산화수는 산화 환원 반응(redox reaction)에서 전자의 흐름을 확인하기 위하여 사용하는 하나의 방법으로 실제 특정 물질 내의 원자가 가지는 전하량과 반드시 일치하지는 않는다. 예를 들어 염화수소(HCl)의 경우 HCl은 이온 화합물이 아니기 때문에 H와 Cl이 이온 상태로 존재하지 않지만(전하수가 +1과 -1이 아니지만) 각각의 산화수는 +1과 -1이다.

산화수의 가장 큰 장점은 임의의 화학 반응이 산화-환원 반응인지 아닌지 쉽게 확인할 수 있다는 점이며 이는 화학 반응의 반응물과 생성물을 이루는 원소들의 산화수 변화를 통해 확인이 가능하다. 즉, 산화수가 반응 후 증가하면 그 원소는 산화된 것이며, 산화수가 반응 후 감소하면 그 원소는 환원된 것이다. 예를 들어 금속 아연(Zn)과 황산구리(II)(CuSO4) 용액의 반응에서 반응식은 다음과 같다.

{\displaystyle {\rm {Zn(s)+CuSO\_{4}(aq)\ \rightarrow \ ZnSO\_{4}(aq)+Cu(s)}}} \rm Zn(s)+CuSO\_{4}(aq) \ \rightarrow \ ZnSO\_{4}(aq)+Cu(s)

위의 반응에서 Zn의 산화수는 0에서 +2로 증가하였으므로 Zn은 산화되었으며, Cu의 산화수는 +2에서 0으로 감소하였으므로 Cu는 환원되었다. 또한 산화수의 변화가 있으므로 위의 반응은 산화-환원 반응임을 알 수 있다.

특정 원소의 산화수는 불변의 값이 아니며 원소가 이루고 있는 화합물에 따라 그 값이 변하지만, 다음의 규칙에 따라 산화수를 구할 수 있다.

홑원소 물질을 이루는 원소의 산화수는 0이다.

단원자 이온의 경우, 산화수는 이온의 전하수와 같다.

중성 분자(혹은 화합물)의 경우 원자들의 산화수의 총합은 0이다. 다원자 이온의 경우, 원자들의 산화수의 총합은 다원자 이온의 전하수와 같다.

주기율표에서 수소(H)를 제외한 1족 원소들(알칼리 금속)의 산화수는 +1이고 2족 원소들(알칼리 토금속)의 산화수는 +2이다.

3족 원소(스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 악티늄(Ac))의 산화수는 +3이고,

13족 원소 알루미늄(Al)은 모든 화합물에서 산화수가 +3이며, 플루오린(F)과 아스타틴(At)의 경우 항상 -1이다.

다른 할로젠은 대부분 이성분화합물에서 -1의 산화수를 갖지만, 산소음이온(oxyanion)과 같이 산소와 결합할 때는 양의 산화 상태를 갖는다.

수소의 산화수는 금속과 이온화합물을 이룰 때를 제외하고는(이 경우 산화수는 -1) +1이며, 대부분의 화합물에서 산소(O)의 산화수는 -2이다.

산소는 예외적으로 과산화물상태에서 각 산소의 산화수는 -1이다.

탄소의 산화수는 많은 화합물에서 대부분 +4이나, 다른 화합물에서는 -4부터 +4까지의 다양한 산화수를 가지는 경우도 있다.

예를 들어, 메테인(CH4)에서 수소의 전기 음성도가 탄소의 전기 음성도보다 작다. 따라서 수소의 산화수가 +1이 된다.

그런데 화합물에서 모든 원소의 산화수 합은 0이어야 하므로 탄소의 산화수는 -4가 된다.

산화·환원 반응식에서 각 물질들의 산화수를 결정할 때, 아래의 4개 규칙은 절대적으로 성립한다.

기본 규칙

· 원소를 구성하는 원자의 산화수는 0이다.

ex. C, Cl2, P4에서 각 원자의 산화수는 모두 0이다.

· 단원자 이온의 산화수는 이온의 전하와 같다.

ex. Na+, Cl-, Mg2+, O2-의 산화수는 각각 +1, -1, +2, -2이다.

· 다원자 이온의 각 원자의 산화수의 합은 다원자 이온의 전하와 같다.

ex. OH-에서 (O의 산화수) + (H의 산화수) = (이온의 전하) ((-2)+(+1)=(-1))이다.

· 화합물을 구성하는 모든 원자의 산화수의 합은 0이다.

ex. H2O에서 (H의 산화수) × 2 + (O의 산화수) × 1 = 0 ((+1)×2+(-2)×1=0)이다.

아래의 규칙은 산화수를 결정할 때 알아 두면 편리하다. 규칙이 상충될 때에는 우선 순위가 높은 규칙에 따르는데, A, B, C 순으로 우선 순위가 높다.

보조 규칙

규칙 A: · 알칼리 금속(1족 금속 원자)의 산화수는 +1이다.

· 알칼리 토금속(2족 금속 원자)의 산화수는 +2이다.

· Al의 산화수는 +3이다.

· F의 산화수는 -1이다.[2]

물론, 위의 기본 규칙을 고려하면 F2에서의 경우 0이다. 이는 아래의 H와 O에 대해서도 마찬가지이다.

규칙 B: 일반적으로, 화합물에서 H의 산화수는 +1이며, 금속의 수소 화합물에서는 -1이다.[3]

규칙 C: 화합물에서 O의 산화수는 -2이다.

단, F와 결합할 때에는 +2이다.[4] 또한 과산화물에서는 -1이다.[5]