



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY



Sociedade Brasileira de Química



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-Química

Tradução atualizada para o Português
(nas variantes brasileira e portuguesa)
da 3^a edição em Inglês

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

*Publi***SBQ**

Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-Química

Tradução atualizada para o Português (nas variantes brasileira e portuguesa)
da 3ª edição em Inglês



Presidente da SBQ
ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN

Publicações SBQ – *Publi***SBQ**
Coordenador: LUIZ HENRIQUE CATALANI

Editora da Sociedade Brasileira de Química – *Edit***SBQ**
Coordenador: ETELVINO J. H. BECHARA

2018
SBQ – Ano 41

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
Physical and Biophysical Chemistry Division



Sociedade Brasileira de Química



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-Química

Tradução atualizada para o Português (nas variantes brasileira e portuguesa)
da 3ª edição em Inglês, coordenada por
Romeu C. Rocha-Filho e Rui Fausto

Original em Inglês preparado para publicação por
E. Richard Cohen, Tomislav Cvitaš, Jeremy G. Frey, Bertil Holmström, Kozo Kuchitsu,
Roberto Marquardt, Ian Mills, Franco Pavese, Martin Quack, Jürgen Stohner,
Herbert L. Strauss, Michio Takami e Anders J. Thor

1ª edição



Sociedade Brasileira de Química

*Publi***SBQ**

*Edit*SBQ

São Paulo, Brasil
2018

Obra originalmente publicada sob o título
Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry
ISBN 978-0-85404-433-7
IUPAC – RSC Publishing, 2007

Diagramação: ARQUIVO DIGITAL Soluções Editoriais – dotsacarlos@gmail.com

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G752g Grandezas, unidades e símbolos em físico-química / E. Richard
Cohen ... [et al.] ; tradução de Romeu C. Rocha-Filho e Rui Fausto
(coords.). – São Paulo : Sociedade Brasileira de Química, 2018.
272 p.

ISBN – 978-85-64099-19-7

1. Físico-química. 2. Notação. 3. Terminologia. I. Título.

CDD – 541.3 (20^a)
CDU – 544

© 2018, *Sociedade Brasileira de Química*

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Sociedade Brasileira de Química.

Direitos reservados
Editora da Sociedade Brasileira de Química – *EditSBQ*

Sociedade Brasileira de Química
Av. Prof. Lineu Prestes, 748
Bloco 3 superior, sala 371
CEP 05508-000
Cidade Universitária
São Paulo, Brasil
Fone: +55 (11) 3032-2299
www.s bq.org.br

Sumário

PREFÁCIO À TRADUÇÃO PORTUGUESA	ix
PREFÁCIO DA EDIÇÃO ORIGINAL	xiii
INTRODUÇÃO HISTÓRICA	xv
1 GRANDEZAS FÍSICAS E UNIDADES	1
1.1 Grandezas físicas e álgebra de grandezas	3
1.2 Grandezas de base e grandezas derivadas	4
1.3 Símbolos para grandezas físicas e unidades	4
1.3.1 Regras gerais para símbolos de grandezas	5
1.3.2 Regras gerais para símbolos de unidades	6
1.4 Uso das palavras “extensivo”, “intensivo”, “específico” e “molar”	6
1.5 Produtos e quocientes de grandezas físicas e unidades	7
1.6 Uso de fontes itálicas e romanas para símbolos em publicações científicas	7
2 TABELAS DE GRANDEZAS FÍSICAS	11
2.1 Espaço e tempo	13
2.2 Mecânica Clássica	14
2.3 Eletricidade e Magnetismo	16
2.4 Mecânica Quântica e Química Quântica	19
2.4.1 Teoria ab initio do campo autoconsistente de Hartree-Fock (ab initio SCF) . .	20
2.4.2 Teoria SCF de Hartree-Fock-Roothaan usando orbitais moleculares expandi- dos/as como combinações lineares de funções de base de orbitais atômicos/as (teoria LCAO-MO)	22
2.5 Átomos e moléculas	24
2.6 Espectroscopia	27
2.6.1 Símbolos para os operadores de momento angular e números quânticos	33
2.6.2 Símbolos para operadores de simetria e notações para espécies de simetria . .	34
2.6.3 Outros símbolos e convenções em Espectroscopia Óptica	35
2.7 Radiação eletromagnética	38
2.7.1 Grandezas e símbolos relacionados com a medição de intensidade de absorção	42
2.7.2 Convenções para intensidades de absorção em fases condensadas	44
2.8 Estado sólido	46
2.8.1 Símbolos para planos e direções em cristais	48
2.9 Termodinâmica estatística	49
2.10 Química Geral	51
2.10.1 Outros símbolos e convenções em Química	53
2.11 Termodinâmica Química	60
2.11.1 Outros símbolos e convenções em Termodinâmica Química	63
2.12 Cinética Química e Fotoquímica	67
2.12.1 Outros símbolos, termos e convenções usados em Cinética Química	72
2.13 Eletroquímica	74
2.13.1 Convenções de sinal e notação em Eletroquímica	77
2.14 Química de Coloides e de Superfícies	81
2.14.1 Estrutura de superfícies	83
2.15 Propriedades de transporte	85
2.15.1 Números característicos de transporte: grandezas de dimensão unitária	86

3	DEFINIÇÕES E SÍMBOLOS PARA UNIDADES	87
3.1	O Sistema Internacional de Unidades (SI)	89
3.2	Nomes e símbolos para as unidades de base do SI	90
3.3	Definições das unidades de base do SI	91
3.4	Unidades SI derivadas com nomes e símbolos especiais	93
3.5	Unidades SI derivadas para outras grandezas	94
3.6	Prefixos SI e prefixos para múltiplos binários	95
3.7	Unidades fora do SI em uso com o SI	96
3.8	Unidades coerentes e análise dimensional	97
3.9	Constantes físicas fundamentais usadas como unidades	98
3.9.1	Unidades atômicas	99
3.9.2	As equações da Química Quântica expressas em termos de grandezas reduzi- das usando unidades atômicas	100
3.10	Grandezas adimensionais	102
3.10.1	Frações (valores relativos, rendimentos e eficiências)	102
3.10.2	Usos desaprovados	102
3.10.3	Unidades para grandezas logarítmicas: neper, bel e decibel	103
4	SÍMBOLOS MATEMÁTICOS RECOMENDADOS	105
4.1	Impressão de números e símbolos matemáticos	107
4.2	Símbolos, operadores e funções	109
5	GRANDEZAS FÍSICAS FUNDAMENTAIS	113
6	PROPRIEDADES DE PARTÍCULAS, ELEMENTOS E NUCLÍDEOS	117
6.1	Propriedades de partículas específicas	119
6.2	Pesos atômicos padrões dos elementos 2015	121
6.3	Propriedades de núclídeos	126
7	CONVERSÃO DE UNIDADES	135
7.1	O uso da álgebra de grandezas	137
7.2	Tabelas de conversão para unidades	141
7.3	Os sistemas de unidades ESU, EMU, gaussiano e atômicas em relação ao SI	149
7.4	Transformação de equações da teoria eletromagnética entre as formas SIG(SI) e gaus- siana	152
8	INCERTEZA	155
8.1	Incerteza de uma única grandeza medida	157
8.2	Propagação de incerteza para medidas não correlacionadas	160
8.3	Incertezas em termos de intervalos de confiança	160
9	ABREVIACÕES E ACRÔNIMOS	161
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171
10.1	Fontes primárias	173
10.2	Fontes secundárias	175
11	ALFABETO GREGO	185
12	ÍNDICE DE SÍMBOLOS	187

13 ÍNDICE DE VARIANTES EUROPEIAS	201
14 ÍNDICE REMISSIVO	205
NOTAS	248
FATORES DE CONVERSÃO DA PRESSÃO	249
FATORES DE CONVERSÃO PARA EQUIVALENTES DA ENERGIA	250
TABELAS PERIÓDICAS	252

PREFÁCIO À TRADUÇÃO PORTUGUESA

Como explicitado na capa e na página de rosto, este manual é uma tradução atualizada, nas variantes brasileira e portuguesa, da 3ª edição de “*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*” (usualmente referido como “*Green Book*” e, como tal, daqui para frente referido apenas como Livro Verde).

Dado que a iniciativa desta tradução partiu da comunidade científica brasileira, a versão base da língua portuguesa usada ao longo deste livro é a utilizada no Brasil. Sempre que a ortografia, termos, expressões, etc. diferem dos utilizados em Portugal, tal variante é devidamente indicada neste manual (exceto no Índice de Símbolos – capítulo 12, e no Índice Remissivo – capítulo 14). Tome-se como exemplo o termo “elétron”: na primeira vez que este aparece no texto, indica-se a seguir entre parênteses (em verde na versão digital ou em cinza na versão impressa) a expressão utilizada em Portugal, (*Port.*: eletrão). Nas suas ocorrências posteriores, o termo elétron é então escrito em verde, na versão digital, ou cinza, na versão impressa, para indicar que existe uma variante europeia do termo já referida anteriormente. O capítulo 13 contém um índice remissivo de todas as variantes que aparecem no livro.

Considerando que a 3ª edição do Livro Verde (em língua inglesa) foi publicada em 2007, os valores da maioria das constantes físicas (e fatores de conversão delas decorrentes) bem como de algumas propriedades de partículas, elementos e núclídeos constantes na versão original do livro estão desatualizados. Procedeu-se, portanto, à sua atualização nesta versão traduzida do livro, indicando-se as referências bibliográficas pertinentes. Esta é, pois, uma tradução atualizada da 3ª edição do Livro Verde. Note-se que a nomenclatura referente à grandeza cuja unidade é o mol (ou a mole, em Portugal) está atualizada de acordo com as últimas recomendações metrológicas brasileira e portuguesa: “quantidade de substância”¹ e “quantidade de matéria”², respectivamente.

Deve ainda salientar-se que esta tradução também está disponível na *internet* para consulta (www.sbq.org.br/livroverde). Além da facilidade de acesso e navegação típicas da *internet*, acresce que a versão *on line* do livro permitirá aceder aos nomes em Inglês das grandezas e constantes físicas contidas nas tabelas (como constam na versão original da 3ª edição do Livro Verde), bastando para isso posicionar o cursor sobre a grandeza ou constante física em apreço.

Histórico da tradução:

Em 2007, por ocasião do lançamento da 3ª edição do Livro Verde, a IUPAC aprovou um projeto da sua Divisão de Físico-Química e Biofísico-Química (*Physical and Biophysical Chemistry Division*) com o objetivo de criar condições para que os arquivos digitais dessa edição fossem usados para a preparação de documentos estruturalmente idênticos em outras línguas, incluindo o Português. Como já há algum tempo, com o apoio da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), tínhamos (R.C. Rocha-Filho) manifestado interesse em realizar esta tradução, fomos convidados a participar nesse projeto, coordenado por Roberto Marquardt. O projeto previa a realização de um “workshop” para que os participantes (interessados em coordenar traduções para diferentes línguas) aprendessem a usar os documentos em LaTeX, então disponibilizados, e discutissem questões técnicas específicas de linguagem que poderiam surgir durante a tradução, tendo em conta a limitação de se manter a estrutura original do manual. Este “workshop” foi realizado em Estrasburgo, França, de 25 a 27 de setembro de 2009, com participantes interessados em traduções para as seguintes línguas: Japonês, Turco, Romeno, Francês, Italiano, Alemão, Chinês e Português. Nesse momento, tinha-se em mente uma tradução apenas para a vertente brasileira do Português. No final de 2009, após diversas consultas a colegas, foi criado um grupo de trabalho para dar início à tradução. Foi então decidido realizar-se a tradução usando uma aplicação Wiki (denominada Wiki-IUPAC), de

¹ *Sistema Internacional de Unidades SI*. 1ª ed. da 8ª ed. do BIPM. INMETRO/CICMA/SEPIN, Duque de Caxias – RJ, 2012.

² *O Sistema de Unidades de Medidas Legais*. Decreto-Lei n° 128/2010, de 3 de dezembro.

acesso restrito, que permitiu que os envolvidos pudessem trabalhar na tradução e sua revisão em ambiente colaborativo, diretamente a partir de um navegador da web; o sítio Wiki-IUPAC tornou-se operacional no final de janeiro de 2010.

Nesta mesma época, foi solicitada à IUPAC uma permissão formal para a tradução e publicação (em formato pdf e pequena tiragem em papel) de uma versão brasileira do Livro Verde. Esta permissão foi dada em 26 de fevereiro de 2010, mas com a recomendação de que a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) fosse informada, para garantir que não houvesse duplicação de trabalho nem a possibilidade do surgimento de duas versões diferentes do manual, no Brasil e em Portugal. A tradução iniciou-se após contatos preliminares com a SPQ, mas problemas diversos levaram à interrupção dos trabalhos após a tradução inicial de apenas algumas secções do capítulo 2, com posterior desativação da Wiki-IUPAC. Em agosto de 2013, respondendo a uma solicitação de Roberto Marquardt, e com a gentil intermediação de Christopher M. A. Brett, reiniciou-se o diálogo entre a SBQ e a SPQ (representadas pelos seus presidentes, Adriano Defini Andricopulo – Universidade de São Paulo e Maria José Calhorda – Universidade de Lisboa), que permitiu recomeçar o trabalho de tradução no início de 2014. A SBQ e a SPQ acordaram compartilhar responsabilidades (e alguns custos) pela tradução do Livro Verde e designaram os coordenadores deste processo (Romeu C. Rocha-Filho – Universidade Federal de São Carlos, e Rui Fausto – Universidade de Coimbra), que, por sua vez, se responsabilizam pela escolha dos membros dos grupos de trabalho para tradução/revisão/adaptação das diferentes partes do manual. A seguir, indicam-se os nomes dos participantes neste processo, considerando-se as diferentes partes do manual (T = tradução; R = revisão da tradução). Os participantes portugueses realizaram, essencialmente, tarefas de adaptação do texto ao português europeu e revisão da tradução. No final, o texto do manual foi cuidadosamente revisto pelos coordenadores, que assumem a responsabilidade por eventuais problemas/imprecisões remanescentes.

Grupo de trabalho brasileiro

Capítulo 2

Secções 2.1 a 2.3 – T: Ignez Caracelli e Julio Zukerman Schpector (Universidade Federal de São Carlos).

Secções 2.4 e 2.5 – T: Ricardo Bicca de Alencastro (Universidade Federal do Rio de Janeiro); R: Luiz Carlos Gomide Freitas (Universidade Federal de São Carlos).

Secção 2.6 – T: Yoshio Kawano (Universidade de São Paulo); R: Gerardo Gerson Bezerra de Souza (Universidade Federal do Rio de Janeiro).

Secções 2.7 e 2.12 – T: Miguel Guillermo Neumann (Universidade de São Paulo); R: Frank Herbert Quina (Universidade de São Paulo).

Secções 2.8 e 2.14 – T: Paulo Celso Isolani (Universidade de São Paulo); R: Ignez Caracelli e Julio Zukerman Schpector (Universidade Federal de São Carlos).

Secções 2.9 e 2.11 – T: Aécio Pereira Chagas (Universidade Estadual de Campinas); R: Roberto de Barros Faria (Universidade Federal do Rio de Janeiro).

Secção 2.13 – T: Artur de Jesus Motheo (Universidade de São Paulo).

Para partes que não são explicitamente mencionadas, a tradução/revisão ficou sob a responsabilidade direta do coordenador brasileiro (Romeu C. Rocha-Filho). Para dúvidas de nomenclatura de compostos orgânicos, contou-se com a gentil colaboração de José Augusto Rosário Rodrigues (Universidade Estadual de Campinas). Para dúvidas sobre nomes de novos elementos químicos, contou-se com a gentil colaboração de Henrique Eisi Toma (Universidade de São Paulo).

Grupo de trabalho português

Capítulo 2

Secções 2.1 a 2.5 – Pedro J. S. B. Caridade (Universidade de Coimbra).

Secções 2.6 e 2.7 – José M. Gaspar Martinho (Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa).

Secção 2.8 – Maria Teresa Duarte (Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa).

Secção 2.9 – Vítor M. Morais (Universidade do Porto).

Secções 2.10 e 2.11 – Maria Ermelinda S. Eusébio (Universidade de Coimbra).

2.12 Cinética Química e Fotoquímica

As recomendações aqui apresentadas estão baseadas nas recomendações prévias da IUPAC [1.c,1.k] e nas apresentadas em [17], que não coincidem completamente. As recomendações referentes à Fotoquímica podem ser consultadas em [60]. Vide também [99] para recomendações sobre como informar dados de Cinética Química. Um glossário dos termos usados em Cinética Química está disponível em [100].

<i>Nome</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Definição</i>	<i>Unidade SI</i>	<i>Notas</i>
velocidade de variação da grandeza X	\dot{X}	$\dot{X} = dX/dt$	(varia)	1
velocidade de conversão	$\dot{\xi}$	$\dot{\xi} = d\xi/dt$	mol s ⁻¹	2
velocidade de variação da concentração r_B, v_B (devido a reação química)	r_B, v_B	$r_B = dc_B/dt$	mol m ⁻³ s ⁻¹	3, 4
velocidade de reação (com base em concentração de quantidade)	v, v_c	$v = \nu_B^{-1} dc_B/dt$ $= \dot{\xi} / V$	mol m ⁻³ s ⁻¹	2, 4
velocidade de reação (com base em concentração de número), (velocidade de reação)	v, v_C	$v_C = \nu_B^{-1} dC_B/dt$	m ⁻³ s ⁻¹	
ordem de reação parcial	m_B, n_B	$v = k \prod_B c_B^{m_B}$	1	5
ordem de reação global	m, n	$m = \sum_B m_B$	1	
constante de velocidade, coeficiente de velocidade	$k, k(T)$	$v = k \prod_B c_B^{m_B}$	(m ³ mol ⁻¹) ^{m-1} s ⁻¹	6

(1) Por exemplo, velocidade de variação da pressão $\dot{p} = dp/dt$, para a qual a unidade SI é Pa s⁻¹, ou velocidade de variação de entropia dS/dt , com unidade SI J K⁻¹ s⁻¹.

(2) A reação para a qual se aplica esta grandeza deve ser especificada por meio da equação estequiométrica.

(3) O símbolo e a definição são aplicados às espécies B.

(4) Note-se que r_B e v também podem ser definidos, de maneira análoga, com base na pressão parcial, concentração de número, concentração superficial, etc. Quando for necessário, as velocidades de reação definidas em diferentes formas podem ser distinguidas usando um subscrito, por exemplo $v_p = \nu_B^{-1} dp_B/dt$, etc. Note-se que a velocidade de reação apenas pode ser definida para uma reação de estequiometria conhecida e independente do tempo, baseada numa equação de reação especificada. Também, a segunda equação para a velocidade de reação surge da primeira somente quando o volume V é constante e c_B permanece sempre uniforme no meio (de forma mais geral, a definição é aplicada a concentrações locais). As derivadas devem ser as devidas à reação química propriamente dita; em sistemas abertos, como sistemas de fluxo, tanto os efeitos devidos aos processos de entrada e saída como os processos de transporte em geral devem ser considerados separadamente através da equação

$$(dc_B/dt)_{\text{total}} = (dc_B/dt)_{\text{reação}} + (dc_B/dt)_{\text{transporte}}$$

(5) O símbolo é aplicado ao reagente B. O símbolo m é usado para evitar confusão com n , usado para [quantidade de substância](#). A ordem de reação só é definida quando uma lei de velocidade específica se aplica. m é um número real.

(6) As constantes de velocidade k e os fatores pré-exponenciais A são geralmente indicados em (dm³ mol⁻¹)^{m-1} s⁻¹, ou na escala molecular em (cm³)^{m-1} s⁻¹ ou (cm³ molécula⁻¹)^{m-1} s⁻¹. Note-se que “molécula” não é uma unidade, mas é frequentemente incluída para maior clareza, embora não esteja em conformidade com as normas. $k(T)$ é escrito para salientar a dependência com a temperatura. As constantes de velocidade são frequentemente indicadas na forma de logaritmos de base 10.

Exemplo reação de segunda ordem $k = 10^{8,2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ou $\lg(k/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8,2$
ou alternativamente $k = 10^{-12,6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ou $\lg(k/\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = -12,6$

Nome	Símbolo	Definição	Unidade SI	Notas
constante de velocidade de uma reação unimolecular	k_{uni}	$v = k_{\text{uni}}c_{\text{B}}$	s^{-1}	7
a alta pressão	$k_{\text{uni}}(T, c_{\text{M}})$			
a baixa pressão	k_{∞}	$k_{\text{uni}}(c_{\text{M}} \rightarrow \infty)$	s^{-1}	7
constante de Boltzmann	k_0	$v = k_0 c_{\text{M}} c_{\text{B}}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	7
meia-vida	k, k_{B}		J K^{-1}	
tempo de relaxação,	$t_{1/2}$	$c(t_{1/2}) = c(0)/2$	s	
tempo de vida, vida-média	τ	$\Delta c(\tau) = \Delta c(0)/e$	s	8
energia de ativação (de Arrhenius)	$E_{\text{A}}, E_{\text{a}}$	$E_{\text{A}} = RT^2 d(\ln k)/dT$	J mol^{-1}	9
fator pré-exponencial, fator de frequência	A	$A = k \exp(E_{\text{A}}/RT)$	$(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})^{m-1} \text{s}^{-1}$	9, 10
raio de esfera rígida	r		m	
diâmetro de colisão	d_{AB}	$d_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}}$	m	
secção de choque de colisão	σ	$\sigma = \pi d_{\text{AB}}^2$	m^2	11
velocidade relativa média entre A e B	\bar{c}_{AB}	$\bar{c}_{\text{AB}} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$	m s^{-1}	12

(7) As velocidades das reações unimoleculares mostram uma dependência com a concentração c_{M} da espécie M com a qual colidem. Indica-se $k_{\text{uni}}(T, c_{\text{M}})$ para salientar a dependência com a temperatura e a “pressão”. Para pressões altas $c_{\text{M}}(\rightarrow \infty)$, a dependência desaparece. Para pressões baixas $c_{\text{M}}(\rightarrow 0)$, a ordem de reação parcial para c_{M} é 1. Neste caso, define-se a constante de velocidade de segunda ordem k_0 .

(8) τ é definido como o intervalo de tempo em que a perturbação da concentração Δc cai para 1/e do seu valor inicial $\Delta c(0)$. Se uma certa concentração inicial de uma substância decai para zero quando $t \rightarrow \infty$, como em decaimentos radioativos, então o tempo de relaxação é o tempo de vida médio dessa substância (radioisótopo). Este tempo de vida ou tempo de decaimento deve ser diferenciado da meia-vida.

(9) Pode-se usar como equação de definição

$$E_{\text{A}} = -R d(\ln k)/d(1/T)$$

O termo energia de ativação de Arrhenius deve ser usado apenas para a grandeza empírica definida na tabela. Também são usadas outras equações empíricas com “energias de ativação” diferentes, tais como

$$k(T) = A' T^n \exp(-E_{\text{a}}'/RT)$$

Nestas expressões A' , n , e E_{a}' são considerados como sendo parâmetros independentes da temperatura.

O termo energia de ativação é também usado para o limiar de energia que aparece no potencial eletrônico (altura da barreira de energia eletrônica). Para esta “energia de ativação”, são preferidos o símbolo E_0 e o termo limiar de energia, mas E_{a} também é usado comumente. Por outro lado, E_0 pode incluir, ou não, as correções para as energias de ponto zero dos reagentes e do estado de transição.

Assim, recomenda-se que seja sempre especificada com rigor qual a energia de ativação considerada, e se reserve o termo energia de ativação (de Arrhenius) somente e especificamente para a grandeza definida na tabela. E_{A} depende da temperatura e pode ser escrita como $E_{\text{A}}(T)$.

(10) A depende da temperatura e pode ser escrito como $A(T)$.

(11) A secção de choque de colisão σ é uma constante no modelo de colisões de esferas rígidas, mas em geral depende da energia. Também é possível definir uma secção de choque de colisão média dependente da temperatura (vide nota 16). C indica a concentração de número.

(12) μ é a massa reduzida, $\mu = m_{\text{A}}m_{\text{B}}/(m_{\text{A}} + m_{\text{B}})$.

Nome	Símbolo	Definição	Unidade SI	Notas
frequência de colisão				
de A com A	$z_A(A)$	$z_A(A) = \sqrt{2} C_A \sigma \bar{c}$	s^{-1}	11
de A com B	$z_A(B)$	$z_A(B) = C_B \sigma \bar{c}_{AB}$	s^{-1}	11
densidade de colisões, número de colisões				
de A com A	Z_{AA}	$Z_{AA} = C_A z_A(A)$	$s^{-1} m^{-3}$	13
de A com B	Z_{AB}	$Z_{AB} = C_A z_A(B)$	$s^{-1} m^{-3}$	13
fator de frequência de colisões	z_{AB}	$z_{AB} = Z_{AB}/L c_A c_B$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	13
percurso livre médio	λ	$\lambda = \bar{c}/z_A$	m	
parâmetro de impacto	b		m	14
ângulo de espalhamento	θ		1, rad	15
secção de choque diferencial	I_{ji}	$I_{ji} = d\sigma_{ji}/d\Omega$	$m^2 sr^{-1}$	16
secção de choque total	σ_{ji}	$\sigma_{ji} = \int I_{ji} d\Omega$	m^2	16
matriz de espalhamento	\mathbf{S}		1	17
probabilidade de transição	P_{ji}	$P_{ji} = S_{ji} ^2$	1	16, 17
entalpia de ativação	$\Delta^\ddagger H^\ominus, \Delta H^\ddagger$	$k(T) = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \times \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT}\right)$	$J mol^{-1}$	18
padrão				
volume de ativação	$\Delta^\ddagger V^\ominus, \Delta V^\ddagger$	$\Delta^\ddagger V^\ominus = -RT(\partial(\ln k)/\partial p)_T$	$m^3 mol^{-1}$	
energia interna de ativação padrão	$\Delta^\ddagger U^\ominus, \Delta U^\ddagger$		$J mol^{-1}$	18

(13) Z_{AA} e Z_{AB} são os números totais de colisões AA ou AB por unidade de tempo e volume num sistema contendo somente moléculas A, ou contendo dois tipos de moléculas, A e B. Colisões tríplices, ou entre três corpos, podem ser tratadas de forma similar.

(14) O parâmetro de impacto b caracteriza uma colisão individual entre duas partículas; é definido como a menor distância de aproximação que resultaria se as trajetórias das partículas não fossem desviadas pela colisão.

(15) $\theta = 0$ significa que não há deflexão.

(16) Em todas estas grandezas matriciais, o primeiro índice diz respeito à trajetória final e o segundo à trajetória inicial. i e j indicam as trajetórias de reagentes e produtos, respectivamente, e Ω indica o ângulo sólido; $d\sigma_{ji}/d\Omega$ é igual ao (fluxo de partículas espalhadas por unidade de ângulo sólido) dividido pelo (fluxo de partículas incidentes por unidade de área). **Espalhamento** elástico significa que $i = j$. Tanto I_{ji} como σ_{ji} dependem da energia cinética relativa total, e podem ser escritas como $I_{ji}(E)$ e $\sigma_{ji}(E)$. A teoria geral de colisões conduz a uma expressão para o coeficiente de velocidade em termos da secção de choque total dependente da energia,

$$k_{ji}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu}\right)^{1/2} \int_0^\infty \left(\frac{E}{k_B T}\right) \sigma_{ji}(E) \exp(-E/k_B T) \left(\frac{dE}{k_B T}\right)$$

onde E é a energia translacional de colisão e μ a massa reduzida (vide nota 12). A/O integral pode ser entendida/o como a média térmica da secção de choque de colisão $\langle \sigma_{ji} \rangle$, que deve ser usada para calcular a frequência de colisões sob condições térmicas (vide nota 11).

(17) A matriz de **espalhamento** \mathbf{S} é utilizada na teoria quântica de **espalhamento** [101]. \mathbf{S} é uma matriz unitária $\mathbf{S}\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{1}$. $P_{ji} = |S_{ji}|^2$ é a probabilidade dos parceiros de colisão incidentes na trajetória i emergirem pela trajetória j .

<i>Nome</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Definição</i>	<i>Unidade SI</i>	<i>Notas</i>
entropia de ativação padrão	$\Delta^\ddagger S^\ominus, \Delta S^\ddagger$		J mol ⁻¹ K ⁻¹	18
energia de Gibbs de ativação padrão	$\Delta^\ddagger G^\ominus, \Delta G^\ddagger$	$\Delta^\ddagger G^\ominus = \Delta^\ddagger H^\ominus - T \Delta^\ddagger S^\ominus$	J mol ⁻¹	18
função de partição molecular para o estado de transição	$q^\ddagger, q^\ddagger(T)$	$k_\infty = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A} \exp(-E_0/k_B T)$	1	18
coeficiente de transmissão	κ, γ	$\kappa = \frac{k_\infty h}{k_B T} \frac{q_A}{q^\ddagger} \exp(E_0/k_B T)$	1	18
função de partição molecular por unidade de volume	\tilde{q}	$\tilde{q} = q/V$	m ⁻³	18
constante de velocidade específica para reação unimolecular com E, J	$k_{\text{uni}}(E, J)$	$k_{\text{uni}}(E, J) = -\frac{d(\ln c_A(E, J))}{dt}$	s ⁻¹	19
constante de velocidade específica para reação bimolecular com energia de colisão E_t	$k_{\text{bi}}(E_t)$	$k_{\text{bi}}(E_t) = \sigma(E_t) \sqrt{2E_t/\mu}$	m ³ s ⁻¹	11

(Continuação das notas)

(18) As grandezas $\Delta^\ddagger H^\ominus$, $\Delta^\ddagger U^\ominus$, $\Delta^\ddagger S^\ominus$ e $\Delta^\ddagger G^\ominus$ são usadas na teoria do estado de transição de reações químicas. Tais grandezas são usadas corretamente apenas quando se referem a reações elementares. De uma forma mais geral, a relação entre a constante de velocidade k e essas grandezas é

$$k = \kappa (k_B T/h) \exp(-\Delta^\ddagger G^\ominus/RT)$$

onde k tem as dimensões de uma constante de velocidade de primeira ordem. As constantes de velocidade para reações de ordem n são obtidas multiplicando por $(c^\ominus)^{1-n}$. Para uma reação bimolecular de um gás ideal, deve-se multiplicar por $V^\ominus = (c^\ominus)^{-1} = (kT/p^\ominus)$. κ é o coeficiente de transmissão, e $\Delta^\ddagger G^\ominus = \Delta^\ddagger H^\ominus - T \Delta^\ddagger S^\ominus$. Às vezes, o símbolo que designa o estado padrão $^\ominus$ é omitido, e estas grandezas são frequentemente escritas como $\Delta^\ddagger H$, $\Delta^\ddagger U$, $\Delta^\ddagger S$ e $\Delta^\ddagger G$. Porém, a omissão da especificação do estado padrão gera ambiguidades nos valores das grandezas. Em geral, a escolha de p^\ominus e c^\ominus afeta os valores de $\Delta^\ddagger H^\ominus$, $\Delta^\ddagger S^\ominus$ e $\Delta^\ddagger G^\ominus$.

A formulação mecânico-estatística da teoria do estado de transição resulta na equação para k_∞ dada na tabela para a reação unimolecular no limite de altas pressões. Para uma reação bimolecular, tem-se (frequentemente supondo $\kappa = 1$)

$$k_{\text{bi}} = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{\tilde{q}^\ddagger}{\tilde{q}_A \tilde{q}_B} \exp(-E_0/k_B T)$$

onde q^\ddagger é a função de partição do estado de transição e $\tilde{q}^\ddagger, \tilde{q}_A, \tilde{q}_B$ são as funções de partição por unidade de volume para o estado de transição e para o par de reagentes A e B. E_0 é o limiar de energia para a reação, abaixo do qual se supõe que a reação não ocorre. Na teoria do estado de transição, esta energia é a diferença entre a energia do nível de ponto zero do estado de transição e a do nível de ponto zero dos reagentes.

(19) Na teoria de reações unimoleculares, é importante considerar as constantes de velocidade para um conjunto de moléculas de concentração $c_A(E, J, \dots)$ com energia E bem definida (e possivelmente outros números quânticos, como o de momento angular J , etc.). Expressões equivalentes às da teoria do estado de transição surgem no contexto da teoria de quase-equilíbrio, a teoria de Rice-

<i>Nome</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Definição</i>	<i>Unidade SI</i>	<i>Notas</i>
densidade de estados	$\rho(E, J, \dots)$	$\rho(E, J, \dots)$ $= dN(E, J, \dots)/dE$	J^{-1}	19
número (soma) de estados	$N(E), W(E)$	$N(E) = \int_0^E \rho(E') dE'$	1	19
densidade de estados do estado de transição	$\rho^\ddagger(E)$	$\rho^\ddagger(E) = dN^\ddagger(E)/dE$	J^{-1}	19
número de estados do estado de transição	$N^\ddagger(E), W^\ddagger(E)$	$N^\ddagger(E) = \int_{E_0}^E \rho^\ddagger(E') dE'$	1	19
número de trajetórias de reação adiabáticas abertas	$W(E)$	$W(E) = \sum_a H(E - V_a^{\max})$	1	19
constante de Michaelis	K_M	$v = \frac{V [S]}{K_M + [S]}$	mol m^{-3}	20
matriz (dos coeficientes) de velocidade	\mathbf{K}, K_{fi}	$-\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{K} \mathbf{c}$	s^{-1}	21

(19) (continuação) Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) do modelo estatístico de trajetórias adiabáticas (às vezes, referido pelo **acrônimo** SACM, de *statistical adiabatic channel model*). A constante de velocidade unimolecular é dada, então, pela expressão da teoria RRKM

$$k(E) = \frac{N^\ddagger(E)}{h\rho(E)}$$

onde $\rho(E)$ é a densidade de estados da molécula, $N(E)$ o número total de estados da molécula com energia menor que E ,

$$N(E) = \sum_i H(E - E_i) = \int_0^E \rho(E') dE'$$

e $N^\ddagger(E)$ o respectivo número de estados do estado de transição. No contexto do modelo estatístico de trajetórias adiabáticas, tem-se que

$$k(E, J) = \kappa \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)}$$

V_a^{\max} é o máximo do potencial na trajetória adiabática a , $H(x)$ a função de Heaviside (vide Secção 4.2, p. 111) e J o número quântico de momento angular [102]. Podem haver outras constantes de movimento para além de J que aqui se especifica.

(20) A constante de Michaelis surge no tratamento de mecanismos de catálise enzimática



onde E é a enzima, S o substrato, ES o complexo enzima-substrato e P o produto. V é denominada de velocidade limitante [100].

(21) No caso geral das cinéticas de primeira ordem, a equação de velocidade pode ser escrita em forma de equação matricial, usando o vetor concentração $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_n)^T$ e os coeficientes de velocidade de primeira ordem K_{fi} como elementos da matriz.

Nome	Símbolo	Definição	Unidade SI	Notas
rendimento quântico, rendimento fotoquímico	Φ, ϕ		1	22
constante de velocidade de fluorescência	k_f	$\frac{d[h\nu]_f}{dt} = k_f c^*$	s^{-1}	23, 24
tempo de vida natural	τ_0	$\tau_0 = 1/k_f$	s	23
largura de linha natural	Γ, Γ_f	$\Gamma = \hbar k_f$	J	23
largura de linha de pré-dissociação	Γ_p, Γ_{diss}	$\Gamma_p = \hbar k_p$	J	23

(22) O rendimento quântico ϕ é definido, em geral, pelo *número de eventos determinados* dividido pelo *número de fótons absorvidos* [60]. Para uma reação fotoquímica pode ser definido como

$$\phi = \left| \frac{d\xi/dt}{dn_\gamma/dt} \right|$$

que é a *velocidade de conversão* dividida pela *velocidade de absorção de fótons*.

(23) Para um decaimento exponencial por emissão espontânea (fluorescência), tem-se para o decaimento da concentração do estado excitado c^*

$$\frac{d[h\nu]}{dt} = -\frac{dc^*}{dt} = k_f c^*$$

A largura à meia altura do máximo (FWHM) Γ de uma linha de absorção lorentziana está relacionada com a constante de velocidade de fluorescência. Para uma pré-dissociação, Γ_p está relacionada com a constante de velocidade de pré-dissociação k_p . Porém, na prática, as larguras de linha podem ter outras contribuições.

(24) Às vezes, o einstein é usado como a unidade de *quantidade de substância de fótons*, onde um einstein corresponde a 1 mol de *fótons*, ou como a unidade de energia, onde um einstein corresponde à energia $Lh\nu$ de 1 mol de *fótons* de frequência ν .

2.12.1 Outros símbolos, termos e convenções usados em Cinética Química

Descrições adicionais podem ser encontradas em [100].

(i) Reações elementares

As reações que ocorrem numa única etapa, a nível molecular, são chamadas *reações elementares*. A convenção é defini-las como unidirecionais, indicadas com uma seta simples sempre da esquerda para a direita. O número de partículas de reagente que são relevantes no lado esquerdo da equação é chamado de *molecularidade* da reação elementar.

<i>Exemplos</i>	$A \rightarrow B + C$	reação unimolecular (também monomolecular)
	$A + B \rightarrow C + D$	reação bimolecular
	$A + B + C \rightarrow D + E$	reação trimolecular (também termolecular)

(ii) Mecanismos compostos

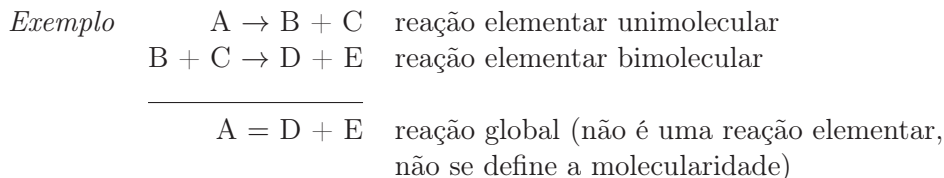
Quando uma reação envolve mais de uma reação elementar, diz-se que ocorre por um mecanismo composto. Comumente, são também usados os termos mecanismo complexo, mecanismo indireto e mecanismo por etapas. Tipos especiais de mecanismos incluem mecanismos de reações em cadeia, mecanismos de reações catalíticas, etc.

<i>Exemplos</i>	Um mecanismo simples é composto pelas reações direta e inversa
	$A \rightarrow B + C$
	$B + C \rightarrow A$
	Neste caso particular, é usual escrever estas reações como
	$A \rightleftharpoons B + C$

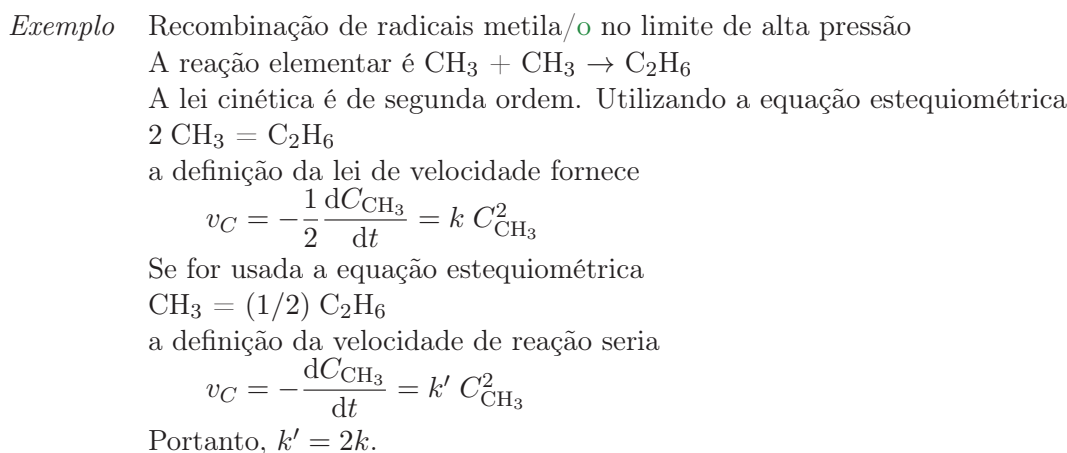
No entanto, em cinética é útil distinguir esta equação da usada para descrever uma reação global, que é escrita ou com duas semi-setas unidirecionais ou com um sinal de “igual”



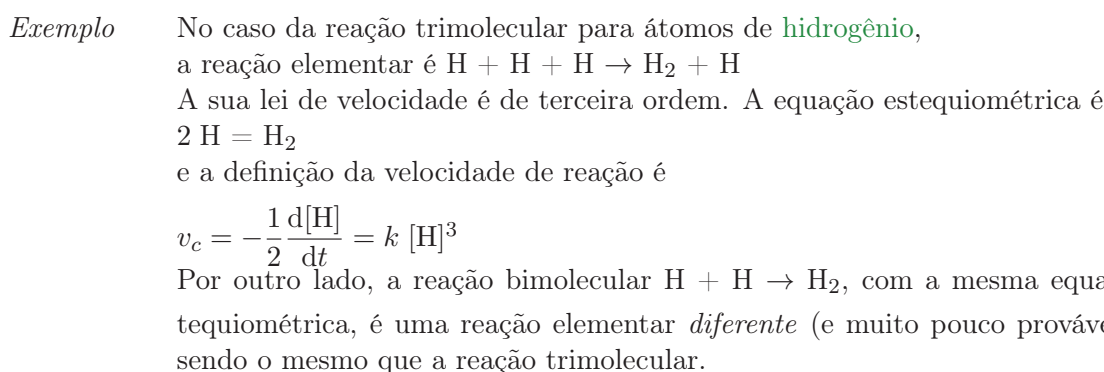
Quando se combina um mecanismo composto para obter uma reação global, não se deve usar a seta simples na equação resultante.



Além disso, é útil distinguir a equação estequiométrica, que define a velocidade de reação e a constante de velocidade, da equação que define a reação elementar e a lei de velocidade.



Da mesma forma que as entalpias de reação, as constantes de velocidade somente são definidas para uma dada equação estequiométrica. Para evitar ambiguidades, é recomendado especificar sempre explicitamente a equação estequiométrica e a equação diferencial para a velocidade de reação. Se não for feito nenhum outro esclarecimento, os coeficientes estequiométricos devem ser os mesmos da equação da reação (para reações elementares). Porém, nem sempre é possível usar a equação de reação como equação estequiométrica.



Outros exemplos incluem reações catalisadas, tais como $\text{X} + \text{A} \rightarrow \text{X} + \text{B}$, com equação estequiométrica $\text{A} = \text{B}$ e velocidade $v_c = -d[\text{A}]/dt = k[\text{A}][\text{X}]$ ($\neq d[\text{X}]/dt = 0$). Mais uma vez, a reação unimolecular $\text{A} \rightarrow \text{B}$ existe, mas é uma reação elementar *diferente*, embora com a mesma estequiometria.