

3. Χημικές αντιδράσεις

Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. Αντιδράσεις κατά τις οποίες δεν μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης των στοιχείων (Nonredox chemical reactions),
2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις κατά τις οποίες μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης των στοιχείων (Redox chemical reactions).

3.1 Μη οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Οι μη οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις διακρίνονται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες:

- α. Αντιδράσεις μεταξύ όξινων και βασικών ενώσεων (Combination of acidic and basic compounds)
- β. Αντιδράσεις θερμικής διάσπασης (Thermal decomposition)
- γ. Αντιδράσεις απλής αντικατάστασης (Nonredox displacement)
- δ. Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης (Partner-Exchange)

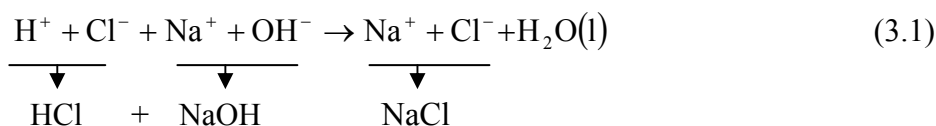
Οι μη οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις δεν είναι δυνατόν να περιλαμβάνουν στα αντιδρώντα ή στα προϊόντα τους ελεύθερα στοιχεία, διότι, για να υποστεί εν γένει ένα στοιχείο μια χημική μεταβολή, θα πρέπει υποχρεωτικά να οξειδωθεί ή να αναχθεί. Μοναδική εξαίρεση στον ανωτέρω κανόνα αποτελεί ο σχηματισμός συμπλόκου ενώσεως ανάμεσα σε ένα μέταλλο και έναν υποκαταστάτη, όπως στην περίπτωση του καρβονυλίου του νικελίου $\text{Ni}(\text{CO})_4$, όπου το μέταλλο διατηρεί τη μηδενική οξειδωτική του βαθμίδα στη σύμπλοκη ένωση. Τέλος, οι περισσότερες ιοντικές αντιδράσεις σε υδατικό διάλυμα εμπίπτουν στην κατηγορία των μη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

3.1.1. Αντιδράσεις όξινων και βασικών ενώσεων

Ενώσεις που εμφανίζουν όξινες και βασικές ιδιότητες αλληλεπιδρούν χημικά μεταξύ τους πάντα μέσω μη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις μεταξύ όξινων και βασικών ενώσεων διακρίνονται στις παρακάτω υποκατηγορίες:

3.1.1.1. Αντιδράσεις εξουδετέρωσης (Neutralization)

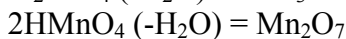
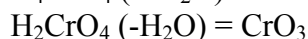
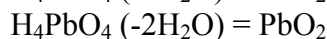
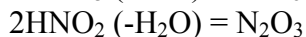
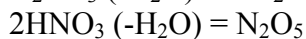
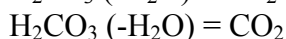
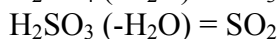
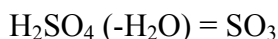
Αντιδράσεις εξουδετέρωσης ονομάζονται οι αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων που οδηγούν πάντα σε σχηματισμό άλατος και νερού εξαφανίζοντας τις όξινες και βασικές ιδιότητες των αντιδρώντων σωμάτων, όπως φαίνεται στην αντίδραση (3.1).



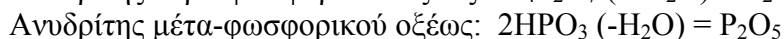
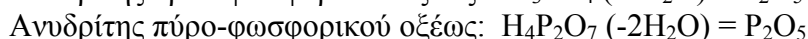
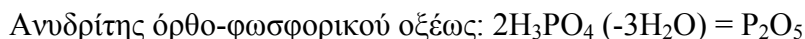
Ο όρος “εξουδετέρωση” συχνά χρησιμοποιείται για οποιαδήποτε αντίδραση σε υδατικό διάλυμα μεταξύ σωμάτων που εμφανίζουν όξινες και βασικές ιδιότητες. Χρησιμοποιώντας, όμως, αυστηρά χημικούς όρους, ο όρος αναφέρεται μόνο σε στοιχειομετρικές αντιδράσεις ανάμεσα σε ισχυρά οξέα με ισχυρές βάσεις, όπως η παραπάνω αντίδραση (3.1) στις οποίες εξασφαλίζεται η πλήρης εξαφάνιση των όξινων και βασικών ιδιοτήτων.

3.1.1.2. Αντιδράσεις όξινων και βασικών οξειδίων με νερό

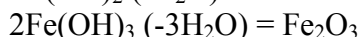
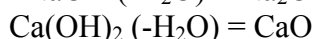
Όξινα οξείδια ή ανυδρίτες οξέων καλούνται τα οξείδια που εμφανίζουν όξινες ιδιότητες και προκύπτουν από τα αντίστοιχα οξέα με αφαίρεση μορίων νερού. Τα όξινα οξείδια είναι ως επί το πλείστον οξείδια αμετάλλων ή και οξείδια μετάλλων που περιέχουν το μέταλλο με αριθμό οξείδωσης μεγαλύτερο του 3. Στα όξινα οξείδια, ο αριθμός οξείδωσης του αμετάλλου ή μετάλλου συμπίπτει πάντα με τον αριθμό οξείδωσής του στο αντίστοιχο οξύ.

Οξείδια αμετάλλων**Οξείδια μετάλλων**

Οι ανυδρίτες των όρθο-, πύρο- και μέτα- οξέων συμπίπτουν πάντα μεταξύ τους, όπως φαίνεται παρακάτω:



Ομοίως, βασικά οξείδια ή ανυδρίτες βάσεων καλούνται τα οξείδια που εμφανίζουν βασικές ιδιότητες και προκύπτουν από τις αντίστοιχες βάσεις με αφαίρεση μορίων νερού. Τα βασικά οξείδια είναι πάντα οξείδια μετάλλων.



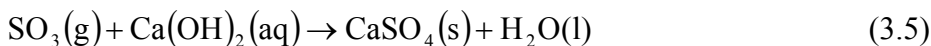
Τα όξινα οξείδια αντιδρούν γενικά με το νερό και παρέχουν οξέα (αντίδραση 3.2), γι' αυτό καλούνται και οξεογόνα οξείδια. Εξαιρούνται από τον παραπάνω κανόνα όλα τα όξινα οξείδια των μετάλλων και τα οξείδια πυριτίου (SiO_2) και βορίου (B_2O_3).



Τα βασικά οξείδια των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, δηλαδή Li, K, Na, Ca, Ba και Mg, αντιδρούν με το νερό και παρέχουν τις αντίστοιχες βάσεις (αντίδραση 3.3), γι' αυτό καλούνται και βασεογόνα οξείδια.

**3.1.1.3. Αντιδράσεις όξινων οξειδίων με βασικά οξείδια**

Τα όξινα και βασικά οξείδια αντιδρούν με βάσεις ή οξέα αντιστοίχως, καθώς και μεταξύ τους, όπως τα αντίστοιχα οξέα και οι βάσεις, σχηματίζοντας τα ίδια άλατα, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις (3.4) – (3.6).



3.1.1.4. Αντιδράσεις εξουδετέρωσης αμμωνίας

Η αμμωνία (NH_3) είναι βάση σύμφωνα με όλες τις θεωρίες περί οξέων και βάσεων με εξαίρεση τη θεωρία Arrhenius και επομένως, όταν διαλύεται στο νερό, εμφανίζει βασικές ιδιότητες παρέχοντας ιόντα υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση (3.7):



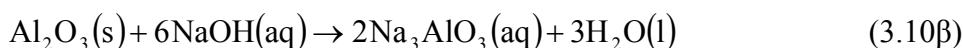
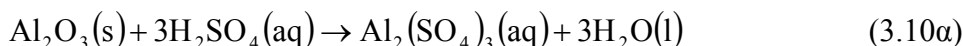
Η αμμωνία αντιδρά με οξέα και δίνει αμμωνιακά άλατα συμπεριφερόμενη ως ανυδρίτης της υποθετικής βάσης του υδροξειδίου του αμμωνίου (NH_4OH), όπως περιγράφεται από τις αντιδράσεις (3.8) και (3.9).



3.1.1.5. Αντιδράσεις επαμφοτεριζόντων οξειδίων

Επαμφοτερίζοντα οξείδια ονομάζονται εκείνα τα οξείδια που συμπεριφέρονται άλλοτε ως βασικά, αντιδρώντας με οξέα (αντίδραση 3.10α), και άλλοτε ως όξινα, αντιδρώντας με καυστικά αλκάλια (αντίδραση 3.10β), παρέχοντας σαν τελικά προϊόντα άλατα. Τα κυριότερα επαμφοτερίζοντα οξείδια είναι τα παρακάτω:

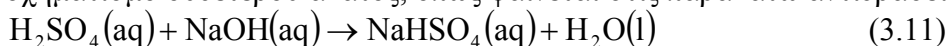
<i>Αντίστοιχο οξύ</i>	<i>Επαμφοτερίζον οξείδιο</i>	<i>Αντίστοιχη βάση</i>
H_3AlO_3	Al_2O_3	Al(OH)_3
H_2ZnO_2	ZnO	Zn(OH)_2
H_2SnO_2	SnO	Sn(OH)_2
H_2PbO_2	PbO	Pb(OH)_2



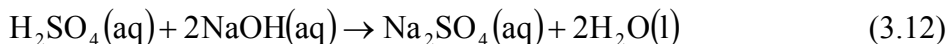
3.1.1.6. Αντιδράσεις σχηματισμού όξινων αλάτων

Τα όξινα άλατα προκύπτουν θεωρητικώς με μερική αντικατάσταση των πρωτονίων ενός πολυβασικού οξέος από ιόν μετάλλου. Σχηματίζονται πάντα κατά την επίδραση περίσσειας πολυβασικού οξέος ή του αντιστοίχου όξινου οξειδίου σε βάση. Με τον όρο “περίσσεια”

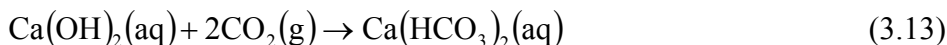
εννοείται ότι η ποσότητα του οξέος είναι μεγαλύτερη της στοιχειομετρικά απαιτούμενης για σχηματισμό ουδέτερου άλατος, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις (3.11) – (3.13):



(αναλογία moles 1:1 για σχηματισμό όξινου άλατος)



(αναλογία moles 1:2 για σχηματισμό ουδέτερου άλατος)



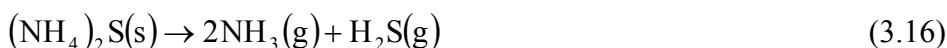
3.1.2. Αντιδράσεις θερμικής διάσπασης

Αντιδράσεις θερμικής διάσπασης ονομάζονται οι αντιδράσεις αποσύνθεσης μιας ένωσης με παροχή θερμικής ενέργειας. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν πάντα ως ωθούσα δύναμη το σχηματισμό ενός αερίου.

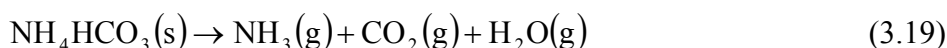
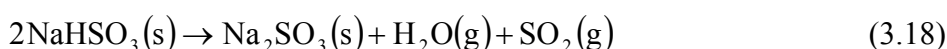
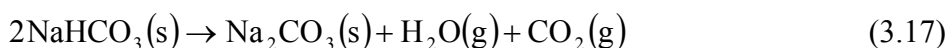
Σε αρκετές περιπτώσεις η θερμική διάσπαση μιας ένωσης είναι ακριβώς αντίστροφη της διεργασίας του σχηματισμού της. Για παράδειγμα, τα περισσότερα ανθρακικά άλατα υφίστανται διάσπαση, παράγοντας πάντα διοξείδιο του άνθρακα και οξείδιο του μετάλλου (αντίδραση 3.14), τα οποία αποτελούν τα συστατικά από τα οποία συντίθενται τα ανθρακικά άλατα. Εξαιρεση σε αυτόν τον κανόνα αποτελούν τα ανθρακικά άλατα των δραστικών μετάλλων Na, K, Rb και Cs που δεν διασπώνται θερμικά.



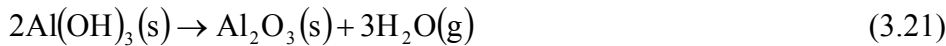
Αντιδράσεις θερμικής διάσπασης υφίστανται τα άλατα του αμμωνίου που αποσυντίθενται πάντα, παράγοντας αέρια αμμωνία. Η αντίδραση αυτή γίνεται πάντα, όταν το αμμωνιακό άλας περιέχει ανιόν, το οποίο βρίσκεται στη χαμηλότερη του οξειδωτική βαθμίδα και δεν μπορεί προφανώς να αναχθεί (αντιδράσεις 3.15 και 3.16). Σε διαφορετική περίπτωση, έχουμε θερμική διάσπαση αμμωνιακών αλάτων, που ανήκει στην κατηγορία των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και δεν οδηγεί ποτέ σε σχηματισμό αέριας αμμωνίας.



Τα όξινα ανθρακικά και θειώδη άλατα αποσυντίθενται θερμικά (αντιδράσεις 3.17 – 3.19) με ταυτόχρονη παραγωγή νερού, ουδέτερου άλατος και αερίου προϊόντος, δηλαδή CO_2 ή SO_2 .



Τέλος, τα υδροξείδια των μετάλλων, με εξαίρεση αυτά των δραστικών μετάλλων Na, K, Rb και Cs, υφίστανται θερμική διάσπαση με παραγωγή νερού και μεταλλικού οξειδίου (αντιδράσεις 3.20 – 3.21).



3.1.3. Αντιδράσεις απλής αντικατάστασης

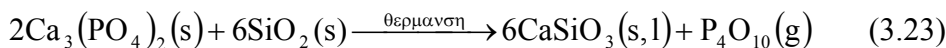
Στη συνέχεια, θα γίνει αναφορά σε δυο συνηθισμένες κατηγορίες μη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων απλής αντικατάστασης.

3.1.3.1. Αντικατάσταση οξειδίου σε ένωση από άλλο λιγότερο πτητικό οξείδιο

Η ωθούσα δύναμη γι' αυτήν την κατηγορία αντιδράσεων είναι η διαφορά πτητικότητας ανάμεσα στο οξείδιο που αντικαθίσταται από την ένωση και σε αυτό που το αντικαθιστά. Ο όρος πτητικότητα εκφράζει την ευκολία μεταφοράς ενός οξειδίου στην αέρια φάση.



Στην ανωτέρω αντίδραση (3.22) γίνεται αντικατάσταση του πολύ πτητικού CO_2 , το οποίο εξαχνώνεται σε θερμοκρασία -78°C , από το SiO_2 , το οποίο έχει σημείο βρασμού τους 2000°C . Παρόμοια αντικατάσταση εμφανίζεται και στην παρακάτω αντίδραση (3.23), όπου το οξείδιο του πυριτίου αντικαθιστά το πεντοξείδιο του φωσφόρου.

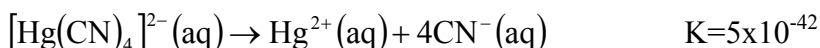


3.1.3.2 Αντικατάσταση υποκαταστάτη σε σύμπλοκο ιόν από άλλον υποκαταστάτη

Ωθούσα δύναμη γι' αυτές τις αντιδράσεις είναι ο σχηματισμός σταθερότερου συμπλόκου ιόντος, δηλαδή ενός συμπλόκου ιόντος, το οποίο δίσταται λιγότερο σε σχέση πάντα με το αντιδρών σύμπλοκο ιόν.

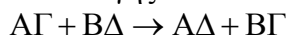


Στην ανωτέρω αντίδραση (3.24) υπάρχει τεράστια διαφορά στις σταθερές διάστασης των συμπλόκων ιόντων, όπως φαίνεται παρακάτω. Το κυανιούχο σύμπλοκο του υδραργύρου είναι πολύ σταθερότερο από το χλωριούχο σύμπλοκό του και γι' αυτό διεξάγεται η ανωτέρω αντίδραση προς τα δεξιά.



3.1.4. Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης

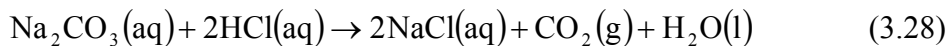
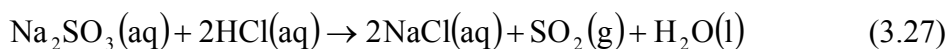
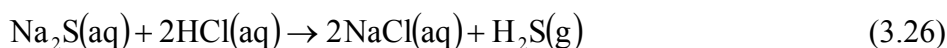
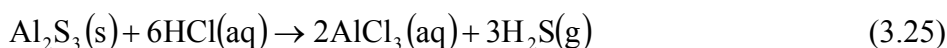
Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης καλούνται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα δια ανταλλαγής ιόντων σύμφωνα με το παρακάτω γενικό σχήμα:



Οι αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης συνήθως διεξάγονται ανάμεσα σε ηλεκτρολύτες εντός υδατικών διαλυμάτων και αποτελούν, ουσιαστικά, αντιδράσεις ανάμεσα στα ιόντα του διαλύματος. Πράγματι, όταν δύο υδατικά διαλύματα ευδιάλυτων ιοντικών ενώσεων αναμιχθούν μεταξύ τους και δεν είναι δυνατόν να λάβει χώρα οξειδοαναγωγική αντίδραση, υπάρχουν δύο πιθανά ενδεχόμενα: να λάβει χώρα αντίδραση διπλής αντικατάστασης ή να μη γίνει καμιά αντίδραση. Η ωθούσα δύναμη για τις αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης είναι πάντα η απομάκρυνση τουλάχιστον ενός ιόντος από το διάλυμα με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

3.1.4.1. Σχηματισμός αερίου

Τα θειούχα, θειώδη και ανθρακικά άλατα των μετάλλων αντιδρούν με οξέα και παράγουν αντιστοιχώς τα αέρια H_2S , SO_2 και CO_2 , όπως φαίνεται από τα παρακάτω τυπικά παραδείγματα (χημικές αντιδράσεις 3.25 – 3.28).



Τα άμεσα προϊόντα των αντιδράσεων των θειωδών και ανθρακικών αλάτων με οξέα είναι το θειώδες και ανθρακικό οξύ. Τα οξέα αυτά είναι ασταθή και γι' αυτό διασπώνται αμέσως προς τα αντίστοιχα όξινα οξείδια των αμετάλλων και νερό σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (3.29) και (3.30):



Γενικά, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί κάθε αντίδραση διπλής αντικατάστασης που οδηγεί σε σχηματισμό αερίου. Όταν όμως το σχηματιζόμενο αέριο είναι πολύ ευδιάλυτο στο νερό, για να γίνει η αντίδραση απαιτείται προσφορά θερμότητας, έτσι ώστε να ελαττωθεί η διαλυτότητά του και να διαφύγει από το διάλυμα. Εξαιτίας αυτού του λόγου, κατά την επίδραση θειικού οξέος σε χλωριούχο νάτριο κάτω από συνήθεις συνθήκες δεν λαμβάνει χώρα καμιά αντίδραση, ενώ με θέρμανση διεξάγεται η παρακάτω αντίδραση (3.31):

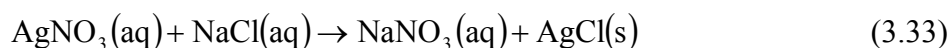


Αντίδραση διπλής αντικατάστασης είναι δυνατόν να γίνει, ακόμα και όταν ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης δεν είναι αέριο, κάτω από συνθήκες συνθήκες, αλλά η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου βρασμού του προϊόντος. Η βιομηχανική παρασκευή του νιτρικού οξέος γίνεται με την παρακάτω αντίδραση διπλής αντικατάστασης (3.32) που διεξάγεται στους 130°C, δηλαδή 50°C παραπάνω από το σημείο βρασμού του νιτρικού οξέος (σ.ζ. 80°C).



3.1.4.2. Σχηματισμός δυσδιάλυτου προϊόντος

Η συνηθέστερη περίπτωση αντιδράσεων διπλής αντικατάστασης είναι εκείνη κατά την οποία δύο από τα αντιδρώντα ιόντα του διαλύματος σχηματίζουν δυσδιάλυτο προϊόν (αντίδραση 3.33), που συχνά αποκαλείται με τον όρο “ίζημα”. Ο σχηματισμός ιζήματος χρησιμοποιείται πολύ συχνά για την ανίχνευση, τον ποσοτικό προσδιορισμό και το διαχωρισμό διαφόρων ιόντων. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχουν τελείως αδιάλυτοι στο νερό ηλεκτρολύτες, αλλά ηλεκτρολύτες με μικρότερη (δυσδιάλυτοι) ή μεγαλύτερη (ευδιάλυτοι) διαλυτότητα στο νερό, χωρίς να υπάρχει σαφής διαχωρισμός μεταξύ τους, διότι η μετάβαση από τους ευδιάλυτους στους δυσδιάλυτους ηλεκτρολύτες είναι συνεχής.



Πίνακας 3.1. Ποιοτικός χαρακτηρισμός διαλυτότητας ηλεκτρολυτών	
Γενικά ευδιάλυτοι ηλεκτρολύτες	Εξαιρέσεις
Ενώσεις Na^+ , K^+ , NH_4^+	-
Χλωριούχες ενώσεις	<i>A</i> : AgCl , Hg_2Cl_2 <i>E</i> σε ζεστό νερό: PbCl_2
Βρωμιούχες ενώσεις	<i>A</i> : AgBr , Hg_2Br_2 , PbBr_2 <i>M.E</i> : HgBr_2
Ιωδιούχες ενώσεις	<i>A</i> : AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 , CuI
Θειϊκές ενώσεις	<i>A</i> : SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 , Hg_2SO_4 <i>M.E</i> : CaSO_4 , Ag_2SO_4
Νιτρικές και Νιτρώδεις ενώσεις	<i>M.E</i> : AgNO_2
Χλωρικά, Υπερχλωρικά, Υπερμαγγανικά άλατα	<i>M.E</i> : KClO_4
Οξικά άλατα	<i>M.E</i> : AgCH_3COO
Γενικά αδιάλυτοι ηλεκτρολύτες	Εξαιρέσεις
Θειούχες ενώσεις	<i>E</i> : θειούχα άλατα Na^+ , K^+ , NH_4^+
Φθοριούχες ενώσεις	<i>E</i> : φθοριούχα άλατα Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+
Οξείδια, Υδροξείδια	<i>E</i> : Οξείδια και υδροξείδια Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} <i>M.E</i> : Οξείδια και υδροξείδια Ca^{2+} , Sr^{2+}
Ανθρακικά, Φωσφορικά, Κυανιούχα, Πυριτικά και Θειώδη άλατα	<i>E</i> : τα άλατα των Na^+ , K^+ , NH_4^+ και Li^+ εκτός του Li_3PO_4
<i>A</i> : Αδιάλυτος <i>M.E</i> : Μετρίως ευδιάλυτος <i>E</i> : Ευδιάλυτος	

Στον πίνακα 3.1, δίνεται ο χαρακτηρισμός των συνηθέστερων ηλεκτρολυτών σε ευδιάλυτους (διαλυτότητα μεγαλύτερη από 0.1mol/L), μετρίως ευδιάλυτους (διαλυτότητα κυμαινόμενη μεταξύ 0.01-0.1mol/L) και αδιάλυτους (διαλυτότητα μικρότερη από 0.01mol/L).

Τέλος, μια αντίδραση διπλής αντικατάστασης είναι δυνατή και όταν ακόμα δεν σχηματίζεται ένα από τα ιζήματα του παραπάνω πίνακα, αλλά απλώς σώματα με διαφορετική διαλυτότητα. Σε αυτήν την περίπτωση, πάντα αποβάλλεται σαν ίζημα πρώτα ο ηλεκτρολύτης με τη μικρότερη διαλυτότητα. Η αντίδραση (3.34) γίνεται εν ψυχρώ λόγω της αποβολής του λιγότερου διαλυτού KNO_3 , ενώ εν θερμώ δεν λαμβάνει χώρα καμιά αντίδραση.

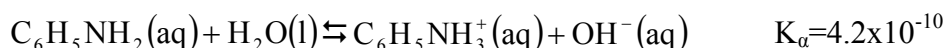


3.1.4.3. Σχηματισμός νερού ή ασθενούς ηλεκτρολύτη

Όλες οι αντιδράσεις ανάμεσα στα οξέα και τις βάσεις είναι αναντίστροφες εξαιτίας της απομάκρυνσης των ιόντων H^+ και OH^- μέσω του σχηματισμού νερού, που είναι ένα πολύ ελαφρώς ιονιζόμενο μόριο, σύμφωνα με την αντίδραση αυτοδιάστασης του νερού.



Παρομοίως, οι αντιδράσεις διάλυσης ελαφρώς διαλυτού άλατος σε υδατικό διάλυμα ισχυρού οξέος ή βάσης γίνονται πάντα, επειδή έχουν ως ωθούσα δύναμη τον σχηματισμό ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη. Γενικά, όλες οι αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης, που οδηγούν σε σχηματισμό ασθενούς ηλεκτρολύτη είναι θεωρητικώς δυνατές αντιδράσεις, όπως φαίνεται από τα παρακάτω παραδείγματα που περιγράφονται από τις αντιδράσεις (3.35) και (3.36).



Όπως στην περίπτωση σχηματισμού νερού, έτσι και στην περίπτωση σχηματισμού ασθενούς ηλεκτρολύτη δεν υπάρχει φυσική απομάκρυνση ιόντων από το διάλυμα. Απλώς, λόγω του πολύ μικρού βαθμού ιονισμού του νερού και των ασθενών ηλεκτρολυτών, τα ιόντα από τα οποία σχηματίστηκαν το νερό και οι ασθενείς ηλεκτρολύτες δεν είναι πλέον ελεύθερα και άρα διαθέσιμα μέσα στο διάλυμα. Επομένως, κατά κάποιο τρόπο συμπεριφέρονται σαν να έχουν απομακρυνθεί από το διάλυμα.

3.2. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής καλούνται οι αντιδράσεις στις οποίες μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης τουλάχιστον δύο ατόμων. Η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης συντελείται, είτε μέσω

μεταβίβασης ηλεκτρονίων, είτε μέσω συνεισφοράς ηλεκτρονίων προς σχηματισμό κοινών ηλεκτρονικών ζευγών.

Ένα σώμα *οξειδώνεται*, όταν επέρχεται αύξηση του αριθμού οξείδωσης σε ένα τουλάχιστον από τα άτομα που το συνθέτουν. Το σώμα που προκαλεί την οξείδωση αυτή λέγεται *οξειδωτικό μέσο*. Κατ' αντιστοιχία με τον παραπάνω ορισμό, ένα σώμα *ανάγεται*, όταν επέρχεται ελάττωση του αριθμού οξείδωσης σε ένα τουλάχιστον από τα άτομα που το συνθέτουν. Το σώμα που προκαλεί την αναγωγή αυτή λέγεται *αναγωγικό μέσο*.

Τα φαινόμενα οξείδωσης και αναγωγής είναι αλληλένδετα. Σε μία αντίδραση οξειδοαναγωγής το *οξειδούμενο* σώμα προκαλεί την αναγωγή ενός άλλου σώματος, δηλαδή συμπεριφέρεται ως *αναγωγικό μέσο*. Αντιθέτως, το *αναγόμενο* σώμα προκαλεί την οξείδωση ενός άλλου σώματος, δηλαδή συμπεριφέρεται ως *οξειδωτικό μέσο*.

Για την κατανόηση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής και την πρόβλεψη των προϊόντων τους είναι πολύ μεγάλης σημασίας η γνώση των οξειδωτικών βαθμίδων με τις οποίες απαντούν τα συνηθισμένα στοιχεία. Στον πίνακα 3.2 δίνονται οι αριθμοί οξείδωσης των συνηθέστερων στοιχείων.

Πίνακας 3.2. Αριθμοί οξείδωσης συνηθέστερων στοιχείων				
Στοιχεία με ένα μόνο συνηθισμένο αριθμό οξείδωσης (εκτός του μηδενικού)				
Θέση στον Περιοδικό Πίνακα	Μέταλλο ή ημιαγώγιμο στοιχείο	Οξειδωτική Βαθμίδα	Αμέταλλα	Οξειδωτική Βαθμίδα
s ενότητα (Κύρια στοιχεία)	Na	+1	F	-1
	K	+1		
	Mg	+2		
	Ca	+2		
d ενότητα (Στοιχεία μετάπτωσης)	Ag	+1		
	Zn	+2		
	Ni	+2		
p ενότητα (Κύρια στοιχεία)	Al	+3		
	Si	+4		
Στοιχεία με περισσότερους από ένα συνηθισμένους αριθμούς οξείδωσης (εκτός του μηδενικού)				
d ενότητα (Στοιχεία μετάπτωσης)	Cr	+3,+6	N	-3,+1,+2,+3,+4,+5
	Mn	+2,+4,+7	P	-3,+1,+3,+5
	Fe	+2,+3	O	-2,-1
	Co	+2,+3	S	-2,+4,+6
	Cu	+1,+2	Cl	-1,+1,+3,+5,+7
	Au	+1,+3	Br	-1,+5,+7
	Hg	+1,+2	I	-1,+5,+7
p ενότητα (Κύρια στοιχεία)	Sn	+2,+4		
	Pb	+2,+4		
	As	-3,+3,+5		

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2, τα κύρια στοιχεία του περιοδικού πίνακα έχουν σαν μεγαλύτερο θετικό αριθμό οξείδωσης, τον αριθμό της κύριας ομάδας στην οποία ανήκουν. Εξαίρεση αποτελούν μόνο το οξυγόνο και το φθόριο, τα οποία ως τα πλέον ηλεκτραρνητικά στοιχεία, δεν απαντούν ποτέ με θετικό αριθμό οξείδωσης. Τα κύρια στοιχεία που ανήκουν στις δύο πρώτες κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα (s-ενότητα), απαντούν μόνο με ένα θετικό αριθμό οξείδωσης, που συμπίπτει πάντα με τον αριθμό της κύριας ομάδας στην οποία ανήκουν. Τα κύρια στοιχεία που ανήκουν στις επόμενες κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα (p-ενότητα), απαντούν συνήθως με περισσότερους του ενός θετικούς αριθμούς οξείδωσης, οι οποίοι διαφέρουν από το μέγιστο θετικό αριθμό οξείδωσής τους κατά πολλαπλάσιο του αριθμού 2. Για παράδειγμα, ο μόλυβδος ανήκει στην τέταρτη κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα, άρα ο μέγιστος θετικός αριθμός οξείδωσής του είναι +4 και ο αμέσως επόμενος αριθμός οξείδωσής του είναι ο +2 ($= +4 - 1 \times 2$). Εξαίρεση από τον ανωτέρω κανόνα αποτελεί το στοιχείο άζωτο. Τέλος, τα στοιχεία μετάπτωσης (d- και f-ενότητες), όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2, έχουν την τάση να εμφανίζουν πάντα περισσότερους από ένα συνήθεις αριθμούς οξείδωσης.

Γενικά, τα μέταλλα στην ελεύθερη κατάστασή τους συμπεριφέρονται σαν αναγωγικά σώματα, επειδή διαθέτουν μόνο θετικούς αριθμούς οξείδωσης. Τα αμέταλλα και μεταλλοειδή ή ημιαγώγιμα στοιχεία στην ελεύθερη κατάστασή τους έχουν επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά, δηλαδή συμπεριφέρονται είτε ως οξειδωτικά είτε ως αναγωγικά σώματα, επειδή διαθέτουν θετικούς αλλά και αρνητικούς αριθμούς οξείδωσης. Παρ' όλα αυτά, η πρωταρχική συμπεριφορά των αμετάλλων και ημιαγώγιμων στοιχείων είναι οξειδωτική.

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις συχνά διακρίνονται στις παρακάτω υποκατηγορίες:

- α. Αντιδράσεις σύνθεσης (combination reactions)
- β. Αντιδράσεις διάσπασης (decomposition reactions)
- γ. Αντιδράσεις απλής αντικατάστασης (displacement reactions)
- δ. Αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής (disproportionation reactions)
- ε. Αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ ιόντων σε υδατικό διάλυμα (Electron transfer in aqueous solutions)
- στ. Σύνθετες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Complex redox reactions)

3.2.1. Αντιδράσεις σύνθεσης

Οι απλούστερες αντιδράσεις σύνθεσης είναι εκείνες που πραγματοποιούνται ανάμεσα σε δύο διαφορετικά στοιχεία, όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις (3.37) έως (3.41). Το περισσότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο, συνήθως ένα αμέταλλο, ανάγεται, ενώ το περισσότερο ηλεκτροθετικό στοιχείο, που μπορεί να είναι ένα μέταλλο ή ακόμα και ένα αμέταλλο, οξειδώνεται. Οι αντιδράσεις αυτές κατανοούνται εύκολα, εάν είναι γνωστές οι σειρές δραστηκότητας (σειρά ηλεκτροθετικότητας και σειρά ηλεκτραρνητικότητας) μετάλλων και αμετάλλων που παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες 3.3 και 3.4.

Καθώς μεταβαίνουμε από πάνω προς τα κάτω στη σειρά δραστηκότητας, μειώνεται η δραστηκότητα των μετάλλων. Συνεπώς, το δραστηκότερο μέταλλο (περισσότερο ηλεκτροθετικό) είναι το Li και το περισσότερο αδρανές μέταλλο είναι ο Au. Ομοίως, η δραστηκότητα των αμετάλλων σαν οξειδωτικά μέσα, μειώνεται, καθώς μεταβαίνουμε από πάνω προς τα κάτω στη

σειρά δραστηκότητας τους. Το περισσότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο είναι το φθόριο, ενώ το λιγότερο ηλεκτραρνητικό ο φωσφόρος.

Πίνακας 3.3. Σειρά δραστηκότητας μετάλλων		
Αντικαθιστούν το H ₂ από α. το νερό, β. τον ατμό γ. τα οξέα	Li	Δεν ανάγονται ποτέ από τα οξειδιά τους με H ₂ .
	K	
	Ba	
	Sr	
	Ca	
	Na	
Αντικαθιστούν το H ₂ από α. τον ατμό β. τα οξέα	Mg	
	Al	
	Mn	
	Zn	
	Cr	
Αντικαθιστούν το H ₂ από τα οξέα	Fe	
	Ni	
	Sn	
Δεν αντικαθιστούν ποτέ το H ₂	Pb	Τα οξειδιά τους διασπώνται θερμικά προς μέταλλο και O ₂ .
	H₂	
	Sb	
	Cu	
	Hg	
	Ag	
	Pd	
	Pt	
Au		

Πίνακας 3.4. Σειρά δραστηκότητας αμετάλλων
F ₂
O
O ₃
Cl ₂
O ₂
Br ₂
I ₂
S
Se
P

Πολλά μέταλλα έχουν τουλάχιστον δύο αριθμούς οξείδωσης. Ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο θα τα οξειδώσει στην υψηλότερη βαθμίδα τους, ενώ ένα ασθενές οξειδωτικό μέσο θα τα οξειδώσει στη

χαμηλότερη οξειδωτική τους βαθμίδα. Παρ' όλα αυτά, σε ποια οξειδωτική βαθμίδα θα οξειδωθεί ένα μέταλλο εξαρτάται εκτός των άλλων παραγόντων και από τη σχετική ποσότητα των αντιδρώντων καθώς, επίσης, και από τη θερμοκρασία.

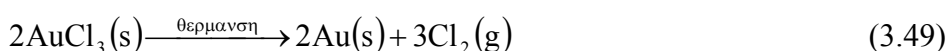
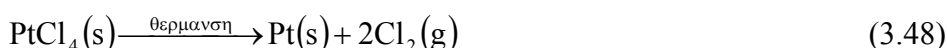
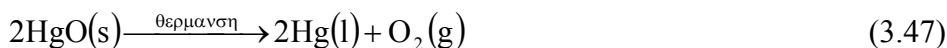


Συνήθως, ενώσεις που περιέχουν ένα στοιχείο σε χαμηλή οξειδωτική βαθμίδα αντιδρούν με φθόριο, χλώριο ή και οξυγόνο παράγοντας ενώσεις που περιέχουν το στοιχείο στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, όπως φαίνεται από τις παρακάτω αντιδράσεις (3.42) έως (3.46).



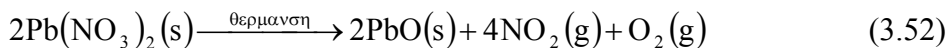
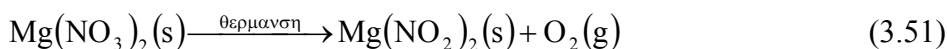
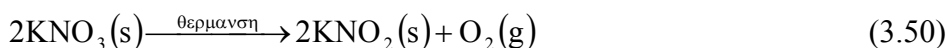
3.2.2. Αντιδράσεις διάσπασης

Πολλά οξειδία αλλά και αλογονούχες ενώσεις (εκτός των φθοριούχων) των μετάλλων με μικρή δραστηριότητα, υφίστανται θερμική διάσπαση προς ελεύθερο μέταλλο και οξυγόνο ή αλογόνο. Το χαρακτηριστικό αυτών των αντιδράσεων είναι ότι τα στοιχεία που οξειδώνονται και ανάγονται προέρχονται από την ίδια ένωση, όπως φαίνεται από τις παρακάτω αντιδράσεις (3.47) έως (3.49).

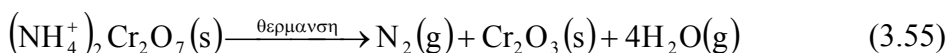
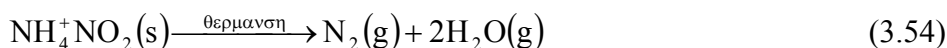
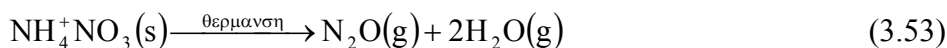


Τα νιτρικά άλατα των μετάλλων υφίστανται θερμική διάσπαση παράγοντας οξυγόνο και άλλα προϊόντα, η φύση των οποίων εξαρτάται από το είδος του μετάλλου. Τα νιτρικά άλατα των αλκαλίων, (ομάδα λιθίου, αντίδραση 3.50) και των αλκαλικών γαιών (ομάδα βηρυλλίου, αντίδραση 3.51) διασπώνται προς νιτρώδη άλατα, ενώ τα νιτρικά άλατα των μετάλλων με μικρή

δραστικότητα (αντίδραση 3.52) διασπώνται παράγοντας οξείδια των μετάλλων και διοξείδιο του αζώτου.

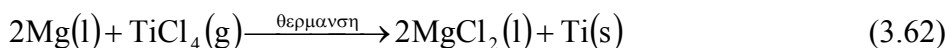
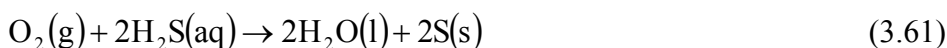
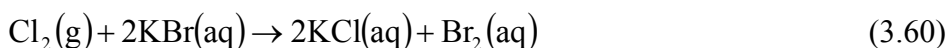
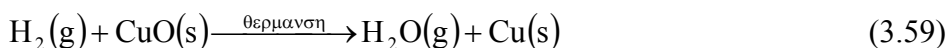
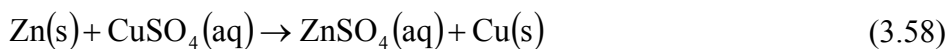
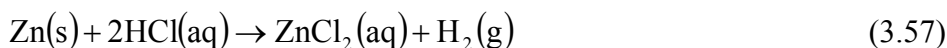
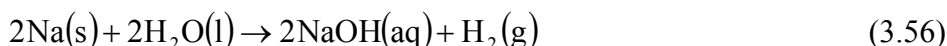


Τα άλατα του αμμωνίου με οξειδωτικά ανιόντα, δηλαδή ανιόντα, τα οποία μπορούν να αναχθούν, διασπώνται θερμικά παράγοντας ενώσεις που είναι προϊόντα οξείδωσης του αμμωνίου και αναγωγής του ανιόντος, όπως φαίνεται από τις παρακάτω αντιδράσεις (3.53) έως (3.55).



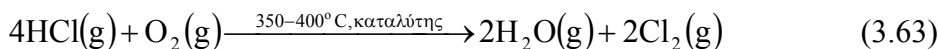
3.2.3. Αντιδράσεις απλής αντικατάστασης

Οι αντιδράσεις απλής αντικατάστασης αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία απλών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις (3.56) έως (3.62). Στις αντιδράσεις αυτές ένα ισχυρότερο αναγωγικό μέσο (π.χ. ένα δραστικό μέταλλο) αντικαθιστά ένα ασθενέστερο (π.χ. λιγότερο δραστικό στοιχείο) από μία ένωση ή ισοδύναμα ένα ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο (π.χ. δραστικό αμέταλλο) αντικαθιστά ένα ασθενέστερο (λιγότερο δραστικό αμέταλλο) από μία ένωση. Σημαντικό ρόλο στην κατανόηση αυτών των αντιδράσεων παίζει η γνώση των σειρών δραστικότητας των μετάλλων και αμετάλλων.



Μερικές φορές, όταν οι αντιδράσεις δεν διεξάγονται σε υδατικό διάλυμα αλλά σε άλλο περιβάλλον, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις από τη σειρά δραστικότητας των μετάλλων και

αμετάλλων. Η παρακάτω αντίδραση (3.63) δεν θα έπρεπε να συμβεί ποτέ, διότι το χλώριο είναι δραστικότερο του οξυγόνου, δηλαδή βρίσκεται παραπάνω από το οξυγόνο στη σειρά δραστικότητας των αμετάλλων. Όμως σε υψηλή θερμοκρασία και με την παρουσία καταλύτη είναι δυνατόν να λάβει χώρα και μάλιστα αποτελούσε για μακρό χρονικό διάστημα τη βιομηχανική μέθοδο παραγωγής χλωρίου.

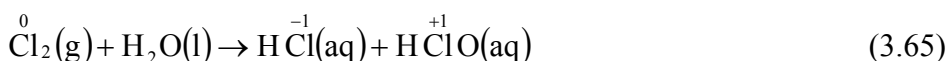


Ομοίως η αντίδραση (3.64) δεν θα έπρεπε να διεξαγόταν, διότι το υδρογόνο είναι λιγότερο δραστικό από το νικέλιο, αφού βρίσκεται παρακάτω από αυτό στη σειρά δραστικότητας των μετάλλων.



3.2.4. Αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής

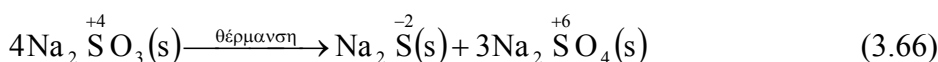
Στις αντιδράσεις αυτής της κατηγορίας, ένα στοιχείο στην ίδια αντίδραση παθαίνει ταυτόχρονα και οξείδωση και αναγωγή. Για να συμβεί αυτό, θα πρέπει το στοιχείο αφενός μεν να διαθέτει τουλάχιστον τρεις αριθμούς οξείδωσης, αφετέρου δε να συμμετέχει στην ένωση με την ενδιάμεση οξειδωτική του βαθμίδα. Τα αλογόνα λόγω των πολλών οξειδωτικών τους βαθμίδων, συνήθως, λαμβάνουν μέρος σε αυτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, όπως η παρακάτω αντίδραση (3.65):



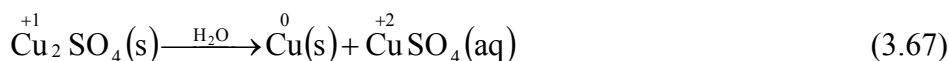
Τα στοιχεία που απαντούν συχνότερα σε αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής δίνονται στον παρακάτω πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5. Στοιχεία που απαντούν συχνότερα σε αυτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	
N	-3,0,+1,+2,+3,+4,+5
P	-3,0,+3,+5
S	-2,0,+4,+6
Cl	-1,0,+1,+3,+5,+7
Br	-1,0,+1,+3,+5,+7
I	-1,0,+1,+3,+5,+7
Mn	0,+2,+3,+4,+5,+6,+7
Cu	0,+1,+2
Au	0,+1,+3
Hg	0,+1,+2

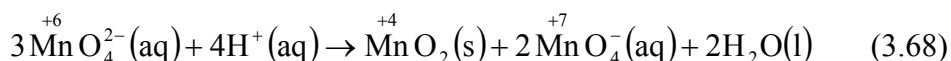
Τα θειώδη άλατα, συνήθως, συμμετέχουν σε αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής δίνοντας με θέρμανση θειούχα και θειικά άλατα, όπως φαίνεται στην αντίδραση (3.66):



Οι ευδιάλυτες στο νερό ενώσεις του μονοσθενούς χαλκού, κατά τη διάλυσή τους, αμέσως, υφίστανται αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής δίνοντας ελεύθερο μέταλλο και ενώσεις δισθενούς χαλκού, όπως φαίνεται στην αντίδραση (3.67):



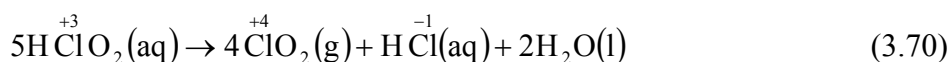
Τα μαγγανικά ιόντα (MnO_4^{2-}) υφίστανται αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής σε όξινα υδατικά διαλύματα δίνοντας υπερμαγγανικά ιόντα (MnO_4^{1-}) και MnO_2 , όπως φαίνεται στην αντίδραση (3.68):



Γενικά, οι ενώσεις που υφίστανται αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής, αμέσως μόλις σχηματίζονται, χαρακτηρίζονται ως ασταθείς ενώσεις. Ένα παράδειγμα άκρως ασταθούς ένωσης είναι το χλωριώδες οξύ (HClO_2), το οποίο σχηματίζεται εύκολα, όταν αλκαλικό διάλυμα χλωριωδών ανιόντων (ClO_2^-) κατεργάζεται με οξύ (αντίδραση 3.69):



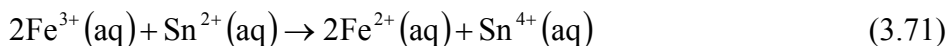
Σχεδόν ακαριαία με το σχηματισμό του, το χλωριώδες οξύ υφίσταται αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής που συνοδεύεται από βίαια έκλυση διοξειδίου του χλωρίου (ClO_2), όπως φαίνεται στην αντίδραση (3.70).



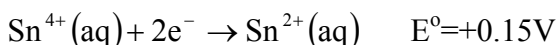
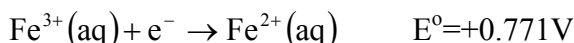
3.2.5. Αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ ιόντων σε υδατικό διάλυμα

Άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα ιόν σε ένα άλλο λαμβάνει χώρα συχνά σε υδατικά διαλύματα. Για να γίνει πρόβλεψη με βεβαιότητα για το εάν είναι δυνατόν να διεξαχθεί μια τέτοια αντίδραση, είναι απαραίτητη η ποσοτική εκτίμηση της οξειδωτικής και αναγωγικής ισχύος των ιόντων. Αυτό γίνεται εφικτό με σύγκριση των πρότυπων δυναμικών αναγωγής, τα οποία δίνονται στον Πίνακα του Παραρτήματος Ι. Στον Πίνακα αυτό, γίνεται παράθεση των ημιαντιδράσεων αναγωγής διαφόρων οξειδοαναγωγικών ζευγών κατά αύξοντα πρότυπο δυναμικό αναγωγής. Για τα αντιδρώντα σώματα, ο πίνακας αυτός αποτελεί κατάταξη κατά αυξανόμενη σειρά οξειδωτικής ισχύος. Δηλαδή, τα αντιδρώντα που βρίσκονται στην αρχή του πίνακα είναι πολύ ασθενή οξειδωτικά σώματα, ενώ εκείνα που βρίσκονται στο τέλος του πίνακα, είναι πολύ ισχυρά οξειδωτικά σώματα. Επομένως, στην αρχή του πίνακα απαντούν ως αντιδρώντα τα ιόντα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, τα οποία έχουν πρακτικά μηδενική οξειδωτική ικανότητα, καθώς τα αντίστοιχα μέταλλα, δηλαδή τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες, είναι τα πλέον ηλεκτροθετικά μέταλλα και άρα έχουν την τάση να βρίσκονται υπό την οξειδωμένη μορφή των θετικών ιόντων τους και όχι ως ελεύθερα μέταλλα. Αντιστρόφως, στο τέλος του πίνακα απαντούν αντιδρώντα, όπως το φθόριο και το όζον, τα οποία είναι πολύ ισχυρά οξειδωτικά σώματα. Για τα προϊόντα σώματα, ο πίνακας αυτός αποτελεί κατάταξη κατά μειούμενη σειρά αναγωγικής ισχύος. Στην αρχή του πίνακα απαντούν τα προϊόντα με τη μεγαλύτερη αναγωγική ισχύ (π.χ. μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών), ενώ στο τέλος εκείνα με τη μικρότερη αναγωγική ισχύ (π.χ. ιόντα φθορίου και μοριακό οξυγόνο).

Μία οξειδοαναγωγική αντίδραση ανάμεσα σε ιόντα εντός υδατικού διαλύματος είναι εφικτή, όταν το δεδομένο οξειδοαναγωγικό ζεύγος στο οποίο συμμετέχει το στοιχείο που οξειδώνεται βρίσκεται στον πίνακα πρότυπων δυναμικών αναγωγής παραπάνω από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος που περιέχει το στοιχείο, το οποίο ανάγεται. Για να γίνει αυτό κατανοητό, δίνεται ένα παράδειγμα. Είναι δυνατή η αναγωγή ιόντων τρισθενούς σιδήρου από ιόντα δισθενούς κασσιτέρου, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (3.71):



Στην αντίδραση αυτή συμμετέχουν δύο οξειδοαναγωγικά ζεύγη, τα οποία γράφονται κατά σύμβαση, όπως έχουμε προαναφέρει με τη μορφή ημιαντιδράσεων αναγωγής.



Το ζεύγος $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, που περιέχει το οξειδούμενο στοιχείο της παραπάνω αντίδρασης, βρίσκεται στον πίνακα πρότυπων δυναμικών αναγωγής πιο ψηλά από το ζεύγος $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, που περιέχει το αναγόμενο στοιχείο, επειδή έχει μικρότερο πρότυπο δυναμικό και επομένως, η αντίδραση αυτή είναι δυνατόν να διεξαχθεί.

3.2.6. Σύνθετες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Πολλές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής δεν εμπίπτουν σε καμιά από τις παραπάνω κατηγορίες. Γενικά αντιδράσεις που περιέχουν οξυγονούχα οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα είναι σύνθετες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Για να γραφεί η εξίσωση μιας σύνθετης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, πρέπει να είναι γνωστά τα προϊόντα της αντίδρασης ή να προβλεφθούν αυτά, αφού είναι γνωστή η συμπεριφορά των συνηθέστερων οξειδωτικών και αναγωγικών σωμάτων σε συνθήκες συνθήκες. Στον παρακάτω πίνακα 3.6, δίνονται τα περισσότερο διαδεδομένα οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα καθώς, επίσης, και τα συνήθη προϊόντα της αναγωγής ή οξείδωσής τους αντιστοίχως.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.6, τα περισσότερα οξυγονούχα οξειδωτικά μέσα περιέχουν αμέταλλα, όπως άζωτο, θείο, χλώριο, βρώμιο και ιώδιο. Τα οξέα αποτελούν μια σημαντική κατηγορία οξειδωτικών μέσων. Τα πιο συνηθισμένα οξειδωτικά οξέα είναι το πυκνό θειικό οξύ καθώς, επίσης, το πυκνό και το αραιό νιτρικό οξύ. Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, αυτά συμπεριφέρονται τόσο σαν οξειδωτικά μέσα όσο και σαν τυπικά οξέα, πράγμα που σημαίνει ότι στα προϊόντα τους περιλαμβάνονται αφενός μεν τα συνήθη προϊόντα της αναγωγής των οξέων και αφετέρου άλατά τους με μέταλλα που συμμετέχουν στις αντιδράσεις. Το πυκνό υπερχλωρικό οξύ (HClO_4) σε θερμοκρασία δωματίου είναι ασθενές οξειδωτικό μέσο, ενώ το πυκνό και θερμό υπερχλωρικό οξύ είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Και τα δύο δίνουν αντιδράσεις εκρηκτικές ιδιαίτερα σε επαφή με οργανική ύλη. Γι' αυτόν το λόγο η χρήση του ως οξειδωτικού μέσου είναι περιορισμένη.

Τα μέταλλα που είναι σταθερότερα στις χαμηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες συμπεριφέρονται σαν οξειδωτικά μέσα, όταν βρίσκονται στις υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες. Για παράδειγμα, τα κύρια μέταλλα μόλυβδος και βισμούθιο είναι σταθερότερα σαν Pb(II) και Bi(III) . Γι' αυτόν το

λόγο ο τετρασθενής μόλυβδος Pb(IV) και το πεντασθενές Bi(V) απαντούν στη λίστα των οξειδωτικών μέσων με την οξυγονούχο μορφή PbO₂ και BiO₃⁻.

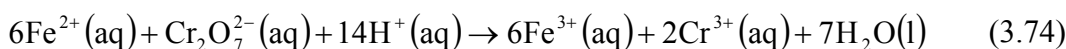
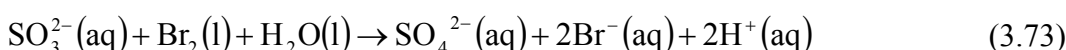
Πίνακας 3.6. Συνήθη οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα	
<i>Οξειδωτικά μέσα</i>	<i>Συνήθη προϊόντα αναγωγής τους</i>
Αλογόνα X ₂ (X=F, Cl, Br)	X ⁻
O ₂	O ²⁻
S ⁰	S ²⁻
Cu ⁺ , Cu ²⁺	Cu ⁰
Ag ⁺	Ag ⁰
Fe ³⁺	Fe ²⁺ , Fe ⁰
Πυκνό H ₂ SO ₄	SO ₂ (αλλά και H ₂ S, S)
Πυκνό HNO ₃	NO ₂ (αλλά και NH ₃ , NH ₄ ⁺ , HNO ₂)
Αραιό HNO ₃	NO (αλλά και NO ₂ , N ₂ O, NH ₃ , NH ₄ ⁺ , HNO ₂)
HNO ₂	NO, N ₂ O
HClO	Cl ⁻ , Cl ₂
NO ₃ ⁻ + όξινο διάλυμα	HNO ₂ , NO, N ₂ O ₄
ClO ₃ ⁻	Cl ⁻ , Cl ₂
ClO ⁻	Cl ⁻ , Cl ₂
BrO ₃ ⁻	Br ⁻ , Br ₂
IO ₃ ⁻	I ⁻ , I ₂
H ₂ O ₂	H ₂ O
MnO ₄ ⁻ + όξινο διάλυμα	Mn ²⁺
MnO ₄ ⁻ + ουδέτερο ή αλκαλικό διάλυμα	MnO ₂ (s)
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + όξινο διάλυμα	Cr ³⁺
BiO ₃ ⁻ + όξινο διάλυμα	Bi ³⁺
PbO ₂ (s) + όξινο διάλυμα	Pb ²⁺
MnO ₂ (s) + όξινο διάλυμα	Mn ²⁺
<i>Αναγωγικά μέσα</i>	<i>Συνήθη προϊόντα οξείδωσής τους</i>
Li, Na, K	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺
Mg, Ca	Mg ²⁺ , Ca ²⁺
Al	Al ³⁺
Sn	Sn ²⁺ , συχνότερα Sn ⁴⁺
Sn ²⁺	Sn ⁴⁺
Fe	Fe ²⁺ , μερικές φορές Fe ³⁺
Fe ²⁺	Fe ³⁺
Zn	Zn ²⁺
H ₂	H ⁺
H ⁻ στα υδρίδια	H ₂ , H ⁺
I ⁻	I ₂
S ²⁻ , H ₂ S	S ⁰
SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
HPO ₃ ²⁻	H ₃ PO ₄
NH ₃	N ₂
N ₂ H ₄	N ₂
H ₂ O ₂	O ₂

Οι υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες του χρωμίου, μαγγανίου και σιδήρου είναι +6, +7 και +6 αντιστοίχως. Τα οξυγονούχα ανιόντα των ανωτέρω μετάλλων στην υψηλότερη οξειδωτική τους βαθμίδα, δηλαδή τα χρωμικά (CrO_4^{2-}), τα διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), τα υπερμαγγανικά (MnO_4^-) και τα σιδηρικά (FeO_4^{2-}) ανιόντα, είναι πολύ ισχυρά οξειδωτικά μέσα, είτε βρίσκονται σε στερεά κατάσταση υπό μορφή αλάτων, είτε σε υδατικό διάλυμα. Μάλιστα, το υδατικό διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου, που έχει ένα βαθύ πορφυρό χρώμα και το υδατικό διάλυμα του διχρωμικού καλίου, που έχει ένα βαθύ πορτοκαλί χρώμα, χρησιμοποιούνται συχνότατα σαν οξειδωτικά μέσα στο εργαστήριο.

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου έχει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά, επειδή διαθέτει το οξυγόνο στην ενδιάμεση οξειδωτική του βαθμίδα -1 . Γι' αυτό συμπεριφέρεται με την παρουσία ισχυρού οξειδωτικού μέσου σαν αναγωγικό, οξειδούμενο προς ελεύθερο οξυγόνο (O_2) και με την παρουσία ισχυρού αναγωγικού μέσου σαν οξειδωτικό, αναγόμενο προς νερό (H_2O).

Τα ελεύθερα μέταλλα κυριαρχούν στη λίστα των αναγωγικών μέσων. Το Li είναι το ισχυρότερο αναγωγικό μέσο και όλα τα μέταλλα των ομάδων των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών είναι επίσης ισχυρά αναγωγικά μέσα. Από τα μέταλλα που βρίσκονται πάνω από το υδρογόνο στη σειρά δραστηριότητας των μετάλλων, τα Al και Sn (κύρια μέταλλα) καθώς και τα Fe και Zn (στοιχεία μετάπτωσης) είναι τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα αναγωγικά μέσα. Τα ιόντα Fe^{2+} χρησιμοποιούνται επίσης συχνά ως αναγωγικό μέσο. Αρκετά αμέταλλα στη χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα τους είναι αξιόλογα αναγωγικά μέσα. Ανάμεσα σε αυτά, τα υδρίδια που περιέχουν το υδρογόνο στη χαμηλότερη οξειδωτική του βαθμίδα -1 είναι τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα αναγωγικά σώματα. Η αναγωγική ισχύς των αλογονοιδόντων αυξάνει καθώς κινούμαστε από το F^- προς το I^- , το οποίο πρακτικά είναι και το μόνο σημαντικό αναγωγικό μέσο αυτής της κατηγορίας. Τέλος, το θείο απαντά σαν αναγωγικό σώμα είτε ως S^{2-} που έχει μικρή αναγωγική ισχύ είτε ως $\text{S}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ που είναι κοινό αναγωγικό σώμα οξειδούμενο προς $\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$.

Μερικά τυπικά παραδείγματα σύνθετων οξειδοαναγωγικών δράσεων περιγράφονται από τις αντιδράσεις (3.72) έως (3.74).



Για τον προσδιορισμό των στοιχειομετρικών συντελεστών των χημικών εξισώσεων συνθέτων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων χρησιμοποιείται ευρέως η μέθοδος των ημιαντιδράσεων. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι ότι σε κάθε οξειδοαναγωγική δράση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που “κερδίζονται” από το οξειδωτικό σώμα πρέπει να ισούται πάντα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που “χάνονται” από το αναγωγικό σώμα (Ισοζύγιο ηλεκτρονίων). Επομένως, για τη γραφή μιας σύνθετης οξειδοαναγωγικής δράσης, πρώτα γράφονται οι ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής και μετά προστίθενται αυτές με τέτοιο τρόπο, ώστε να ικανοποιείται το ισοζύγιο των ηλεκτρονίων.

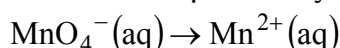
3.2.6.1. Γραφή ημιαντιδράσεων

Οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής εντός υδατικών διαλυμάτων μπορεί να διεξάγονται σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον. Γι' αυτό ανάλογα με την περίπτωση ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία για τη γραφή των ημιαντιδράσεων.

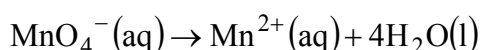
3.2.6.1.1. Ημιαντιδράσεις σε όξινο περιβάλλον

Μια τυπική οξειδωτική συμπεριφορά σε όξινο περιβάλλον είναι αυτή της δράσης του υπερμαγγανικού καλίου. Για να γραφεί η ημιαντίδραση της δράσης αυτής ακολουθούνται τα παρακάτω τέσσερα βήματα:

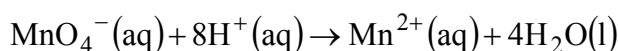
Βήμα 1: Γράφονται σε μία εξίσωση τα αντιδρώντα και τα προϊόντα σώματα και γίνεται ισοζύγιο όλων των ατόμων εκτός των ατόμων οξυγόνου και υδρογόνου.



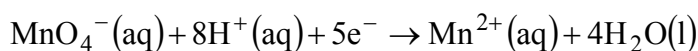
Βήμα 2: Γίνεται ισοζύγιο των ατόμων οξυγόνου προσθέτοντας μόρια νερού στην πλευρά της αντίδρασης, όπου υπάρχει έλλειψη ατόμων οξυγόνου.



Βήμα 3: Γίνεται ισοζύγιο των ατόμων υδρογόνου προσθέτοντας υδρογονοϊόντα στην πλευρά της αντίδρασης, όπου υπάρχει έλλειψη ατόμων υδρογόνου.



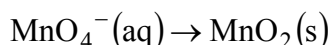
Βήμα 4: Γίνεται ισοζύγιο ηλεκτρικού φορτίου προσθέτοντας ηλεκτρόνια στην πλευρά της αντίδρασης, όπου υπάρχει περίσσεια θετικού φορτίου ή έλλειψη αρνητικού φορτίου.



3.2.6.1.2. Ημιαντιδράσεις σε αλκαλικό περιβάλλον

Μια τυπική οξειδωτική συμπεριφορά σε αλκαλικό περιβάλλον είναι αυτή της αναγωγής του υπερμαγγανικού καλίου σε $\text{MnO}_2 (\text{s})$. Για να γραφεί η ημιαντίδραση της δράσης αυτής ακολουθείται, όπως και παραπάνω μια διαδικασία τεσσάρων βημάτων:

Βήμα 1: Γράφονται σε μία εξίσωση τα αντιδρώντα και τα προϊόντα σώματα και γίνεται ισοζύγιο όλων των ατόμων εκτός των ατόμων οξυγόνου και υδρογόνου.

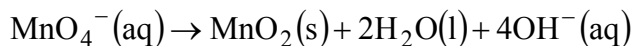


Βήμα 2: Γίνεται ισοζύγιο των ατόμων οξυγόνου προσθέτοντας μόρια νερού στην πλευρά της αντίδρασης, όπου υπάρχει έλλειψη ατόμων οξυγόνου.

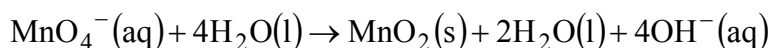


Βήμα 3: Γίνεται ισοζύγιο των ατόμων υδρογόνου.

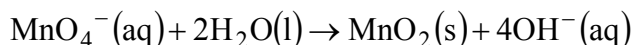
Βήμα 3.1. Προστίθενται, στην πλευρά της αντίδρασης, όπου προστέθηκε το νερό, τόσα ιόντα υδροξυλίου όσα και τα άτομα υδρογόνου που υπολείπονται.



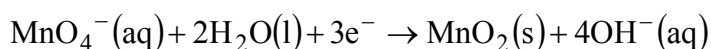
Βήμα 3.2. Προστίθενται, στην αντίθετη πλευρά της αντίδρασης, τόσα μόρια νερού όσα και τα ιόντα υδροξυλίου που προστέθηκαν προηγουμένως.



Βήμα 3.3. Απλοποιούνται τα μόρια νερού από τα δύο μέλη της αντίδρασης.



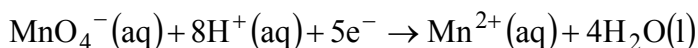
Βήμα 4: Γίνεται ισοζύγιο ηλεκτρικού φορτίου προσθέτοντας ηλεκτρόνια στην πλευρά της αντίδρασης, όπου υπάρχει περίσσεια θετικού φορτίου ή έλλειψη αρνητικού φορτίου.



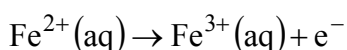
3.2.6.2. Γραφή εξισώσεων σύνθετων οξειδοαναγωγικών δράσεων

Για τη γραφή της εξίσωσης μιας σύνθετης οξειδοαναγωγικής δράσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, πρώτα γράφονται οι ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής και μετά προστίθενται αυτές με τέτοιο τρόπο, ώστε να ικανοποιείται το ισοζύγιο των ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, το υπερμαγγανικό κάλιο οξειδώνει τα ιόντα δισθενούς σιδήρου σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου σύμφωνα με μία αντίδραση που γράφεται, όπως παρακάτω:

Ημιαντίδραση αναγωγής υπερμαγγανικών ιόντων σε όξινο περιβάλλον

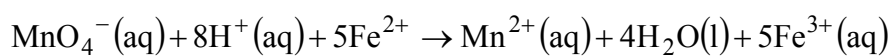
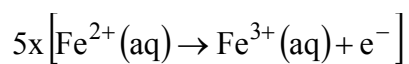
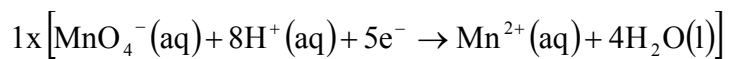


Ημιαντίδραση οξείδωσης ιόντων Fe^{2+}



Συνολική αντίδραση

Πολλαπλασιάζονται καταλλήλως οι παραπάνω αντιδράσεις, έτσι ώστε μετά την πρόσθεσή τους να απλοποιηθούν τα ηλεκτρόνια.



Με τη διαδικασία που αναπτύχθηκε παραπάνω γράφονται οι εξισώσεις όλων των σύνθετων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Οι ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής είτε γράφονται σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω είτε βρίσκονται έτοιμες στον Πίνακα του Παραρτήματος Ι.