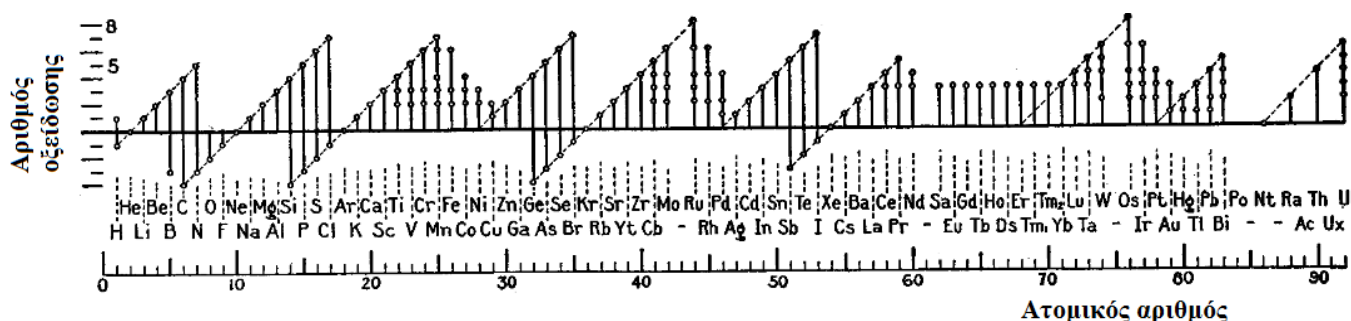
υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες αποκτούν μεγαλύτερη σημασία, καθώς ο ατομικός αριθμός των στοιχείων μεγαλώνει. Π.χ., οι οξειδωτικές βαθμίδες +2, +3 και +6 έχουν για το Cr την ίδια σημασία, όμως για τα βαρύτερα μέλη Mo και W, η οξειδωτική βαθμίδα +6 παίζει πρωτεύοντα ρόλο.

Παρατηρήσεις

1. Όσο και αν φαίνεται περίεργο, υπάρχουν ενώσεις των μετάλλων μεταπτώσεως στις οποίες αυτά εμφανίζουν αρνητικούς αριθμούς οξείδωσης. Π.χ., στα μεταλλοκαρβονυλικά ανιόντα $V(CO)_6^-$, $Cr(CO)_5^{2-}$, $Mn(CO)_4^{3-}$ και $Fe(CO)_4^{2-}$ οι αριθμοί οξείδωσης των V, Cr, Mn και Fe είναι -1, -2, -3 και -2, αντίστοιχα.

2. Το σθένος ως έννοια μπορεί να καταργήθηκε όμως άφησε πίσω τη ρίζα του. Έτσι, εξακολουθούμε και σήμερα να χρησιμοποιούμε τους όρους «ενώσεις του δισθενούς νικελίου, του τρισθενούς σιδήρου και του εξασθενούς χρωμίου», αντί των όρων «ενώσεις του νικελίου(II), του σιδήρου(III) και του χρωμίου(VI)».

3. Οι αριθμοί οξείδωσης, αποτελούν επίσης μια περιοδική ιδιότητα, όπως το μέγεθος των ατόμων, η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονική συγγένεια: εμφανίζουν δηλαδή το ίδιο μοτίβο κατά μήκος κάθε περιόδου (βλ. Σχήμα)².



8. Ποιους αριθμούς οξείδωσης εμφανίζουν τα λανθανίδια;

Για τα λανθανίδια κοινή οξειδωτική βαθμίδα είναι η +3, η οποία αντιστοιχεί στην απώλεια των δύο 6s ηλεκτρονίων και ενός 4f ηλεκτρονίου (ή ενός 5d, αν υπάρχει). Για ορισμένα από τα λανθανίδια συνηθισμένες είναι και οι οξειδωτικές βαθμίδες +2 και +4, οι οποίες αντιστοιχούν συνήθως σε κάποια από τις σταθερές δομές f^0 , f^7 ή f^{14} .

9. Πού χρησιμεύει η γνώση των αριθμών οξείδωσης;

Οι αριθμοί οξείδωσης είναι πολύ χρήσιμοι:

1. στην αναγραφή των χημικών τύπων,
2. στην ισοστάθμιση χημικών εξισώσεων,
3. στην πρόβλεψη πιθανών προϊόντων σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και
4. στη συστηματική ονοματολογία και εξέταση των ενώσεων των στοιχείων.

Επαναληπτικό γενικό παράδειγμα εύρεσης του αριθμού οξείδωσης

Προσδιορίστε τον αριθμό οξείδωσης όλων των στοιχείων στο θειικό νάτριο, Na_2SO_4 .

Απάντηση

Ακολουθούμε τα εξής βήματα:

1. Είναι η ουσία μας στοιχειακή;

Όχι, αφού υπάρχουν διαφορετικά στοιχεία στην ένωση.

2. Είναι η ένωση ιοντική;

Ναι, αφού αποτελείται από ιόντα.

3. Υπάρχει κάποιο μονατομικό ιόν στην ένωση;

Ναι, το ιόν νατρίου (Na^+) είναι μονατομικό. Άρα, ο α.ο. του Na είναι +1.

4. Υπάρχει κάποιο στοιχείο στην ένωση που να αναφέρεται στους 7 κανόνες για τους α.ο.;

Ναι, το οξυγόνο, για το οποίο ο συνηθισμένος αριθμός οξειδωσης είναι -2 .

5. Ποιο στοιχείο δεν αναφέρεται στους 7 κανόνες;

Το θείο (S). Θα χρησιμοποιήσουμε τον κανόνα 7 για να προσδιορίσουμε τον αριθμό οξειδωσης του S. Αν x είναι ο α.ο. του S, θα ισχύει: $2(+1) + x + 4(-2) = 0$. Άρα, $x = +6$.

Πηγές

1. Βασική Ανόργανη Χημεία (N. Κλούρα, Εκδόσεις Τραυλός, Αθήνα 1999)
2. http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_oxidation_states_of_the_elements