

- α) Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια μοριακή (ομοιοπολική) ένωση, ονομάζεται το φαινομενικό φορτίο που θα αποκτήσει το άτομο αν τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων αποδοθούν στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο (το άτομο που τα έλκει περισσότερο). Αντίστοιχα, αριθμός οξείδωσης ενός ιόντος σε μια ιοντική (ετεροπολική ένωση) είναι το πραγματικό φορτίο του ιόντος. (Σχολικό βιβλίο Γ Λυκείου, σελ. 12)
- Όπως είναι προφανές από τον ορισμό, για να υπολογίσουμε τον αριθμό οξείδωσης ενός στοιχείου σε ομοιοπολική ένωση πρέπει να συγκρίνουμε την ηλεκτραρνητικότητα του συγκεκριμένου στοιχείου με τις ηλεκτραρνητικότητες των στοιχείων με τα οποία ενώνεται.

Ωστόσο, δεν υπάρχει ενιαία τιμή γι' αυτό το μέγεθος. Υπάρχουν τρία διαφορετικά σύνολα τιμών, ανάλογα με τη μέθοδο υπολογισμού που χρησιμοποιείται: Pauling, Allred-Roshow και Mulliken. Συγκεκριμένα:

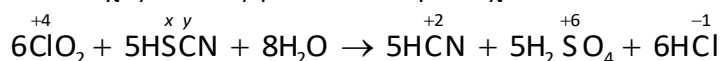
Μέθοδος υπολογισμού	C	S
Pauling	2,55	2,58
Allred-Roshow	2,50	2,44
Mulliken	6,26	6,22

Όπως φαίνεται από τον πίνακα οι δύο τρόποι υπολογισμού θεωρούν το S ηλεκτραρνητικότερο του C ενώ ο τρίτος το αντίθετο. Επίσης μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι διαφορές στις τιμές ηλεκτραρνητικότητας είναι εξαιρετικά μικρή, οπότε δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την περίπτωση σε κάποιες χημικές ενώσεις η ηλεκτραρνητικότητα του C και του S να είναι ίδιες, με δεδομένο τον προσεγγιστικό χαρακτήρα του υπολογισμού των αντίστοιχων τιμών. (Στο σχολικό βιβλίο της Γ Λυκείου, οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας δίνονται με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου, όπου το S και ο C έχουν την ίδια τιμή ηλεκτραρνητικότητας). Αν συμβολίσουμε με I την ηλεκτραρνητικότητα, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι υπάρχουν τρεις δυνατές περιπτώσεις.

- $I_S = I_C$ Σε αυτή την περίπτωση οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων στην ζητούμενη ένωση θα είναι: $H^{+1} - {}^{-1}S^0 - {}^0C^{+3} \equiv N^{-3}$ δηλ. ο αριθμός οξείδωσης του S θα είναι -1 και του C $+3$.
- $I_S > I_C$ Σε αυτή την περίπτωση οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων στην ζητούμενη ένωση θα είναι: $H^{+1} - {}^{-1}S^{-1} - {}^{+1}C^{+3} \equiv N^{-3}$ δηλ. ο αριθμός οξείδωσης του S θα είναι -2 και του C $+4$.
- $I_S < I_C$ Σε αυτή την περίπτωση οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων στην ζητούμενη ένωση θα είναι: $H^{+1} - {}^{-1}S^{+1} - {}^{-1}C^{+3} \equiv N^{-3}$ δηλ. ο αριθμός οξείδωσης του S θα είναι 0 και του C $+2$.

(Ο αριθμός οξείδωσης είναι συμβατικός αριθμός και αυτή η ένωση αποτελεί ένα παράδειγμα των περιορισμών που υπάρχουν στη χρήση του).

- β) Στην αντίδραση τα στοιχεία H και O δεν υφίστανται καμία μεταβολή ως προς τον αριθμό οξείδωσής τους. Οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων Cl, S και C στις αντίστοιχες ενώσεις φαίνονται στη συνέχεια:



Επειδή το Cl μεταβάλλεται από $+4$ σε -1 (δηλ. ανάγεται) έπεται ότι η ένωση ClO_2 είναι το οξειδωτικό σώμα. Η συνολική μεταβολή του ΑΟ του Cl ισούται με 5. Ο συντελεστής όμως του αναγωγικού σώματος (HSCN) είναι και αυτός 5. Επομένως δεν ανάγεται άλλο στοιχείο στην αντίδραση. Αφού ο C δεν μπορεί να παρουσιάζει ΑΟ μικρότερο από $+2$ (ώστε να οξειδωθεί) έπεται ότι το στοιχείο που οξειδώνεται είναι μόνο το S. Άρα ο ΑΟ του S στην ένωση HSCN θα είναι:

$$AO(S) = +1 + x + 2 - 3 \Rightarrow AO(S) = 0.$$