



**UFRRJ**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA DISSOCIAÇÃO**  
**UNIMOLECULAR DE FURANO**

**VICTOR SILVA LOPES**

**2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
FÍSICO-QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA DISSOCIAÇÃO  
UNIMOLECULAR DE FURANO**

**VICTOR SILVA LOPES**

*Sob a orientação do Professor*  
**Glauco Favilla Bauerfeldt**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química

Seropédica, RJ

Agosto de 2017

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586a Silva Lopes, Victor, 1988-  
AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA DISSOCIAÇÃO  
UNIMOLECULAR DE FURANO / Victor Silva Lopes. - 2017.  
120 f.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.  
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural  
do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Química,  
2017.

1. Dissociação Unimolecular. 2. Furano. 3. Modelo  
cinético. I. Favilla Bauerfeldt, Glauco, 1974-  
orient. II Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
FÍSICO-QUÍMICA**

**VICTOR SILVA LOPES**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20/09/2017.

---

Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt, DEQUIM, ICE, UFRRJ  
(Orientador e presidente da banca)

---

Prof. Dr. Leonardo Baptista, FAT / UERJ

---

Prof. Dr. Antônio Marques da Silva Junior, DEQUIM, ICE, UFRRJ

## **AGRADECIMENTOS**

Glauco. Os agradecimentos devem começar e terminar com ele. Agradeço por, em 2013, o professor ter aberto as portas do seu laboratório para mim, sem perguntas, históricos ou preconceitos. Apenas confiança. Confiança essa que foi minha grande motivadora nos momentos de desespero. Nos dias em que o trabalho parecia impossível, a ideia de que alguém tão capaz ter acreditado que eu conseguiria, me impulsionava a trabalhar uma hora mais. A ler uma hora mais. A pensar uma hora mais. É claro, houve momentos de rebeldia, como deve ser comum a qualquer aluno em formação. Mas, até mesmo as reprimendas, me ajudaram a entender melhor quem sou e quem quero ser. Obrigado Glauco.

Obrigado aos meus pais, pela tranquilidade que me deram para realizar esse trabalho. Meu irmão, a quem a presença constante e discreta devo tanto. Obrigado Mariana, só Deus sabe o que eu seria sem você. Obrigado Clarissa, pelo tanto que aprendi, te observando e ouvindo. Houve dias em que sua amizade foi mais importante do que jamais poderei te fazer entender. Obrigado Neubi, meu amigo, que apesar de discordar, me carregou nas costas nos momentos críticos das disciplinas. Obrigado Tati, ver sua paixão e vontade me lembraram, mais de uma vez, do objetivo final dessa caminhada. Obrigado Gladson, sempre disposto a ajudar e ensinar, sereno e humildemente. Obrigado Lais, por organizar nossa vida e proporcionar um ambiente vibrante ao grupo. Obrigado Lipe, pela presença alegre e pelo exemplo de fibra moral. Obrigado Vini, pela companhia, pelas risadas e por suas opiniões. E por fim, obrigado Glauco, pela amizade, claro, mas principalmente pelo esforço e por não ter desistido, onde certamente, outros teriam.

## RESUMO

LOPES, Victor Silva. **Avaliação de Modelos Cinéticos para Dissociação Unimolecular de Furano**. 2017. 119p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

A busca por combustíveis renováveis como uma alternativa aos combustíveis fósseis direciona a pesquisa científica e tecnológica mundial cada vez mais em direção ao estudo dos biocombustíveis e outras fontes renováveis, assim, os furanos formam uma família com um potencial promissor. Todos os motivos de interesse para o estudo destas substâncias são justificáveis por trabalhos recentes propondo formas de produção em larga escala de furano e seus derivados substituídos como o metil-furano e 2,5-dimetilfurano a partir da biomassa. Neste trabalho são avaliados os modelos cinéticos da dissociação unimolecular especificamente do furano. Foram realizados cálculos de otimização de geometria para pontos estacionários e estados de transição foram encontrados através da identificação da frequência vibracional imaginária que caracterizaria os movimentos desejados para a ocorrência da reação. Também, caminhos de reação foram calculados utilizando o algoritmo IRC (intrinsic Reaction Coordinate). Todos esses cálculos foram realizados com o auxílio da teoria do funcional de densidades (*Density Functional Theory* – DFT) com o funcional M06-2X e os conjuntos de bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Em sequência, coeficientes de velocidade foram calculadas pelo método variacional. Para a obtenção de coeficientes de velocidade em conjuntos de bases maiores, a aug-cc-pVTZ e a aug-cc-pVQZ, foi realizada uma interpolação dos dados de caminho de reação previamente obtidos. Uma vez em posse dos dados cinéticos para as dissociações e suas respectivas reações inversas, trabalhos experimentais foram simulados com o auxílio do programa kintecus<sup>®</sup> sob diferentes valores de temperatura, pressão e concentração. Em suma, foram propostos cinco diferentes caminhos de reação, cada um desses apresentando uma barreira inicial diferente caracterizada por um ponto de sela específico para cada caso. Esses mecanismos foram iniciados por diversas migrações de H, levando a diferentes produtos. Os valores de energia obtidos em nível M06-2X se encontram em acordo com resultados CASPT2 e G2(MP2) reportados previamente na literatura. Por fim, os caminhos de reação foram descritos com proposta de novos pontos estacionários localizados nos caminhos de reação que compõem o mecanismo de decomposição unimolecular do furano, justificando os produtos (e suas proporções) observados experimentalmente.

**Palavras chave:** dissociação unimolecular, furano, DFT

## ABSTRACT

The search for renewable fuels as an alternative to fossil fuels directs global scientific and technological research increasingly toward the study of biofuels and other renewable sources, thus, furans compose a family with promising potential. All the reasons for the interest for the study of these substances are justified by recent works proposing large-scale processes for furan production and its substituted derivatives such as methyl furan and 2,5-dimethylfuran from biomass. In this work the kinetic models of unimolecular dissociation, specifically furan, are evaluated. Geometry optimization calculations were made for stationary points and transition states were found by identifying the imaginary vibrational frequency that characterize the desired movements for the occurrence of the reaction. Also, reaction paths were calculated using the intrinsic Reaction Coordinate (IRC) algorithm. All these calculations were performed with the aid of the Density Functional Theory (DFT) with the M06-2X functional and the aug-cc-pVDZ basis set. In sequence, rate coefficients were calculated by the variational method. In order to obtain rate coefficients in larger sets of basis, aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ, an interpolation of the previously obtained reaction path data was performed. Once kinetic data were obtained for the dissociations and their respective reversible reactions, experimental works were simulated using the kintecus® software under different temperature, pressure and concentration values. In short, five different reaction paths were proposed, each of them presenting a different initial barrier characterized by a specific saddle point for each case. These mechanisms were initiated by several migrations of H, leading to different products. The energy values obtained at the M06-2X level are in accordance with CASPT2 and G2 (MP2) results previously reported in the literature. Lastly, the reaction paths were described with the proposal of new stationary points located in the reaction paths that compose the unimolecular decomposition mechanism of furan, justifying the products (and their proportions) experimentally observed.

Keywords: unimolecular dissociation, furan, DFT

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de um VLPP. a. alimentação do gás contendo produtos e reagentes. b. Sessão capilar. c. Célula aquecida. d. forno elétrico. e. detector do espectrômetro de massas. f. saída. ....	17
Figura 2: Representação do funcionamento de um tubo de choque. (Machado, 2015) .	18
Figura 3: Mecanismos propostos para a dissociação unimolecular do Isoxazol (Adaptado de Liu e colaboradores, 1997). ....	19
Figura 4: Mecanismos propostos para a dissociação unimolecular do furano (Adaptado de Liu e colaboradores, 1997). ....	20
Figura 5: Mecanismos propostos para a dissociação unimolecular do furano (Sendt e colaboradores, 1999). ....	21
Figura 6: Curvas para os coeficientes de velocidade para a dissociação do furano. (Lifshitz e colaboradores, 1986). ....	23
Figura 7: Comparação entre as curvas de Arrhenius encontradas por Sendt (P) e: Grela, 1984 (G), Bruinsma, 1987 (B), Lifshitz, 1986 (L) e Organ (O). Sendt, K.; Bacskay, G.; Mackie, J. Pyrolysis of Furan: Ab Initio Quantum Chemical and Kinetic Modeling Studies. J. Phys. Chem. A, v. 104, n. 9, p. 1861-1875, 2000 .....	24
Figura 8: Gargalo de reação, analogia à posição ideal para o estado de transição em uma coordenada de reação. ....	29
Figura 9: Esquema de interpolação. Em azul, dados da base calculada, em vermelho, dados na nova base. ....	31
Figura 10: Resumo dos caminhos de dissociação propostos para o furano. ....	32
Figura 11: Pontos de sela para a dissociação do furano. ....	33
Figura 12: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 1. ....	34
Figura 13: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 2. ....	34
Figura 14: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 3. ....	34
Figura 15: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 4. ....	34
Figura 16: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 5. ....	34
Figura 17: Superfícies de energia potencial para as reações de dissociação unimolecular propostas para o furano. ....	36
Figura 18: Comparação de valores de energia das reações 1 e 2 deste trabalho com a literatura (Sendt, 1999) .....	38
Figura 19: Energia e energia com correção de ponto zero para a primeira etapa da reação 1 ao longo da coordenada de reação. ....	39
Figura 20: Valores de entalpia para a etapa 1, reação 1, ao longo da coordenada de reação. ....	40



Figura 21: Valores de entropia para a etapa 1, reação 1, ao longo da coordenada de reação. .....	41
Figura 22: Energia e energia com correção de ponto zero para a segunda etapa da reação 1 ao longo da coordenada de reação.....	42
Figura 23: Valores de entalpia para a etapa 2, reação 1, ao longo da coordenada de reação. .....	42
Figura 24: Valores de entropia para a etapa 2, reação 1, ao longo da coordenada de reação. .....	43
Figura 25: Reação 2, etapa 1, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs. ....	44
Figura 26: Reação 2, etapa 2, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs. ....	45
Figura 27: Reação 3, etapa 1, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs. ....	46
Figura 28: Reação 4, etapa 1, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs. ....	47
Figura 29: Reação 4, etapa 2, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs. ....	49
Figura 30: Reação 5, etapa 1, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs. ....	50
Figura 31: Reação , etapa 2, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs. ....	51
Figura 32: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade para a etapa determinante da velocidade da reação (azul) e a segunda etapa mais lenta (laranja). Valores de temperatura em K.....	54
Figura 33: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as etapas determinantes das reações 1,2, 3, 4 e 5. Temperaturas em K.....	55
Figura 34: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as reações inversas, determinantes das reações 1,2,3, 4 e 5. Temperaturas em K. ....	55
Figura 35: Porcentual da participação das etapas no mecanismo para o consumo de furano e formação dos principais produtos.....	58
Figura 36: Consumo de furano em diferentes temperaturas.....	60
Figura 37: Concentração de Carbeno 11 e 21 por tempo .....	62
Figura 39: Concentração de 3-butin-1-al e formil ciclopropeno por tempo.....	63
Figura 40: Concentração de propino e CO por tempo.....	64
Figura 41: Concentração de Ceteno e Etino por tempo.....	65
Figura 42: Concentração de ciclopropeno por tempo.....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas da gasolina, etanol e butanol. Adaptado de Christensen (2011).....	13
Tabela 2: Valores de energia, em kcal mol <sup>-1</sup> , para as diferentes espécies encontradas nas diferentes reações de dissociação do furano, nível M06-2X, conjunto de bases aug-cc-pVDZ. ....	37
Tabela 3, continuação: Valores de energia, em kcal mol <sup>-1</sup> , para as diferentes espécies encontradas nas diferentes reações de dissociação do furano, nível M06-2X, conjunto de bases aug-cc-pVDZ. ....	37
Tabela 3: Valores de coeficiente de velocidade para as reações inversas da dissociação unimolecular do furano em 500 a 2000 K, base aug-cc-pVDZ.....	56
Tabela 4: Coeficientes de velocidade para as etapas da reação 1 nas diferentes bases. .	58
Tabela 5: Coeficientes de velocidade para as etapas das reações 2 e 3 nas diferentes bases. ....	59
Tabela 6: Coeficientes de velocidade para as etapas das reações 4 e 5 nas diferentes bases. ....	59
Tabela 7: Coeficientes de velocidade aparente (s <sup>-1</sup> ) para os diferentes modelos propostos.	61
Tabela 8: Comparação entre E <sub>a</sub> e A, calculados e valores da literatura.....	62

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	12
1.1	Motivação: Por que os furanos? .....	12
1.2	Furano e seus derivados substituídos como Combustíveis .....	12
1.3	Objetivos .....	15
2	Revisão Bibliográfica .....	16
2.1	Reatores Tubulares e Tubos de Choque.....	16
2.2	Iniciação do Mecanismo de Dissociação Unimolecular e os principais produtos.....	18
2.3	Determinação dos valores de coeficiente de Velocidade .....	22
3	Materiais e Métodos .....	25
3.1	Teoria do Funcional de Densidade (DFT) .....	26
3.2	Teoria do Estado de Transição (TST) .....	27
3.3	Propriedades Termodinâmicas .....	29
3.4	Cálculo de coeficientes de velocidade .....	30
3.5	Análise cinética do mecanismo .....	31
4	Resultados e discussões.....	32
4.1	Superfície de energia potencial.....	32
4.2	Análise termodinâmica .....	39
4.3	Coeficientes de velocidade .....	51
4.4	Energia de Ativação e Fator Pré-Exponencial da reação global.....	60
5	Conclusões .....	66
6	Referências .....	68
7	ANEXOS.....	71
7.1	Anexo 1 – Estruturas .....	71
7.2	Anexo 2 – Energia relativa para os conjuntos de bases.....	91
7.3	Anexo 3 – Propriedades termodinâmicas .....	92
7.4	Anexo 3 – Energia eletrônica ao longo da coordenada de reação (base aug-cc-pVDZ) .....	119

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO: POR QUE OS FURANOS?

As aplicações e usos de compostos heterocíclicos como o furano são vastas e existe, em diferentes áreas do conhecimento, interesse por estas moléculas. O furano em si tem aplicações que vão dos estudos de produtos naturais até a síntese orgânica e condutores poliméricos (Jones, 1991). Segundo Dampc (2008), “O anel de furano pode ser considerado a unidade formadora de compostos como a vitamina B12, Biotina e polímeros”. Muitas reações de combustão de carvões e biomassa geram como produtos compostos heterocíclicos como o furano, e este composto, assim como seus derivados substituídos, já foram detectados em quantidades significativas em estudos sobre a composição de poluentes atmosféricos (Pellizari, 1976).

A papel do furano na química atmosférica merece ser estudado, uma vez que, devido a molécula apresentar duas duplas ligações e um átomo de oxigênio, é esperado que, na troposfera, sofra adição de radicais hidroxila, agente oxidante de grande importância, sofrendo subsequente dissociação unimolecular (Lee, 1982). Este mecanismo deve ser estudado para entender a formação de poluentes atmosféricos derivados do furano.

No entanto, devido à atenção dada pela comunidade científica, a motivação mais relevante para a avaliação realizada neste trabalho é o potencial que esta molécula apresenta para se tornar um combustível no futuro. Um modelo geral de reações em cadeia é dividido em três grandes etapas: iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação é onde são formados radicais instáveis e bastante reativos. A formação destes radicais ocorre via dissociações unimoleculares, portanto a avaliação proposta neste trabalho é também essencial para o entendimento de como um mecanismo de combustão pode ser iniciado.

## 1.2 FURANO E SEUS DERIVADOS SUBSTITUÍDOS COMO COMBUSTÍVEIS

A crise do petróleo de 1973 gerou no Brasil uma tendência a qual os legados podem ser vistos até os dias atuais. Em 1975 o governo brasileiro lançou o programa Proálcool, uma iniciativa nacional de substituição em massa do combustível veicular da gasolina para o álcool, diminuindo consideravelmente a quantidade de automóveis movidos à gasolina no país como consequência do estímulo à produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, favorecida pela baixa dos preços do açúcar. Até hoje, o etanol é o biocombustível mais utilizado no

Brasil (Machado, 2015). Contudo, apesar da sua utilização em larga escala, o etanol apresenta algumas desvantagens que ainda o fazem perder para o consumo da gasolina, uma delas estando diretamente atrelada à sua matéria-prima. Devido a cana ser também o insumo da produção do próprio açúcar, existe competição na produção entre esse e o etanol. A produção de desse, portanto, sofre influência da economia, fazendo com que produtores direcionem a matéria-prima para a produção do bem com o maior valor de mercado em determina época. Tal fato não é observado para a produção dos furanos. Ainda, uma das vantagens desses sob outros combustíveis oxigenados, especificamente, encontra-se justamente em estudos sobre sua produção em larga escala. Trabalhos mostram que furano pode ser produzido a partir de biomassa lignocelulósica (Cherubini, 2011) e também 2,5-dimetilfurano; seus derivados substituídos podem ser produzidos através de carboidratos derivados de biomassa, por um processo que passa pela desidratação seletiva de frutose seguida por processo catalítico (Roma'n-Leshkov, 2007). Mascari (2008) demonstrou ainda que é possível realizar a conversão de celulose para 2,5-dimetilfurano e 2-metilfurano.

Com tantas formas de se produzir estas moléculas, resta ainda investigar suas vantagens para a combustão e seu desempenho em motores. Uma forma de utilização destes compostos na queima de combustíveis é através de adição na gasolina. Segundo Christensen (2011), uma boa mistura deve apresentar alta densidade energética, baixa afinidade com a água e baixa pressão de vapor. A tabela 1 mostra algumas características de moléculas com potencial para boas misturas.

**Tabela 1: Propriedades físicas e químicas da gasolina, etanol e butanol. Adaptado de Christensen (2011).**

Combustível	Gasolina	Etanol	2-metilfurano	2,5-dimetilfurano
Densidade energética (MJ/L)	30-33	21,4	27,6	30,1
Solubilidade em água a 20°C wt%	Desprezível	Miscível	0,3	0,26
Entalpia de vaporização (kJ/kg) a 25°C	~351,0	919,6	389,0	389,1
Viscosidade cinemática a 20°C (mm <sup>2</sup> /s)	0,37-0,44	1,5	-	0,57
Octanagem (RON)	88-98	109	103	119
Octanagem (MOM)	80-88	90	86	-

Pode-se observar que o 2-metilfurano e o DMF apresentam propriedades comparáveis tanto ao etanol quanto à gasolina. As densidades energéticas de ambos os compostos superam

a do etanol, sendo a do 2-metilfurano 6,2 MJ/L e a do 2,5-dimetilfurano 8,7 MJ/L maiores que a do etanol. Ainda que não totalmente insolúveis em água, ambos são consideravelmente menos miscíveis que o etanol e os valores de octanagem RON são também comparáveis, ainda que menores que os valores para o etanol, esses são maiores que os valores da própria gasolina. Pode-se concluir que de fato o 2-metilfurano e o DMF possam ser bons candidatos tanto para aditivos da gasolina quanto para combustíveis em si. Alguns resultados encontrados por Christensen mostram isto: foi concluído que o 2-metilfurano e DMF são mais efetivos que o etanol em aumentar a octanagem da mistura com gasolina assim como a mistura com DMF apresenta viscosidade menor, entre outras conclusões.

### 1.3 OBJETIVOS

Este trabalho se propõe a avaliar o modelo de dissociação unimolecular do furano através de:

- Análise minuciosa das espécies intermediárias e produtos que compõem os caminhos de reação já estabelecidos em literatura, assim como novos caminhos propostos.
- Avaliação da cinética das reações em altas temperaturas, em um intervalo de 500 até 2000 K.
- Simular experimentos realizados na literatura sob diferentes condições a fim de justificar teoricamente proporções de produtos encontrados e valores de Energia de ativação, assim como parâmetros de Arrhenius.
- Avaliar a viabilidade de um mecanismo simplificado para a descrição da dissociação unimolecular e pirólise.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas informações referentes ao atual estado do estudo das reações de dissociação unimoleculares para o furano e seus derivados substituídos, passando por trabalhos experimentais, e conseqüentemente explicando o funcionamento dos equipamentos envolvidos nos experimentos, assim como trabalhos teóricos,

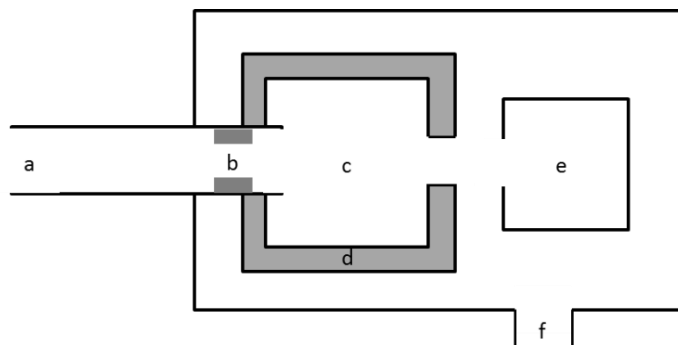
### 2.1 REATORES TUBULARES E TUBOS DE CHOQUE

Ao longo das décadas, uma enorme gama de trabalhos experimentais foi realizada para o estudo das reações de dissociação unimolecular da molécula de furano. Com trabalhos mais antigos datando de até quarenta anos atrás, os métodos para identificação e quantificação de produtos encontravam-se ainda em seus estados iniciais de desenvolvimento. Porém, até os dias atuais dois aparatos experimentais ainda são largamente utilizados para o estudo de reações unimoleculares em fase gasosa: reatores tubulares e tubos de choque.

Entre os modelos de reatores mais comumente utilizados, reatores tubulares, conhecidos como PFR (*Plug Flow Reactor*), são os mais indicados para reações em fase gasosa. Tais reatores consistem em um tubo, desenvolvido para reações em regime estacionário. Os reagentes fluem pelo reator e vão sendo consumidos à medida que percorrem o comprimento do tubo, de forma que a conversão dos reagentes está diretamente ligada ao comprimento especificado para o reator. O desenvolvimento de uma reação para a modelagem de um reator tubular é feita a partir da consideração de que o volume do reator é composto por uma série de pequenos volumes, cada qual com a sua própria concentração de reagentes e taxa de reação, e não mais o gradiente destas variáveis que seria observado no volume do reator completo. Mais especificamente para o estudo das reações de dissociação em fase gasosa, os reatores tubulares devem operar sob determinadas condições de temperatura e pressão. De modo à evitar subseqüentes reações secundárias tendo como reagentes os produtos da dissociação, opera-se estes reatores sob baixíssimas pressões, diminuindo as colisões entre os radicais formados após as dissociações. Reações de dissociação unimolecular ocorrem em altas temperaturas, de modo que para que as reações ocorram nos reatores tubulares, é normalmente utilizada uma célula aquecida. Quando o gás com os reagentes entra em contato com esta célula, a alta temperatura inicia as reações. A identificação dos produtos é realizada de diferentes maneiras, sendo uma das práticas mais comuns o acoplamento de um

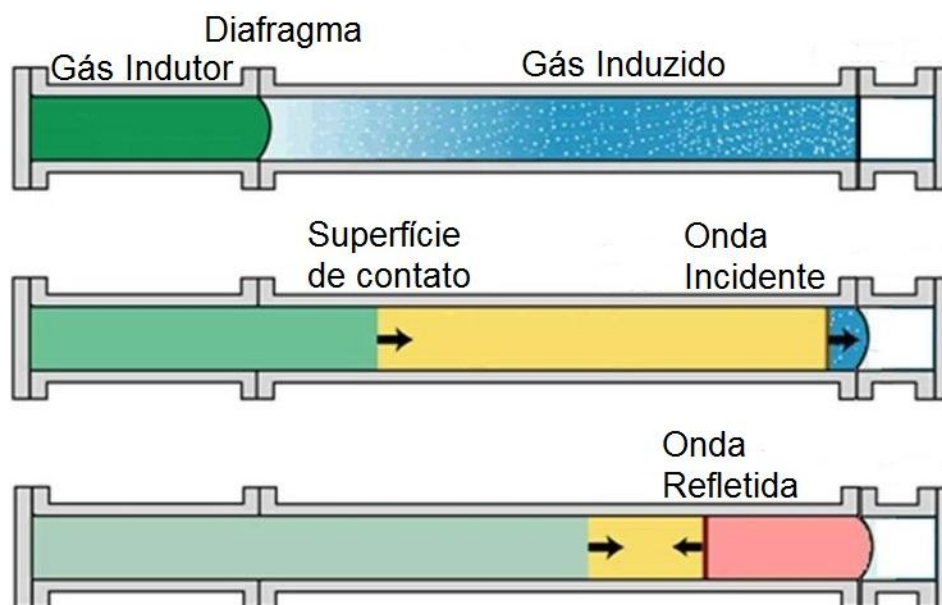


espectrômetro de massas ao reator. Este aparato experimental, sob estas condições foi batizado por Golden e colaboradores (1973) como VLPP – (*Very Low-Pressure Pyrolysis*). O aparato completo para reação e identificação de produtos é representado na figura 1.



**Figura 1: Representação de um VLPP. a. alimentação do gás contendo produtos e reagentes. b. Sessão capilar. c. Célula aquecida. d. forno elétrico. e. detector do espectrômetro de massas. f. saída.**

O tubo de choque é um aparato experimental versátil e muito utilizado no estudo de reações de dissociação unimolecular, reações de pirólise e reações de combustão. De forma bem simples, um tubo de choque consiste em um tubo fechado, dividido em duas câmaras por uma membrana, diafragma ou até mesmo uma válvula (que tem a vantagem de poder ser utilizada em vários testes). Estas duas câmaras estão sob diferentes pressões. O gás a ser estudo e colocado na câmara sob baixa pressão, já o gás presente na câmara sob alta pressão é o gás indutor, geralmente hélio por ser um gás inerte (Hanson, 2014). O diafragma é então rompido e é criada uma onda de choque devido a diferença de pressão entre as duas câmaras. A onda de choque é propagada a velocidades supersônicas, o que aquece e comprime o gás induzido em aproximadamente 1  $\mu$ s. Devido a diferença de densidade entre os gases nas duas câmaras, junto com a propagação da onda de choque é criada uma superfície de contato entre os dois gases que não se misturam. “Após a onda incidente atingir o final do tubo de choque, a mesma é refletida em direção à superfície de contato, aumentando ainda mais a pressão e a temperatura da região entre a onda refletida e o final do tubo” (Machado, 2015). A **figura 2** ilustra um tubo de choque e a propagação da onda de choque.



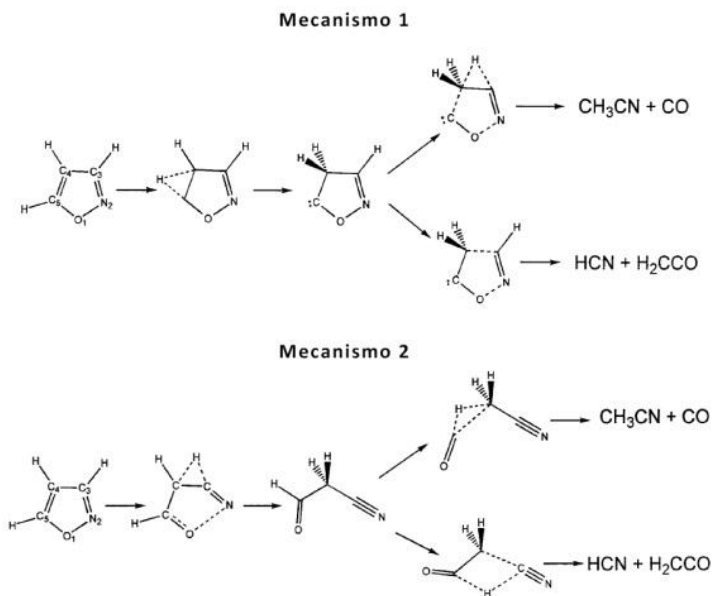
**Figura 2: Representação do funcionamento de um tubo de choque. (Machado, 2015)**

Como já mencionado, os tubos de choque são equipamentos muito versáteis. Estes podem realizar experimentos em um amplo intervalo de temperaturas indo de 600 a 3000 K. É claro que condições mais extremas de pressão necessitam de tubos com paredes mais espessas e materiais com constituição diferenciada, porém as pressões utilizadas nestes experimentos podem chegar a até 1000 atm (Tranter, 2001). Tubos com diâmetros inferiores à 5 cm sofrem grande influência da camada limite, uma vez que esta acaba tendo um tamanho que é muito semelhante ao diâmetro do tubo. Tubos de choque convencionais costumam ter diâmetros próximos dos 15 cm. No que diz respeito ao comprimento do tubo, em ambas as câmaras, o comprimento pode ser variado de forma a alterar o tempo de um experimento. Um tubo convencional apresenta valor de  $L/D$  entre 70 a 100 na câmara de baixa pressão e 20 a 50 para a câmara de alta pressão. Tubos de choque com este dimensionamento apresentam um tempo de corrida entre 1 ms e 3 ms, porém a depender do gás indutor escolhido, estes tempos podem chegar até 10 ms. (Davidson; Hanson, 2014).

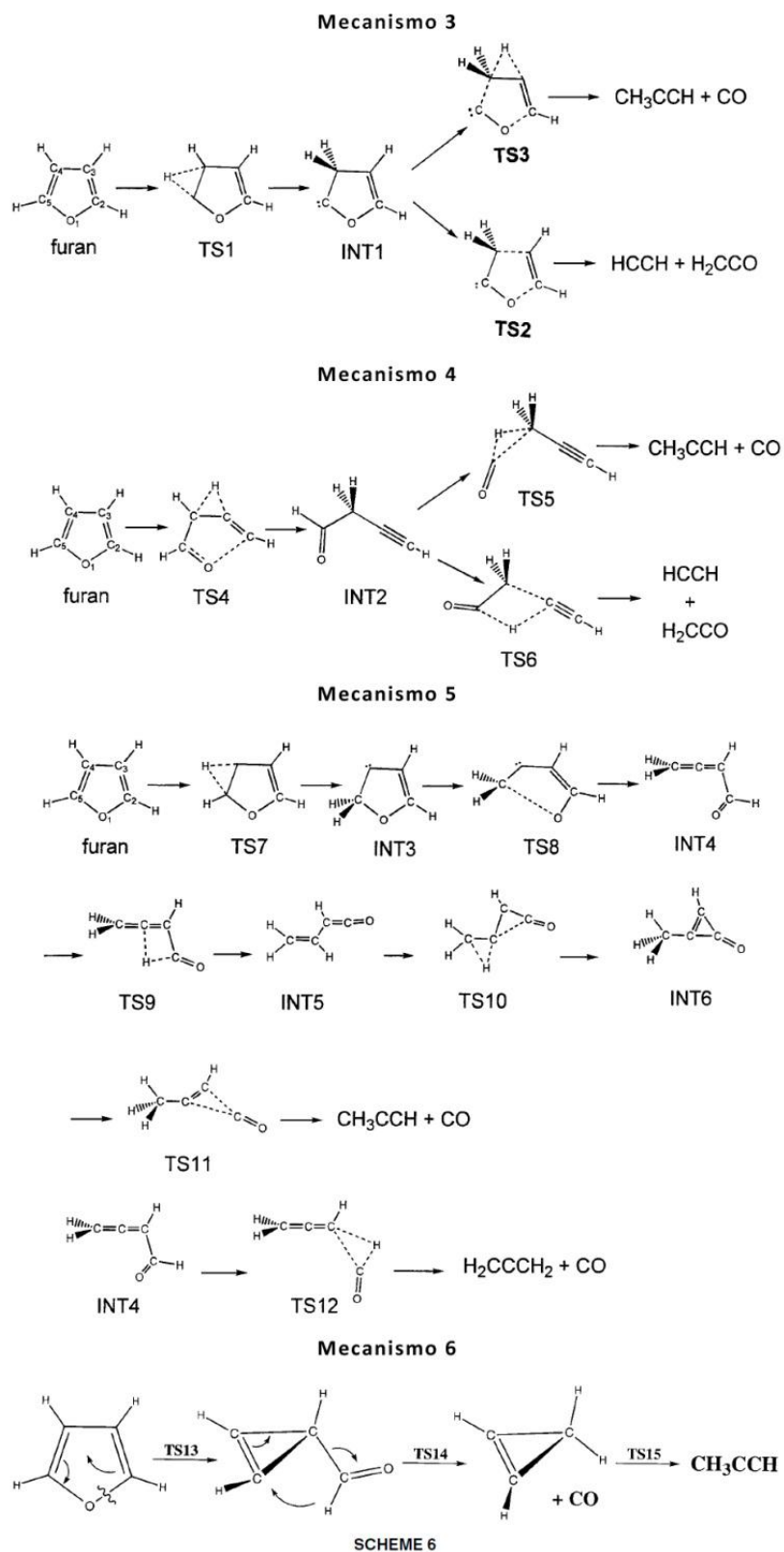
## **2.2 INICIAÇÃO DO MECANISMO DE DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR E OS PRINCIPAIS PRODUTOS**

Desde a década de 80 mecanismos de dissociação unimolecular do furano vêm sendo investigados. Não existia na época um interesse em elucidar de forma detalhada cada etapa do mecanismo da reação, assim, através de uma análise dos produtos formados, reações (e não mecanismos) eram propostas. Grela e colaboradores (1984) após analisar as espécies de

produtos em um experimento realizado em um reator tubular, concluíram que apenas um caminho de reação era possível para a decomposição de furano. Estudos posteriores, (Lifshitz e colaboradores, 1986) após identificarem novos produtos, começaram a teorizar mais caminhos para estas reações. O mecanismo aceito na época seria iniciado através da quebra de uma ligação C-O. Porém apenas em 1997, o trabalho teórico de Liu e colaboradores (1997) apresentou uma proposta completa para os mecanismos da reação de dissociação.

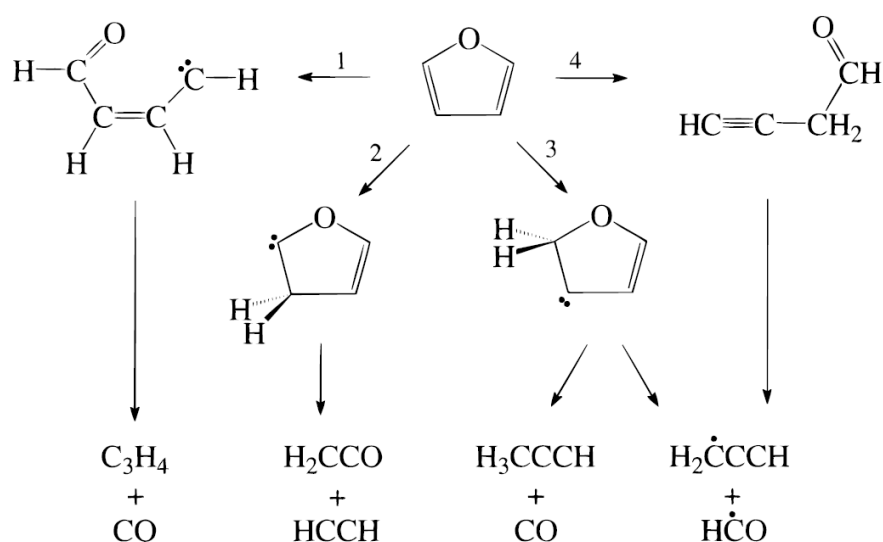


**Figura 3: Mecanismos propostos para a dissociação unimolecular do Isoxazol (Adaptado de Liu e colaboradores, 1997).**



**Figura 4: Mecanismos propostos para a dissociação unimolecular do furano (Adaptado de Liu e colaboradores, 1997).**

A partir de um estudo prévio com o Isoxazol (figuras 3 e 4), Liu propôs caminhos similares para o furano e outras opções baseado na ideia de que o mecanismo deveria ser iniciado por uma migração de átomo de H ocorrendo antes ou em conjunto com a quebra da ligação C-O. Para o cálculo de geometrias, Liu e colaboradores utilizaram a Teoria do Funcional de Densidade com o funcional B3LYP, já os valores de energia foram calculados com o método QCISD(T). Liu mostrou em seu trabalho diversos valores de energia para os caminhos de reação, porém não foram apresentados dados cinéticos para comparação com os trabalhos teóricos realizados previamente. Em 1999, porém, Sendt e colaboradores apresentaram um trabalho onde realizaram um estudo detalhado apresentando tanto valores de energia quanto de coeficientes de velocidade para quatro diferentes mecanismos.



**Figura 5: Mecanismos propostos para a dissociação unimolecular do furano (Sendt e colaboradores, 1999).**

A barreira para a reação 2 (figura 5) encontrada foi de  $66,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , já a barreira para a reação 3,  $68,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A reação 1, aquela onde o mecanismo seria iniciado pela fissão direta da ligação C-O mostrou uma barreira de mais de  $102,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O trabalho de Sendt (1999) foi o primeiro a demonstrar e justificar como o mecanismo de dissociação de fato ocorria e era iniciado. Os valores de coeficiente de velocidade calculados em seu trabalho serão apresentados e discutidos à frente.

Os primeiros estudos a tratar estas reações foram trabalhos experimentais, sob condições restritas e realizados totalmente “às escuras” devido a falta de outros dados experimentais ou trabalhos teóricos, porém mesmo a mais de trinta anos atrás, estudos já apontavam que os

produtos majoritários das reações de dissociação do furano seriam o monóxido de carbono (CO) e o C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. Anos mais tarde, Grela (1984) identificou seus produtos via espectrometria de massas e a precisão do método não conseguia diferenciar no espectro todos os isômeros possíveis para C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. Portanto, não era possível determinar se este se tratava do propino, ciclopropeno ou aleno. Lifshitz e colaboradores (1999) em seu experimento, com um tubo de choque, foi capaz de definir que os principais produtos da dissociação do furano são CO e propino, quase nas mesmas proporções. Outro produto observado por Lifshitz, e pela primeira vez observado nestas reações, foi o acetileno. A principal questão referente a este produto era se esse seria formado pela dissociação direta do furano ou por uma reação secundária sofrida pelo propino. Através do valor do coeficiente de velocidade encontrada para as opções, foi determinado que o acetileno seria produto da dissociação direta do furano, sendo um produto primário.

### 2.3 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE COEFICIENTE DE VELOCIDADE

Uma das maneiras de relacionar trabalhos teóricos e experimentais é através de dados cinéticos. Grela e colaboradores (1984) calcularam seus coeficientes de velocidade através da fração de reagente decomposta “f”, para cada temperatura no intervalo de 1050 até 1270 K, através da expressão:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_e \cdot f}{(1-f)} \quad (15)$$

sendo  $k_e$  a taxa de escape do reator tubular. É importante destacar que os valores de coeficiente de velocidade encontrados por Grela (1984) seriam valores para baixas pressões, porém através de aproximações estes valores foram extrapolados para uma situação de alta pressão e as expressões de Arrhenius sugeridas para a dissociação unimolecular do furano, 2-metilfurano (MF) e 2,5-dimetilfurano (DMF) foram (energia de ativação em kcal mol<sup>-1</sup>):

$$k_F = 10^{15,6} \cdot \exp\left(\frac{-73,5}{RT}\right) s^{-1}$$

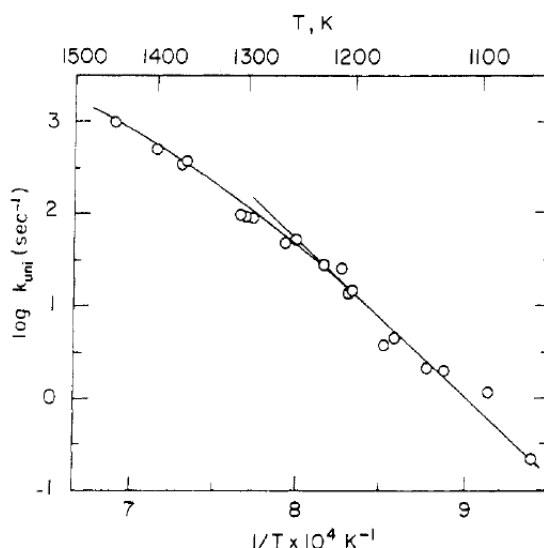
$$k_{\text{MF}} = 10^{15,3} \cdot \exp\left(\frac{-74,2}{RT}\right) s^{-1}$$

$$k_{\text{DMF}} = 10^{15,6} \cdot \exp\left(\frac{-74,1}{RT}\right) s^{-1}$$

Lifshitz e colaboradores realizaram seu experimento em um tubo de choque, e como consequência ao uso deste aparato, em condições de alta pressão e no intervalo de temperatura de 1050 a 1460 K. Os coeficientes de velocidade para a reação de formação dos principais produtos, CO e C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, foram calculadas através da equação:

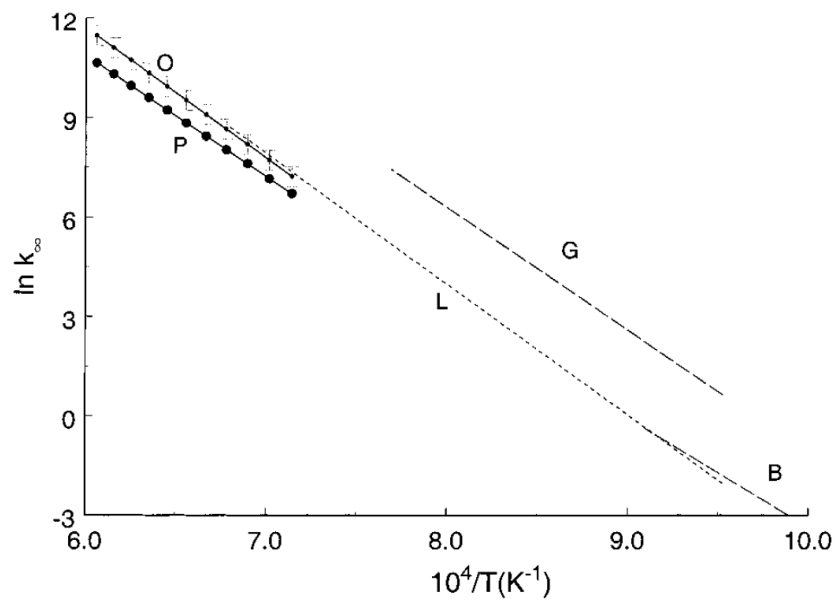
$$k_1 = \left( \frac{[C_3H_4]_t}{[Furano]_0} \right) / t \quad (16)$$

Em baixas temperaturas essa relação fornece bons resultados para o coeficiente de velocidade da formação de CO e C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, sendo a expressão para tal o valor  $10^{15,25 \pm 0,5} \cdot \exp\{-(77,5 \pm 2,5)/RT\} s^{-1}$ , com energia de ativação em kcal mol<sup>-1</sup> estando essa expressão em acordo com a sugerida pelos autores.



**Figura 6: Curvas para os coeficientes de velocidade para a dissociação do furano. (Lifshitz e colaboradores, 1986).**

Anos depois, Sendt e colaboradores (1999) em seu trabalho teórico trazem valores de coeficientes que estariam em bom acordo com estes valores apresentados até agora. No intervalo de 1100 a 1700 K Sendt apresentou a equação de Arrhenius  $10^{15,3 \pm 0,3} \cdot \exp[-77,9 \pm 1,91/(RT)] s^{-1}$ , com energia de ativação em kcal mol<sup>-1</sup>. A figura 7 apresenta uma comparação entre as curvas de Arrhenius do trabalho de Sendt e outros trabalhos prévios.



**Figura 7: Comparação entre as curvas de Arrhenius encontradas por Sendt (P) e: Grela, 1984 (G), Bruinsma, 1987 (B), Lifshitz, 1986 (L) e Organ (O). Sendt, K.; Bacskay, G.; Mackie, J. Pyrolysis of Furan: Ab Initio Quantum Chemical and Kinetic Modeling Studies. J. Phys. Chem. A, v. 104, n. 9, p. 1861-1875, 2000**



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados aqui os métodos computacionais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Os cálculos teóricos foram realizados em nível DFT com o funcional M06-2X (Zhao & Truhlar, 2006), com o conjunto de bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ (DUNNING Jr., 1989; WOON & DUNNING, 1993). Esse funcional é recomendado (Zhao, 2006) para, entre outras aplicações, cálculos cinéticos, tendo apresentado bom desempenho em cálculos envolvendo hidrocarbonetos. Os cálculos teóricos compreendem as otimizações de geometria de reagentes, produtos e pontos de sela tanto para as reações do furano. Esses, foram realizados com o auxílio do programa Gaussian 09. As geometrias de todas as espécies envolvidas, incluindo reagentes, produtos e possíveis espécies intermediárias, foram otimizadas e frequências vibracionais foram calculadas para confirmar a característica de mínimo de cada geometria obtida por otimização. A caracterização de um ponto de sela também passa pelo cálculo de frequências vibracionais. As diferenças esperadas dentro do conjunto de frequências vibracionais de mínimos locais (ou globais) e pontos de sela é que para os mínimos, um conjunto de frequências reais é esperado, enquanto que para o ponto de sela, uma frequência imaginária, com movimento compatível com o movimento esperado para a coordenada de reação, deve ser encontrada entre todas as demais frequências vibracionais reais (CRAMER, 2004). Sendo determinada a superfície de energia potencial é possível solucionar a equação de Schroedinger para o movimento nuclear:

$$\left[ -\sum_i^N \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + V(q) \right] \Xi(q) = E\Xi(q) \quad (17)$$

Onde N é o número de átomos, m é a massa atômica, V é a energia potencial da superfície em função das 3N coordenadas nucleares q e  $\Xi$  é a função de onda nuclear. Através da aproximação clássica do oscilador harmônico, a equação 17 pode ser escrita como

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} k(r - r_{eq})^2 \right] \Xi(r) = E\Xi(r) \quad (18)$$

Sendo  $\mu$  a massa reduzida, r a distância de ligação e k a constante de força. A equação 18 apenas é válida para moléculas diatômicas. Para o caso poliatômico deve ser feita uma expansão de Taylor multidimensional, obtendo assim a expressão:

$$\left[ -\sum_i^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} (x - x_{eq})^\dagger H(x - x_{eq}) \right] \Xi(x) = E\Xi(x) \quad (19)$$

A expressão 19 pode ser utilizada para encontrar a energia de pontos que não necessariamente sejam pontos de mínimo na superfície de energia potencial. Nestes casos, poderá haver pelo menos uma constante de força para o modo normal que será negativa. No caso de pontos de sela, o modo normal correspondente à (única) constante de força negativa, será também correspondente ao movimento responsável pela reação (causando uma diminuição na energia), e, uma vez que as frequências são calculadas através da raiz quadrada das constantes de força, o valor negativo retorna uma frequência imaginária (CRAMER, 2004). Uma vez localizada a geometria do ponto de sela, cálculos de caminhos de reação são executados, buscando o caminho de menor energia que conectam reagentes a produtos passando pelo estado de transição. O algoritmo IRC (intrinsic reaction coordinate) (FUKUI, 1970; GONZALEZ & SCHLEGEL, 1989; GONZALEZ & SCHLEGEL, 1990) foi adotado para todas as reações que passam por pontos de sela.

A seguir, será apresentada uma breve introdução de teorias necessárias ao entendimento do trabalho.

### 3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

Hohenberg e Kohn, em 1964, estudaram o efeito de uma nuvem eletrônica no estado fundamental sob um potencial  $v(r)$  gerado pelo núcleo do sistema. Seu trabalho demonstrou a importância da densidade eletrônica para a determinação das propriedades de estado para o estado fundamental.

Para um sistema com  $n$  elétrons e  $N$  núcleos, o hamiltoniano eletrônico do sistema pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_{elet} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (8)$$

É possível entender pela equação (8) que para problemas com um grande número de elétrons (e núcleos) a resolução é exponencialmente mais complicada a medida que o sistema cresce. Através da Teoria do Funcional de Densidade porém é possível reduzir a complexidade destes problemas utilizando-se não mais a função de onda para determinação do estado fundamental mas sim a densidade eletrônica, uma vez que esta depende apenas de três coordenadas ao invés das  $3n$  variáveis para um sistema de  $n$  elétrons que seriam necessárias para a função de onda. A energia eletrônica é determinada por  $N$  e  $v$ ,  $E(N,v)$ . “A densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , é dada por  $N$  multiplicado pela integral do quadrado da função de

onda em todo o espaço eletrônico e coordenadas de spin” (Parr, 1995). A densidade eletrônica determina um único valor para  $N$  e  $v(\mathbf{r})$ , portanto:

$$E(N, v) = E(\rho) \quad (9)$$

Se  $\rho$  for normalizado com  $N$ ,  $E(\rho)$  será um mínimo desde que  $\rho$  seja a densidade do estado fundamental correta (Parr, 1995). A energia eletrônica total é dada por:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

Onde  $F(\rho)$  é o funcional que conecta a densidade eletrônica à energia e a obtenção de um funcional que estabeleça de forma precisa esta conexão é uma das dificuldades do método DFT. Hohenberg e Kohn estabeleceram dois teoremas que ajudaram a resolver o problema. Um deles estabelece a existência de uma relação única entre energia e densidade, sendo então a energia um funcional da densidade eletrônica

$$E = E[\rho(\vec{r}, x)] \quad (11)$$

O outro teorema diz que para uma densidade eletrônica aproximada  $\rho'(\vec{r}, x)$  obtida da integração

$$\int \rho'(\vec{r}, x) d\vec{r} = N \quad (12)$$

A energia obtida desta densidade será sempre maior ou igual àquela obtida utilizando o funcional exato  $E_0[\rho'(\vec{r}, x)] \geq E_0[\rho(\vec{r}, x)]$  (Barbosa, 2010). Como já mencionado aqui, o grande problema da Teoria do Funcional de Densidade é encontrar o funcional de que represente adequadamente o potencial de troca e correlação. Muita atenção é dada para este assunto e muitos trabalhos ainda são desenvolvidos na busca para um tratamento cada vez melhor deste funcional. Os funcionais mais utilizados ainda hoje são aqueles que utilizam a aproximação do gradiente generalizada (GGA – *Generalized Gradient Approximation*), que é uma aproximação que faz uso tanto da densidade eletrônica como seu gradiente.

### 3.2 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO (TST)

De uma forma simples, a Teoria do Estado de Transição é um método para a determinação de coeficientes de velocidade. Existindo uma barreira entre reagentes e produtos, a TST

contabiliza as espécies que atravessam esta barreira indo de reagentes à produtos. No topo desta barreira está a estrutura a qual a TST assume que espécies que atinjam esta determinada configuração critica não consigam mais retornar a reagentes e sigam obrigatoriamente para produtos. Esta geometria que não permite retorno seria o próprio estado de transição.

A Teoria do Estado de Transição se baseia em algumas hipóteses:

- Reações químicas são descritas por um caminho de menor energia. Este caminho pode ser visto como um “corte” na hipersuperfície de energia potencial onde a aproximação de Born-Oppenheimer é válida.
- Os pontos estacionários deste caminho de reação devem seguir uma distribuição de Maxwell-Boltzmann
- Como já mencionado, localiza-se uma superfície divisória no caminho de reação que separa as regiões de produtos. Trajetórias que atingem este ponto crítico não retornam.
- O movimento seguido no caminho de menor energia deve ser tratado como uma translação e separado dos demais movimentos.
- Espécies de reagentes encontram-se em condição de quase-equilíbrio com estados de transição.

A equação de Eyring, que fornece o valor do coeficiente de velocidade em função da temperatura é dada por:

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^{reag}} e^{-\frac{\Delta E^0}{RT}} \quad (13)$$

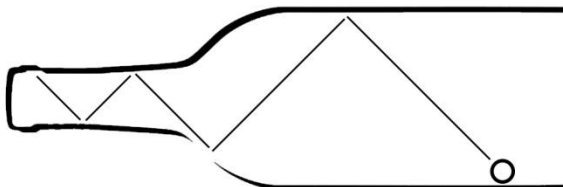
Onde,  $K_B$  representa a constante de Boltzmann,  $T$ , a temperatura absoluta,  $h$ , a constante de Planck,  $Q^\ddagger$ , a função de partição do estado de transição,  $Q^{reag}$ , a função de partição do reagente,  $\Delta E^0$ , a energia relativa e  $R$ , a constante dos gases.

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (14)$$

Onde,  $\Delta G^\ddagger$ , representa a energia de ativação de Gibbs.

Uma melhoria da TST é a teoria do estado de transição variacional. Introduzida por Wigner, é um método que otimiza a posição do estado de transição na coordenada de reação. Instintivamente podemos inferir que a posição ideal para o estado de transição seja no topo da

barreira, mas não necessariamente este seria o caso. A melhor posição para o estado de transição seria a geometria que caracteriza um “gargalo” para a reação.



**Figura 8: Gargalo de reação, analogia à posição ideal para o estado de transição em uma coordenada de reação.**

Sendo o valor do coeficiente de velocidade dado pela TST sempre igual ou maior que o valor do coeficiente de velocidade real, o estado de transição é portanto melhor localizado onde este minimize a quantidade de trajetórias que atravessam a barreira, ou o gargalo. Portanto, a Teoria do Estado de Transição Variacional é especialmente útil para reações sem barreira ou reações onde a localização da barreira pode mudar em altas energias.

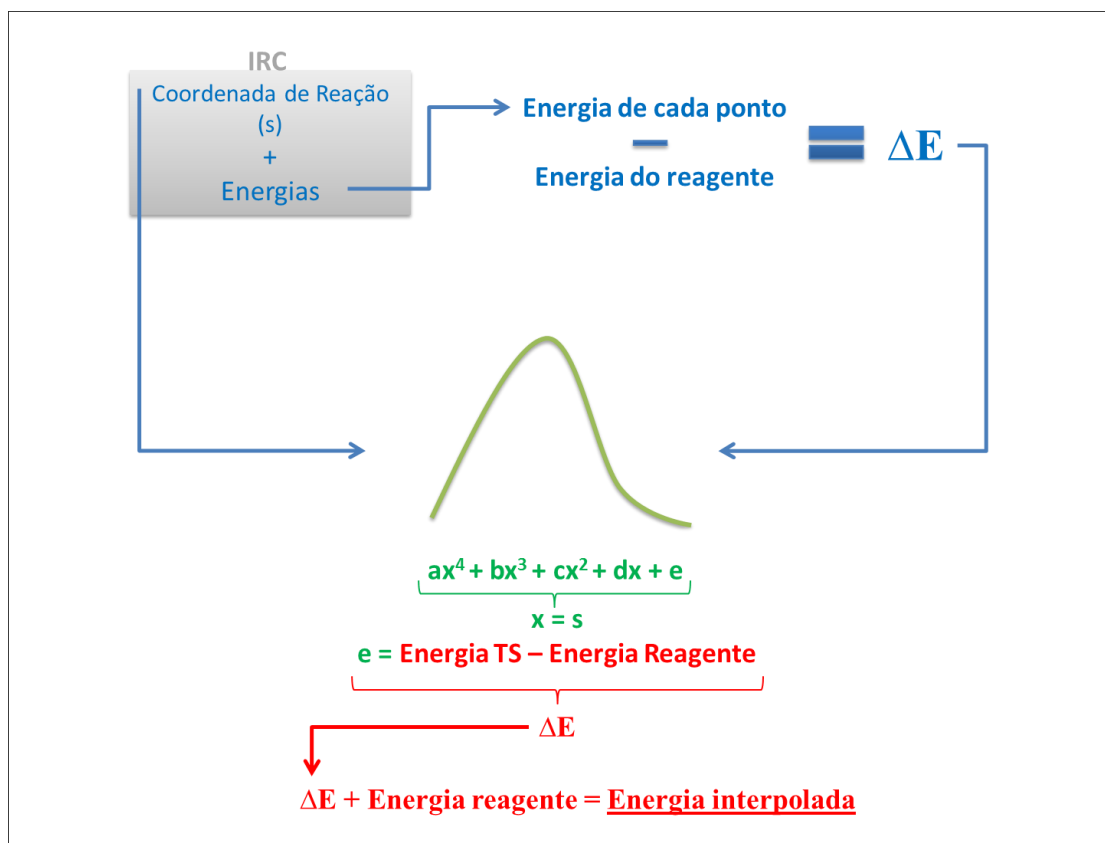
### 3.3 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Para os cálculos das propriedades termodinâmicas, foram adotados os princípios da Termodinâmica Estatística. As moléculas possuem graus de liberdade translacional, rotacional, vibracional e eletrônico. Os níveis de energia relacionados a cada grau de liberdade podem, em primeira aproximação, ser separados, tendo a energia total do sistema como a soma das contribuições translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. Os movimentos tratados independentemente são descritos, do ponto de vista microscópico, pelos modelos da partícula na caixa (movimento translacional) oscilador harmônico (movimento vibracional) e rotor rígido (movimento rotacional). O potencial eletrônico é dado em função da superfície de energia potencial e da função de spin associada à espécie. Funções de partição estabelecem conexão entre a termodinâmica macroscópica (clássica) e os modelos quânticos. Para o cálculo das funções de partição isoladas, informações como momentos de inércia, frequências vibracionais e estados eletrônicos são necessárias. Tais informações, para os reagentes, podem ser obtidas de dados espectroscópicos. No entanto, para o estado de

transição, cálculos semi-empíricos ou *ab initio* são necessários. A partir das funções de partição, propriedades termodinâmicas (H, S e G) foram calculadas no intervalo de 500 à 2000 K usando as equações fundamentais da termodinâmica estatística com adoção dos modelos de gás ideal, rotor rígido e oscilador harmônico.

### 3.4 CÁLCULO DE COEFICIENTES DE VELOCIDADE

Para o cálculo das constantes de velocidade foi utilizado o programa *kcvt*. O *kcvt* é um programa que calcula as constantes de velocidade utilizando a teoria do estado de transição, tanto convencional como variacional, para reações unimoleculares ou bimoleculares. No input, são informadas as condições e parâmetros as quais o programa deve utilizar. A partir desse input, e dos pontos de mínimo obtidos na IRC, o cálculo dos coeficientes de velocidade é realizado. Esse método foi realizado apenas para o conjunto de bases aug-cc-pVDZ. Assim, os coeficientes de velocidade foram calculados através do programa *kcvt*, a partir de propriedades moleculares obtidas em nível de teoria do funcional de densidade, porém apenas para as curvas de energia potencial calculadas no conjunto de bases aug-cc-pVDZ. Para as bases maiores, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, foi realizada uma interpolação de dados, através das energias dos pontos estacionários obtidos por cálculos de otimização de geometria. Este método poupou a execução de novas IRC, as quais, sob as novas bases, teriam um elevado custo computacional. Através das energias de cada geometria da coordenada de reação pVDZ, foram calculadas variações entre essas e o reagente. Tais variações foram plotadas e os coeficientes das funções nesses gráficos foram utilizados para calcular as novas variações de energia, que então, através de subtração da energia do reagente calculada na base correspondente (pVTZ ou pVQZ). O processo como um todo está esquematizado na figura 9.



**Figura 9: Esquema de interpolação. Em azul, dados da base calculada, em vermelho, dados na nova base.**

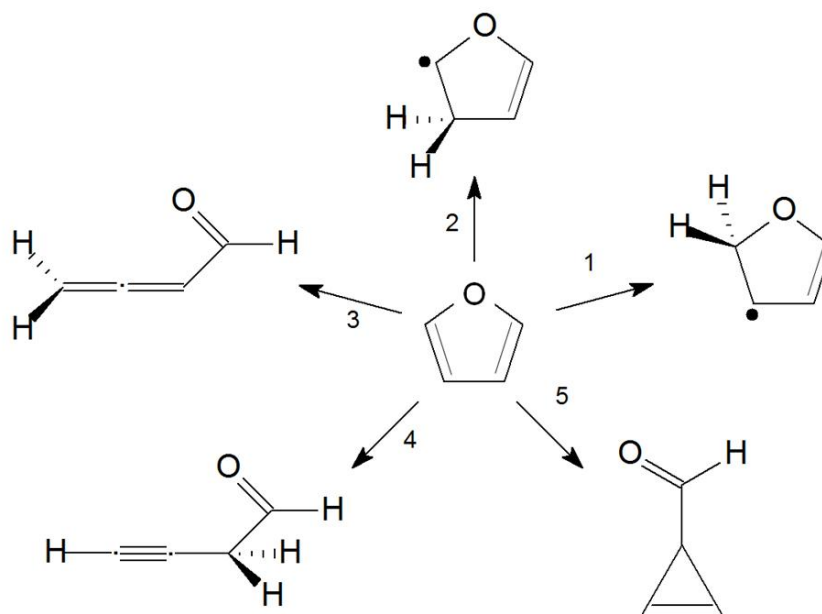
### 3.5 ANÁLISE CINÉTICA DO MECANISMO

Com os coeficientes de velocidade de cada etapa em cada uma das dezesseis temperaturas entre 500 e 2000 K, foi calculado um valor de energia de ativação ( $E_a$ ) e constante pré-exponencial ( $A$ ) por meio de uma curva de Arrhenius. Plotando o logaritmo neperiano de  $k$  contra o inverso da temperatura, tem-se na inclinação da reta obtida o valor de  $E_a$ . Esse valor teórico, assim como aquele de  $A$ , é utilizado então para a simulação do mecanismo sob condições experimentais. Tal procedimento é realizado com o auxílio do software Kintecus®, o qual é uma ferramenta para compilar e simular modelos de reação. Foram realizadas simulações com o modelo proposto neste trabalho, em condições de reversibilidade e irreversibilidade. As condições experimentais propostas por Lifshitz e colaboradores (1986) foram escolhidas para as simulações por se enquadrarem no intervalo de temperatura dos dados teóricos (1050 e 1460 K), assim como por ter sido utilizado como aparato um tubo de choque, um dos equipamentos mais utilizados para o estudo de dissociações.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

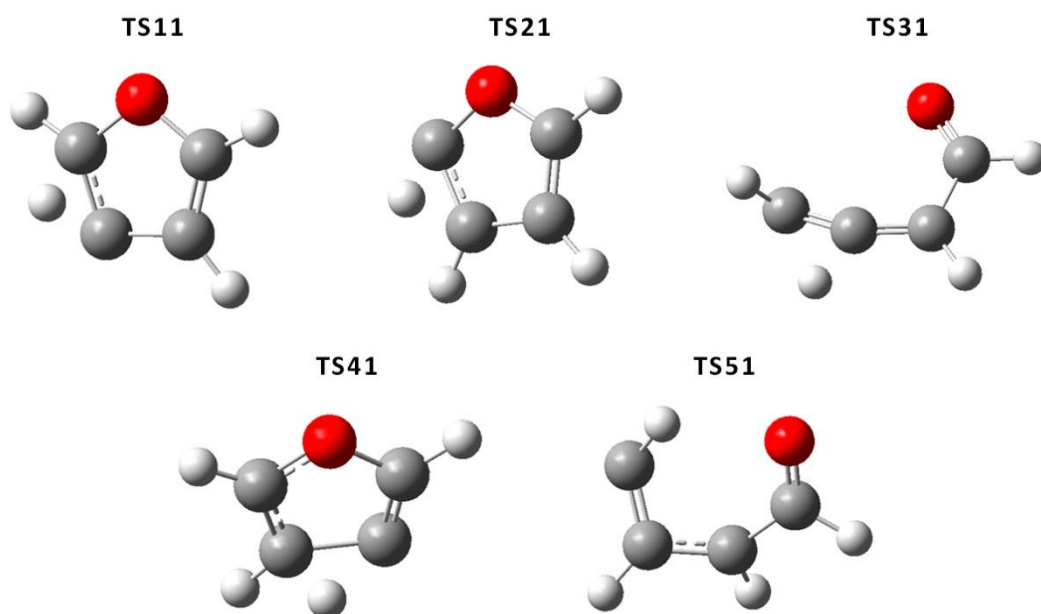
### 4.1 SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL

Para a dissociação unimolecular do furano foram estudados diferentes caminhos de reação. Alguns deles baseados nos caminhos já existentes em literatura, outros propostos neste trabalho. Esses caminhos são apresentados de forma resumida na **figura 10**. A reação 1 é iniciada pela migração de um átomo de H do carbono 3 (C3) para o carbono 2 (C2), a reação 2 por uma migração no sentido inverso, com o átomo de H indo do carbono 2 para o carbono 3. A reação 3 se trata de uma fissura direta no anel de furano através da ligação carbono-oxigênio. A reação 4 por sua vez é iniciada pela migração de um átomo de H do carbono 3 para o carbono 4 e finalmente a reação 5 é uma isomerização do furano para formil ciclopropeno. Para cada uma das cinco reações foram encontrados cinco diferentes pontos de sela caracterizados pela frequência imaginária com o movimento característico da reação esperada. Ainda, apesar de diferente da numeração utilizada por Sendt (1999), as reações aqui foram classificadas de tal maneira a reservar para as reações de migração de H mais importantes, as primeiras numerações.



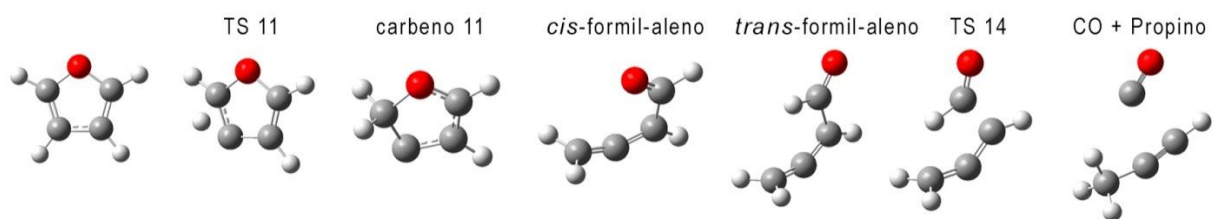
**Figura 10: Resumo dos caminhos de dissociação propostos para o furano.**



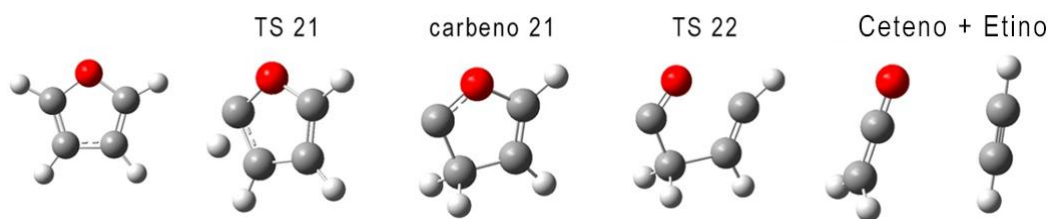


**Figura 11: Pontos de sela para a dissociação do furano.**

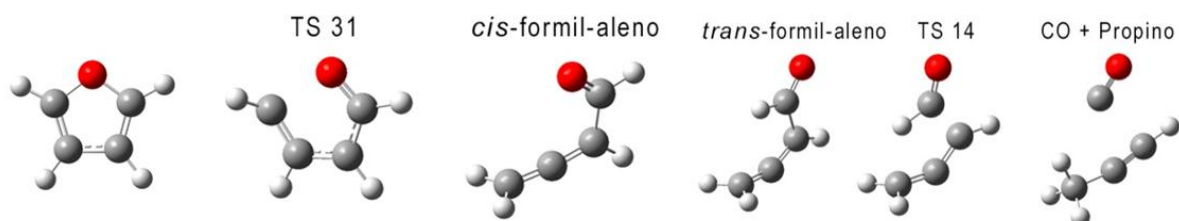
Os pontos de sela para cada reação são apresentados na figura 11. As principais geometrias encontradas são apresentadas nas figuras 12 até 16. Todos os valores apresentados a seguir foram calculados com o auxílio do conjunto de bases aug-cc-pVDZ. Para a reação 1 foi encontrado o ponto de sela 1 (TS1) com o valor de energia, incluindo a correção de ponto zero, de  $68,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  em relação ao furano. A coordenada de reação segue para a formação de um carbeno (carbeno 11), uma espécie bastante reativa devido seu caráter radicalar, que reage, passando pelo ponto de sela (TS12), com energia  $62,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , formando o *cis*-formil-aleno com energia  $29,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  em relação ao reagente. O *cis*-formil-aleno sofre então uma reação de isomerização, onde o diedro C3C4C5H sofre uma torção de  $180^\circ$  formando o *trans*-formil-aleno, com energia de  $26,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O *trans*-formil-aleno então sofre uma quebra na ligação C4-C5, passando pelo estado de transição (TS14) com energia  $72,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Neste caminho de reação, se observa uma migração de H do HCO, formando então CO e propino. Este caminho de reação forma os produtos apontados em literatura como os mais abundantes e a barreira calculada para este, em comparação com os outros caminhos propostos, foi a segunda menor.



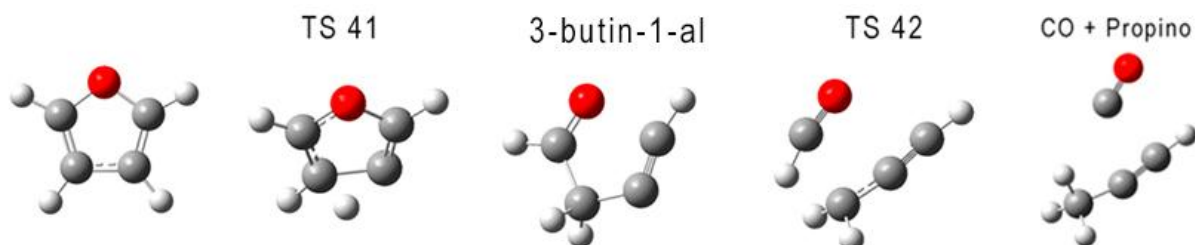
**Figura 12: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 1.**



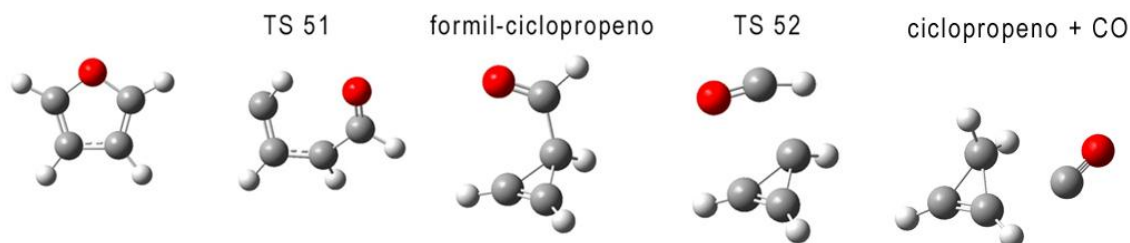
**Figura 13: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 2.**



**Figura 14: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 3.**



**Figura 15: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 4.**



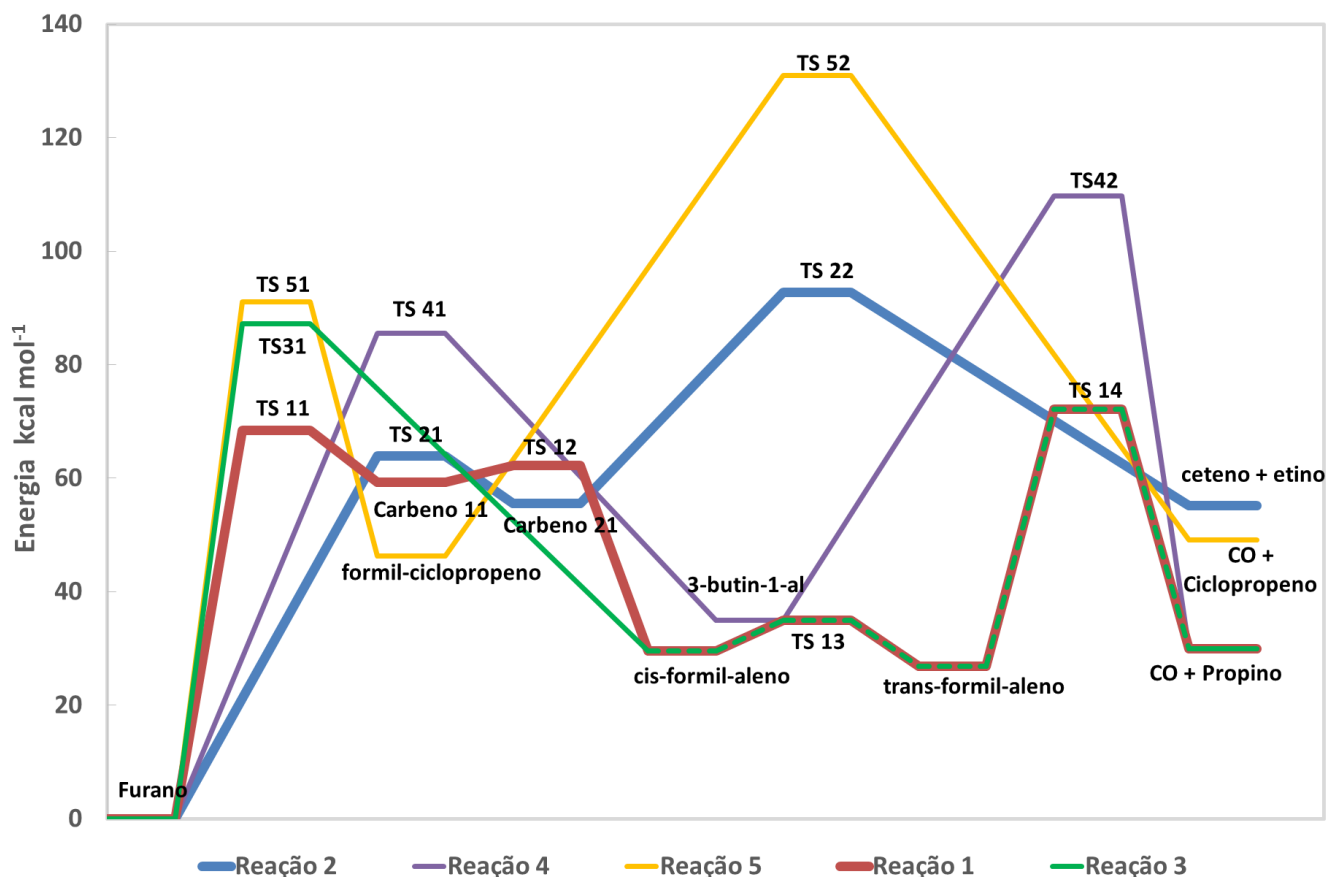
**Figura 116: Pontos Estacionário ao longo do Caminho de Reação 5.**

Para a reação 2 o ponto de sela encontrado (TS21) apresentou uma energia de 63,9 kcal mol<sup>-1</sup>. Similar à reação 1, este ponto de sela também forma um carbeno (carbeno 21),

com energia de  $55,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  então a ligação C5-O é quebrada promovendo a abertura do anel. A distância C5-O, inicialmente  $1,52 \text{ \AA}$  aumenta ao longo da coordenada de reação até atingir  $2,20 \text{ \AA}$ , onde o anel está consideravelmente aberto, ocorre então uma quebra na ligação C3-C4, formando acetileno e ceteno. A barreira inicial desta reação é a menor apresentada neste trabalho para as reações de furano.

A reação 3 é aquela referente à abertura do anel de furano por uma quebra direta na ligação C-O, sem ser precedida por uma migração de H. Este foi apontado pela literatura por muitos anos como o único mecanismo para a dissociação. Neste mecanismo a ligação C-O, com comprimento inicial de  $1,35 \text{ \AA}$ , é aumentada até que, ao atingir  $3,07 \text{ \AA}$ , começa a ocorrer uma migração de hidrogênio, indo do carbono 3 para o carbono 2. Ao longo deste caminho de migração é observado o ponto de sela para a reação (TS31), estando ele a  $87,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  em relação ao furano. Este ponto de sela segue então para a formação do *cis*-formil-aleno, onde a reação 3 se encontra com a reação 1. A fim de confirmar que ambas as reações de fato se encontravam nessa geometria, tanto as coordenadas atômicas como os valores de energia para foram comparados com os valores encontrados para reação 1, e pôde ser concluído que se tratava do mesmo ponto de mínimo. Apesar de a iniciação da reação ser diferente, as reações 1 e 3 se encontram em um ponto estacionário comum para formar os mesmos produtos. A barreira inicial da reação 1 ser consideravelmente menor que a barreira para a reação 3 já aponta a reação 1 como preferencial para a formação de CO e propino. Portanto, a partir do *cis*-formil-aleno a reação 3 segue idêntica à reação 1.

A reação 4 é iniciada através de uma migração de hidrogênio do carbono 3 para o carbono 4, ou o contrário. Esta migração forma um ponto de sela (TS 41) com energia  $85,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Assim que ocorre a nova ligação C4-H, o carbeno formado a quebra da ligação C2-O, abrindo o anel de furano, formando então a estrutura 3-butin-1-al (figura 15), com energia de  $34,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A ligação C5-O com comprimento de  $1,54 \text{ \AA}$  começa então a ser rompida iniciando a formação dos radicais HCO e  $\text{C}_3\text{H}_3$ . O hidrogênio do radical HCO sofre então uma migração, formando novamente CO e propino. Novamente, com a formação desses, produtos, se compararmos as barreiras iniciais (figura 17), podemos observar que a barreira para a reação 1 continua sendo a menor e conseqüentemente a mais provável, estando a  $17,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  abaixo da barreira apresentada para a reação 4.



**Figura 17: Superfícies de energia potencial para as reações de dissociação unimolecular propostas para o furano.**

A reação 5 é aquela referente à isomerização do furano formando um ciclo de três carbonos. Este caminho de reação, assim como a reação 3, é iniciado por uma quebra direta de ligação C-O, não precedida por uma migração de H. O hidrogênio ligado ao carbono que sofre a quebra de ligação, seja esse o carbono 2 ou o carbono 5, começa então a sofrer uma torção, deformando a característica planar da molécula. O carbono 2 então começa também uma torção fazendo o diedro C2C3C4C5 atingir  $64,01^\circ$ , aproximando assim bastante o C2 do C4. Quando o diedro já está suficientemente distorcido, à uma distância de  $1,63 \text{ \AA}$  entre os carbonos, estes átomos se ligam fechando assim um ciclo, formilciclopropeno, com energia de  $46,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A ligação entre o radical formil e o carbono da ramificação passa então a se estender até que HCO é separado do anel. O hidrogênio do radical HCO migra para o ciclo formando CO e ciclopropeno. Esta reação se destaca pela alta barreira encontrada para a formação do segundo ponto de sela (TS 52) que segue para os produtos, de  $130,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Essa alta barreira é um primeiro indício da escassa contribuição da reação 5 na formação de monóxido de carbono, e da baixa concentração de ciclopropeno formada, como será discutido

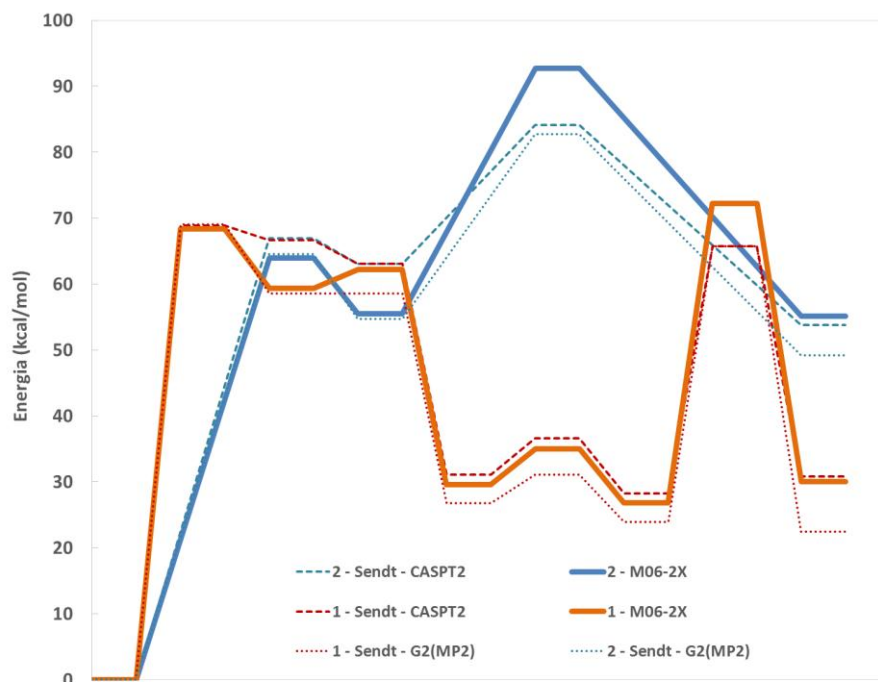
melhor a frente. A formação do primeiro ponto de sela (TS 51) ainda que seja a maior barreira inicial encontrada para estas reações, com  $91,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  não é uma barreira tão mais alta se comparada às outras reações mostradas até aqui, como se poderia esperar, tratando-se de uma reação de isomerização partindo de um anel de cinco átomos para formar um anel com grande tensão de três átomos.

**Tabela 2: Valores de energia, em kcal mol<sup>-1</sup>, para as diferentes espécies encontradas nas diferentes reações de dissociação do furano, nível M06-2X, conjunto de bases aug-cc-pVDZ.**

	Espécie	Energia	Espécie	Energia	Espécie	Energia
Reação 1	Furano	0,00	Furano	0,00	Furano	0,00
	TS 11	68,38	TS 21	63,91	TS 31	87,21
	Carbeno 11	59,37	Carbeno 21	55,50	cis-formil-aleno	29,60
	TS 12	62,19	TS 22	92,73	TS 13	34,97
	cis-formil-aleno	29,60	Acetileno + Etenona	55,15	trans-formil-aleno	26,85
	TS 13	34,97			TS 14	72,17
	trans-formil-aleno	26,85			CO + H3CCCH	30,00
	TS 14	72,17				
	CO + H3CCCH	30,00				

**Tabela 3, continuação: Valores de energia, em kcal mol<sup>-1</sup>, para as diferentes espécies encontradas nas diferentes reações de dissociação do furano, nível M06-2X, conjunto de bases aug-cc-pVDZ.**

	Espécie	Energia	Espécie	Energia
Reação 4	Furano	0,00	Furano	0,00
	TS 41	85,58	TS 51	91,09
	3-butin-1-al	34,99	formil-ciclopropeno	46,25
	TS 42	109,69	TS 52	130,89
	CO + H3CCCH	30,00	CO + Ciclopropeno	49,09



**Figura 18: Comparação de valores de energia das reações 1 e 2 deste trabalho com a literatura (Sendt, 1999)**

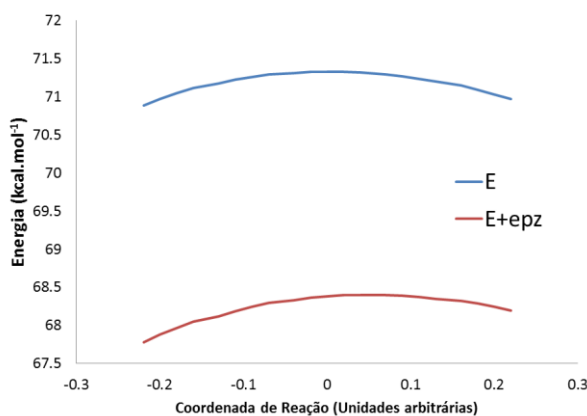
Uma comparação dos valores de energia encontrados neste trabalho com valores presentes na literatura (Sendt, 1999) mostra concordância entre os dados. Como pode ser visto na figura 18, os valores de energia relativa apresentados anteriormente, se encontram entre diferentes curvas da literatura. Porém, alguns pontos de sela da literatura encontram-se abaixo dos calculados nesse trabalho no nível de cálculo M06-2X, o que pode indicar uma subestimação dos valores por trabalhos realizados no passado.

Todas as geometrias e energias discutidas até aqui são referentes aos cálculos de otimização realizados no conjunto de bases aug-cc-pVDZ. A fim de testar a influência desse sobre os resultados, cálculos em bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ também foram executados. A princípio, cálculos *single point* foram realizados a fim de entender como as energias variam com uma mudança de base. Tal alteração provocou leves mudanças nos valores encontrados anteriormente, o que incentivou uma investigação mais detalhada do efeito. Foi observado, através de cálculos de otimização de geometria nas duas bases aumentadas, que apesar do incremento de energia, as geometrias das estruturas apresentavam variações de comprimento de ligação na ordem de grandeza de  $10^{-3}$  Å. Como pode ser observado no Anexo I, não existe um efeito significativo do aumento da base nos

comprimentos de ligação, ângulos e diedros das estruturas. Foi concluído portanto que as geometrias não são sensíveis ao conjunto de bases aplicado. Essa conclusão permitiu que cálculos IRC não precisassem ser realizados para as bases aug-ccpVTZ e aug-cc-pVQZ, evitando-se assim o alto custo computacional inerente. Para o cálculo dos coeficientes de velocidade nessas bases, foi utilizada então, uma interpolação dos dados encontrados para a base aug-cc-pVDZ, como foi mostrado na sessão 3.3. As energias relativas de todas as espécies nas três diferentes bases, podem ser encontradas no anexo 2.

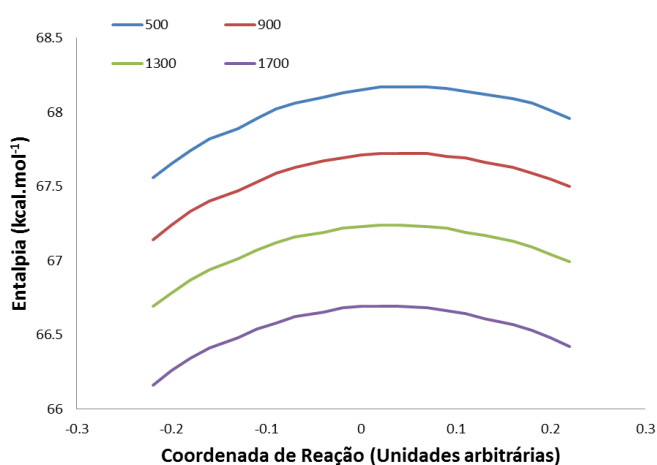
## 4.2 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Através da análise das propriedades termodinâmicas calculadas para o mecanismo, pode-se entender algumas características das etapas que compõem cada reação. Todos os dados analisados aqui podem ser encontrados detalhadamente no anexo 2 – Propriedades termodinâmicas, e referem-se aos coeficientes de velocidade calculados no conjunto de bases aug-cc-pVDZ. Cálculos variacionais, como já mencionado, alteram a posição do ponto de sela na coordenada de reação de forma a calcular valores de coeficientes de velocidade não superestimados e conseqüentemente mais próximos de valores observados experimentalmente. A primeira etapa da reação 1, onde ocorre a migração de um átomo de hidrogênio do carbono 3 para o carbono 2 da estrutura do furano, passa pela formação de um ponto de sela. Observa-se (figura 19) que a correção da energia de ponto zero, responsável por reduzir a energia total do sistema, desloca o estado de transição na coordenada de reação para a direita no gráfico, em direção a formação dos produtos, indo do ponto 0,0 na coordenada até aproximadamente 0,04.



**Figura 19: Energia e energia com correção de ponto zero para a primeira etapa da reação 1 ao longo da coordenada de reação.**

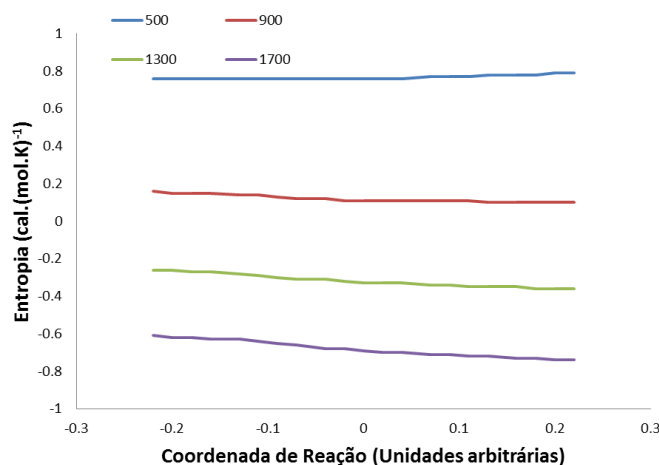
Analisando a influência da entalpia, observa-se para as menores temperaturas um deslocamento do estado de transição igual aquele promovido pela correção da energia de ponto zero, sendo o máximo de entalpia na coordenada de reação em 500 K de 68,17 kcal mol<sup>-1</sup> (Figura 20). Para as temperaturas mais elevadas observa-se que o máximo da coordenada de reação, no valor de 66,25 kcal mol<sup>-1</sup>, deslocado em direção à formação de produtos, é novamente deslocado ainda que levemente, indo de aproximadamente 0,04 para 0,02 na coordenada, para a formação de reagentes, ainda estando na região de produtos da curva.



**Figura 202: Valores de entalpia para a etapa 1, reação 1, ao longo da coordenada de reação.**

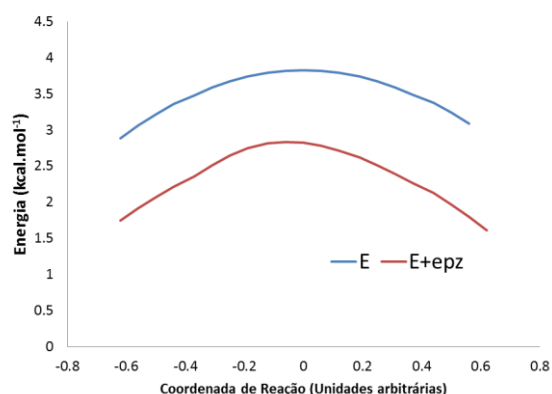
Analisando valores de entropia, pode-se observar que a entropia também desloca o estado de transição em direção a formação de produtos, indo de -0,76 cal (mol K)<sup>-1</sup> até -0,99 cal (mol K)<sup>-1</sup> para 500 K e 2000 K respectivamente. A figura 21 mostra o efeito deste deslocamento: em temperaturas mais elevadas não é possível observar o ponto mínimo, apenas a tendência da sua posição.





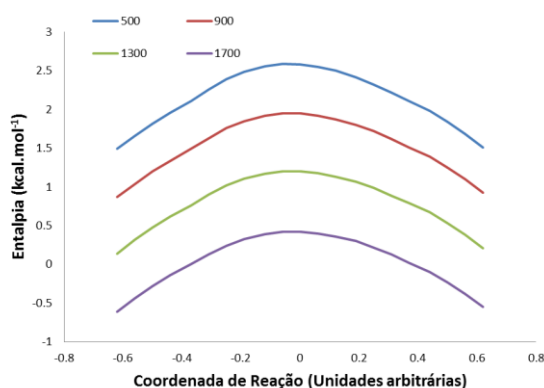
**Figura 21: Valores de entropia para a etapa 1, reação 1, ao longo da coordenada de reação.**

Os valores de energia livre de Gibbs para o ponto máximo da coordenada de reação mostram valores de 68,48 a 70,88 kcal mol<sup>-1</sup> para 500 K e 2000 K e é observado que o ponto máximo não sofre grande alteração de posição, de acordo com o máximo encontrado para a entalpia e a correção de ponto zero. Sendo os valores de entalpia maiores que os valores de entropia na ordem de 10<sup>3</sup>, pode-se concluir que a entalpia comanda o valor de energia livre de Gibbs. Pode-se concluir, ainda, que o efeito variacional para essa etapa é comandado pela entalpia, uma vez que o máximo da coordenada de reação para esta propriedade está em acordo com o máximo de energia encontrado, e sua posição na coordenada, para a correção de ponto zero. Ainda para a primeira etapa da reação 1, pode-se observar caráter endotérmico, com uma variação de entalpia de reação indo de 59,69 a 60,12 kcal mol<sup>-1</sup> para temperaturas entre 500 K e 2000 K, comportamento esperado para reações de dissociação unimoleculares, como a pirólise. Os valores crescentes da variação de entropia de reação, indo de 2,88 a 3,32 cal (mol K)<sup>-1</sup> ao longo do intervalo de temperaturas mostram-se compatíveis com o aumento de variação de entalpia. A segunda etapa da reação 1 por sua vez mostra um deslocamento variacional leve na direção dos reagentes para o ajuste da energia de ponto zero (figura 26), indo de 0,0 a -0,06 na coordenada de reação.



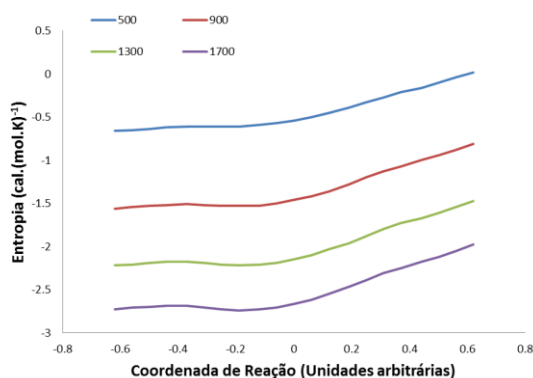
**Figura 22: Energia e energia com correção de ponto zero para a segunda etapa da reação 1 ao longo da coordenada de reação.**

O ponto de máximo observado para os valores de entalpia em todo intervalo de temperaturas mostra o mesmo leve deslocamento, com valores indo de 2,59 a  $-0,17 \text{ kcal mol}^{-1}$  (figura 22).



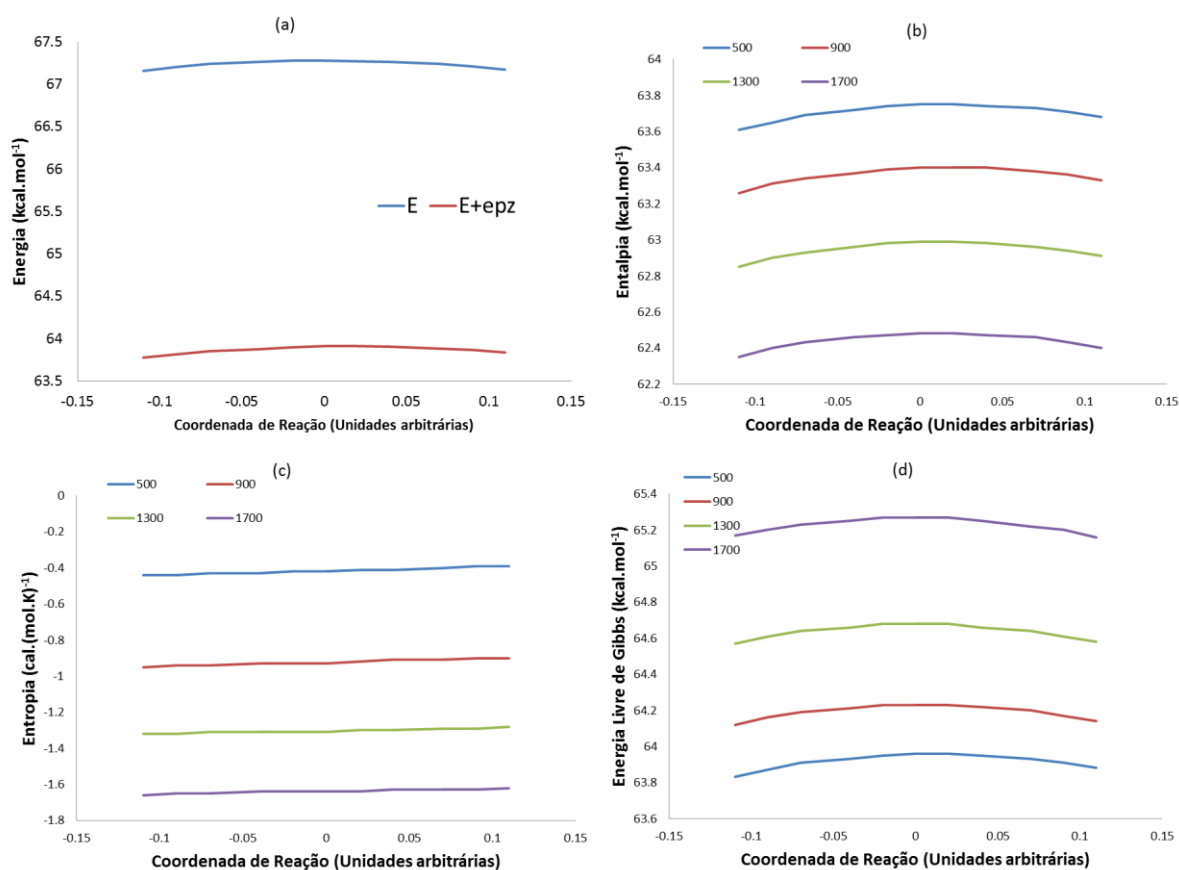
**Figura 23: Valores de entalpia para a etapa 2, reação 1, ao longo da coordenada de reação.**

A entropia por sua vez, figura 24, mostra um mínimo deslocado para a região de reagentes para as temperaturas menos elevadas, com  $-0,66 \text{ cal (mol K)}^{-1}$  em 500 K. Com o aumento da temperatura os valores de entropia deslocam o mínimo em direção a formação dos produtos, até o um mínimo em acordo com o máximo encontrado para a entalpia, no ponto aproximado  $-0,12$  na coordenada de reação.



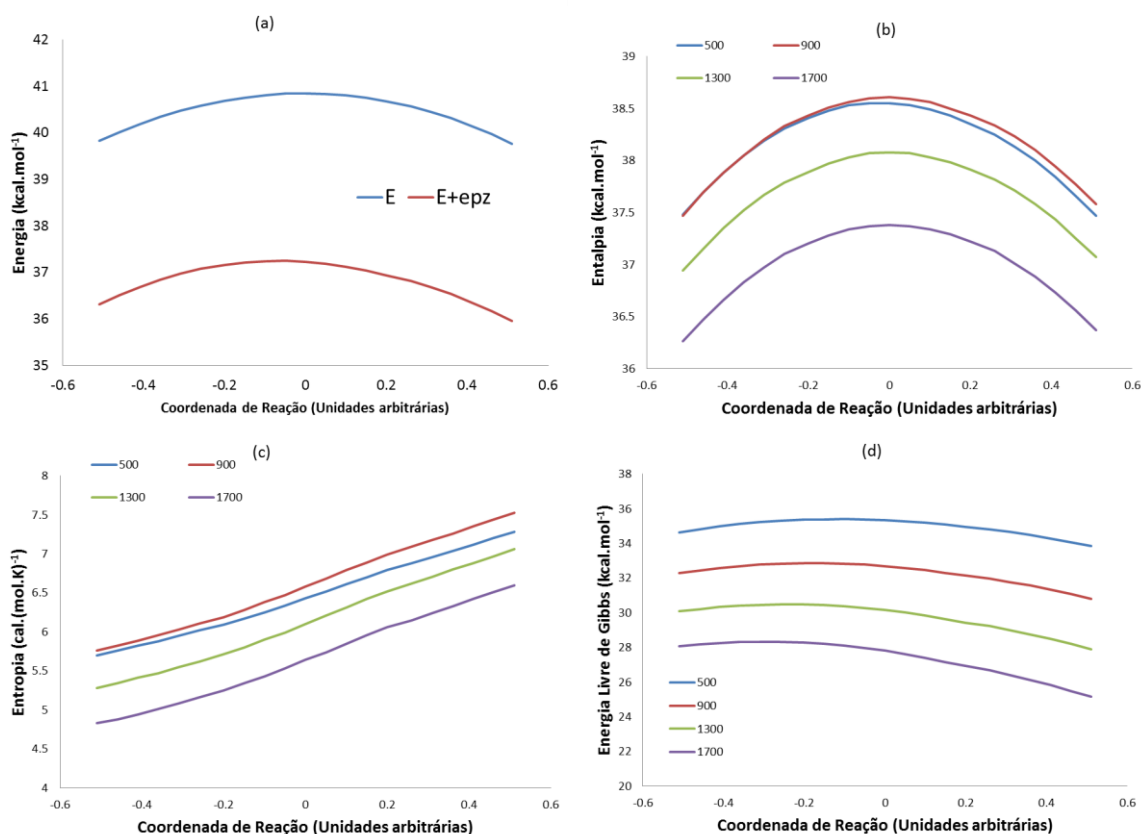
**Figura 24: Valores de entropia para a etapa 2, reação 1, ao longo da coordenada de reação.**

Similarmente ao observado para a etapa anterior, os valores de energia livre de Gibbs sofrem maior influência da entalpia e é esta a principal responsável pelos efeitos variacionais da etapa. Essa etapa é exotérmica com valores de  $\Delta H$  em torno de  $-28 \text{ kcal mol}^{-1}$  em todo intervalo de temperaturas, sendo também espontânea com valores de variação de energia livre de Gibbs de  $-32,5$  a  $45,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  para  $500$  e  $2000 \text{ K}$ . Analisando a primeira etapa da reação 2 vemos resultados semelhantes aos encontrados para a reação 1. Aqui novamente o deslocamento variacional acontece indo em direção a formação dos produtos com o ajuste da energia de ponto zero e a entalpia tendo seus pontos de máximo no mesmo ponto da coordenada de reação (entre  $0,0$  e  $0,02$  como mostra a figura 25.a e 25.b), com um valor variando de  $63,75$  a  $62,06 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Para todo o intervalo de temperaturas a entropia tem seu mínimo deslocado para a região de reagentes, com valores indo de  $-0,44$  a  $1,89 \text{ cal (mol K)}^{-1}$ , ao ponto de não ser possível observar, de fato, o ponto de mínimo. Novamente, nessa etapa, os valores de energia livre de Gibbs são comandados pela entalpia, o que pode ser observado nos pontos de máximo na coordenada de reação (figura 25.d), em acordo com os pontos de máximo para entalpia que também correspondem ao deslocamento do efeito variacional. Analogamente ao observado para a primeira etapa da reação 1, espera-se que o comportamento destas etapas seja similar, uma vez que, ambas se tratam de uma migração de hidrogênio entre os mesmos átomos de carbono. Essa etapa também é endotérmica com valores de  $\Delta H$  em torno de  $56 \text{ kcal mol}^{-1}$ .



**Figura 25: Reação 2, etapa 1, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs.**

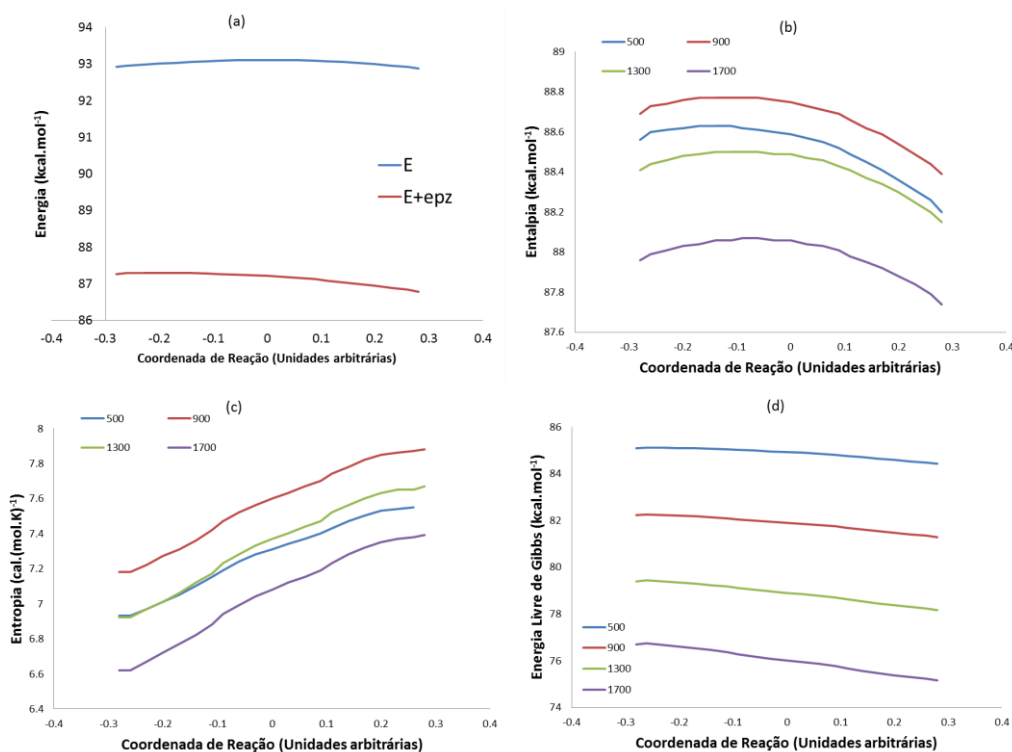
A etapa seguinte da reação 2, responsável pela abertura do anel após a formação do carbeno, apresenta um leve desvio do ponto de sela para a correção da energia de ponto zero, apenas 0,05 na coordenada de reação em direção a formação dos reagentes, o que representa uma diferença de 3,6 kcal mol<sup>-1</sup> como mostrado na figura 26.a. A entalpia para esta etapa não mostra desvio do seu valor máximo da origem, ponto zero, na coordenada de reação para todos os intervalos de temperatura, tendo seus valores variando de aproximadamente 38,5 a 37,0 kcal mol<sup>-1</sup> entre 500 e 2000 K. Os valores de entropia, porém, mostram um desvio para a região de reagentes, como pode ser observado na figura 26.b, com valores variando de 5,7 a 4,5 cal (mol K)<sup>-1</sup>. Como consequência deste desvio da entropia, a energia livre de Gibbs tem seu valor máximo sendo gradativamente deslocado para a formação de reagentes a medida que a temperatura aumenta. Esta etapa apresentou valores pequenos de  $\Delta H$ , variando 2,48 a 0,07 kcal mol<sup>-1</sup> entre 500 e 1800 K evidenciando um caráter pouco endotérmico. Para os valores de temperatura de 1900 e 2000 K porém, foram observados valores negativos de  $\Delta H$ , mostrando mudança na tendência endotérmica da reação.



**Figura 26: Reação 2, etapa 2, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs.**

Para a terceira reação, tem-se como etapa exclusiva apenas a primeira, onde ocorre a abertura do anel de furano através da quebra da ligação CO. Essa etapa compete diretamente com a primeira etapa da reação 1, uma vez que ambas formam os mesmos produtos. Para a reação 3 foi observado um grande desvio variacional para a correção da energia de ponto zero em direção a formação de reagentes, como mostrado na figura 27.a, indo do ponto 0,0 na coordenada de reação até -0,2, o que representa uma diferença de mais de aproximadamente 6 kcal mol<sup>-1</sup>. A entalpia apresenta um desvio similar ao observado para a correção de energia de ponto zero, estando seu máximo aproximadamente no ponto -0,14 da coordenada de reação para as menores temperaturas do intervalo. Porém o aumento da temperatura provoca um deslocamento deste máximo na direção da formação de produtos, com uma queda de aproximadamente 1 kcal mol<sup>-1</sup>. Observando os valores de entropia (figura 27.c), observa-se que esta favorece a formação de reagentes para todas as temperaturas, uma tendência mais em acordo com observada para a correção da energia de ponto zero, tendo valores de entropia que variam de 6,9 a 6,4 cal (mol K)<sup>-1</sup>. Os valores de energia livre de Gibbs mostram seu máximo na região de formação de reagentes, com valores variando entre 85,13 a 74,78 kcal mol<sup>-1</sup>. A tendência da energia livre de Gibbs não poderia ser diferente visto que tanto a entropia quanto

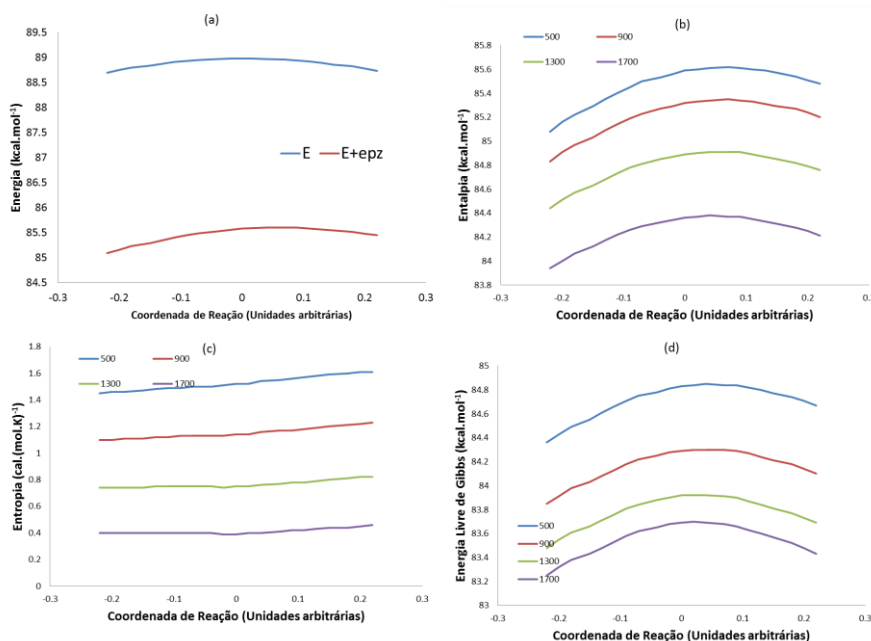
a entalpia favorecem a formação de reagentes. Com valores de  $\Delta H$  variando de 31 a 32 kcal mol<sup>-1</sup> observa-se que esta é uma etapa menos endotérmica que a primeira etapa da reação 1 e, enquanto os parâmetros termodinâmicos da reação 1 favorecem a formação de produtos, aqui é favorecida a formação de reagentes, caracterizando, do ponto de vista termodinâmico, a reação 1 como preferencial em relação a reação 3.



**Figura 27: Reação 3, etapa 1, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs.**

Analisando a reação 4, etapa 1, que é iniciada pela transferência de um átomo de hidrogênio entre os carbonos 3 e 4 observa-se deslocamento variacional na direção da formação dos produtos causado pela correção da energia de ponto zero. O ponto de sela se desloca do ponto 0,0 na coordenada de reação até o ponto 0,04 o que corresponde a uma diferença de 3,4 kcal mol<sup>-1</sup> entre os máximos. Este deslocamento é igualmente observado para os valores máximos de entalpia. Os valores máximos de entalpia encontram-se entre 0,04 e 0,07, para todas as temperaturas, na coordenada de reação como mostra a figura 28.b, com seus valores variando de aproximadamente 75,0 a 74,0 kcal mol<sup>-1</sup> entre 500 e 2000 K. Os valores de entropia encontrados para essa etapa mostram um deslocamento desigual no intervalo de temperaturas estudadas. Nas temperaturas entre 500 e 1300 K é observado um forte deslocamento para a formação de reagentes. Em temperaturas mais elevadas este deslocamento é mais ameno, estando o ponto de mínimo mais próximo da origem e do desvio

observado tanto para a entalpia quanto para a correção da energia de ponto zero. Os valores mínimos de entropia no intervalo de temperatura variam entre 1,45 e 0,15 cal (mol K)<sup>-1</sup>. A variação do ponto de sela segundo a energia livre de Gibbs encontrada está em perfeito acordo com o desvio variacional da entalpia e energia de ponto zero, mostrando que a entalpia exerce maior influência nos valores de energia livre de Gibbs, especialmente para temperaturas menos elevadas.



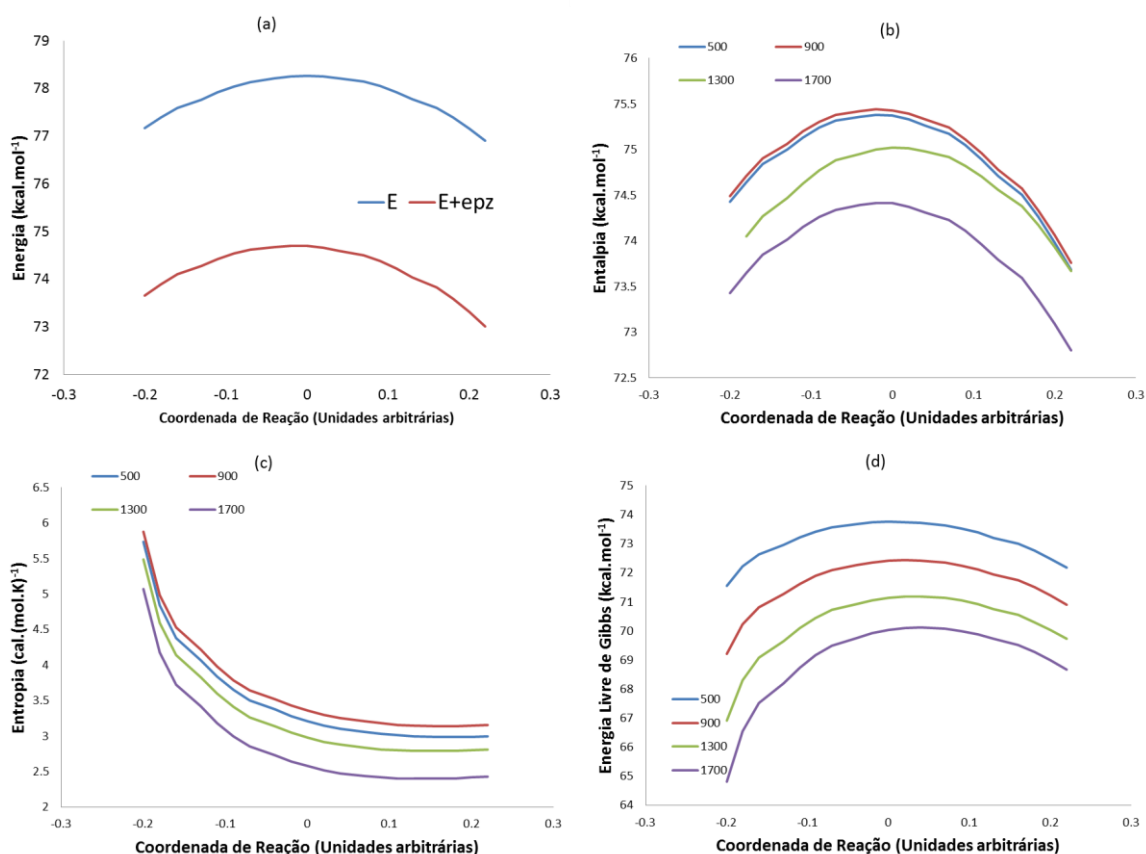
**Figura 28: Reação 4, etapa 1, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs.**

Esta etapa apresenta valores elevados de  $\Delta H$ , ainda que inferiores aos valores encontrados para a reação 1 e 2, estes são comparáveis aos correspondentes a reação 3, com valores de aproximadamente 37 kcal mol<sup>-1</sup>, mostrando o caráter endotérmico da etapa. Analisando a próxima etapa desta reação (figura 29), nota-se o um leve desvio variacional na direção da formação de reagentes para a correção de energia de ponto zero, indo de 0,0 a -0,02 na coordenada de reação, o que representa um variação de 3,5 kcal mol<sup>-1</sup> entre os pontos de sela convencional e variacional. O mesmo desvio do ponto de sela pode ser observado para todos os valores de entalpia ao longo das temperaturas estudadas, com os valores de entalpia variando entre 75,4 a 73,9 kcal mol<sup>-1</sup> entre 500 e 2000 K. O desvio variacional para a entropia é acentuado, levando o ponto de sela para a região de formação de produtos, deslocando o ponto de sela do ponto 0,0 a 0,16 na coordenada de reação. Os valores mínimos de entropia variam entre 2,9 e 2,13 cal (mol K)<sup>-1</sup> para o intervalo de temperatura. Os valores de energia

livre de Gibbs novamente são mais influenciados pela entalpia, o que fica evidente pelo mesmo perfil do desvio do ponto de sela apresentado pela energia livre e pela entalpia. Os valores de energia livre de Gibbs variam entre 73,76 e 69,41 kcal mol<sup>-1</sup> entre 500 e 2000 K. A variação de entalpia de reação encontrada entre 500 e 2000 K varia de aproximadamente -4,0 e 8,0 kcal mol<sup>-1</sup>, mostrando um caráter levemente exotérmico para esta etapa, uma característica similar a observada para a segunda etapa da reação 1 e a segunda etapa da reação 2 em altíssimas temperaturas.

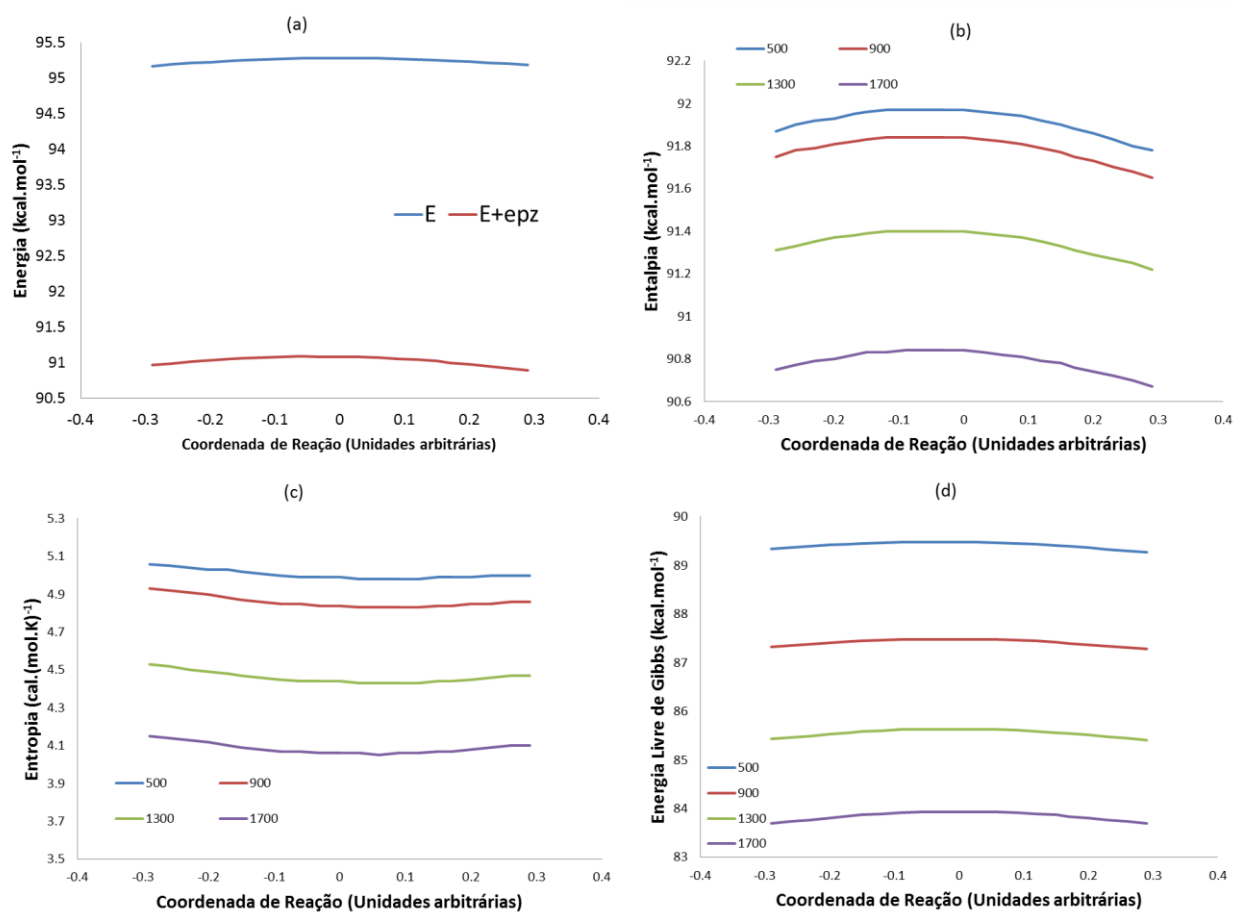
A reação 5 é iniciada por uma fissão direta no anel de furano seguida por um rearranjo da estrutura, formando um ciclo de três carbonos. O desvio variacional do ponto de sela para a correção da energia de ponto zero leva o estado de transição para a região de formação de produtos (figura 26.a). A diferença de energia entre os dois pontos de sela, convencional e variacional, é de 4,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Novamente, como foi observado para as primeiras etapas da reação 1 e 2, a entalpia apresenta o mesmo desvio do ponto de sela, sendo os valores máximos de entalpia ao longo do intervalo de temperaturas encontrados de 91,97 para 500 K e 90,37 para 2000 K. O desvio observado para a entropia leva o ponto de sela para a região de formação de reagentes para todo o intervalo de temperatura. Os valores mínimos de entropia encontrados para 500 e 2000 K são respectivamente 4,9 e 3,8 cal (mol K)<sup>-1</sup>. Como a energia livre de Gibbs é comandada pela entalpia, observa-se valores com desvio variacional em concordância tanto com a entalpia quanto para a correção de energia de ponto zero. Esta etapa similarmente ao observado para as outras primeiras etapas das outras reações, mostra um caráter altamente endotérmico, com variação de entalpia de reação variando de 47,62 a 48,46 kcal mol<sup>-1</sup> para 500 e 2000 K respectivamente.





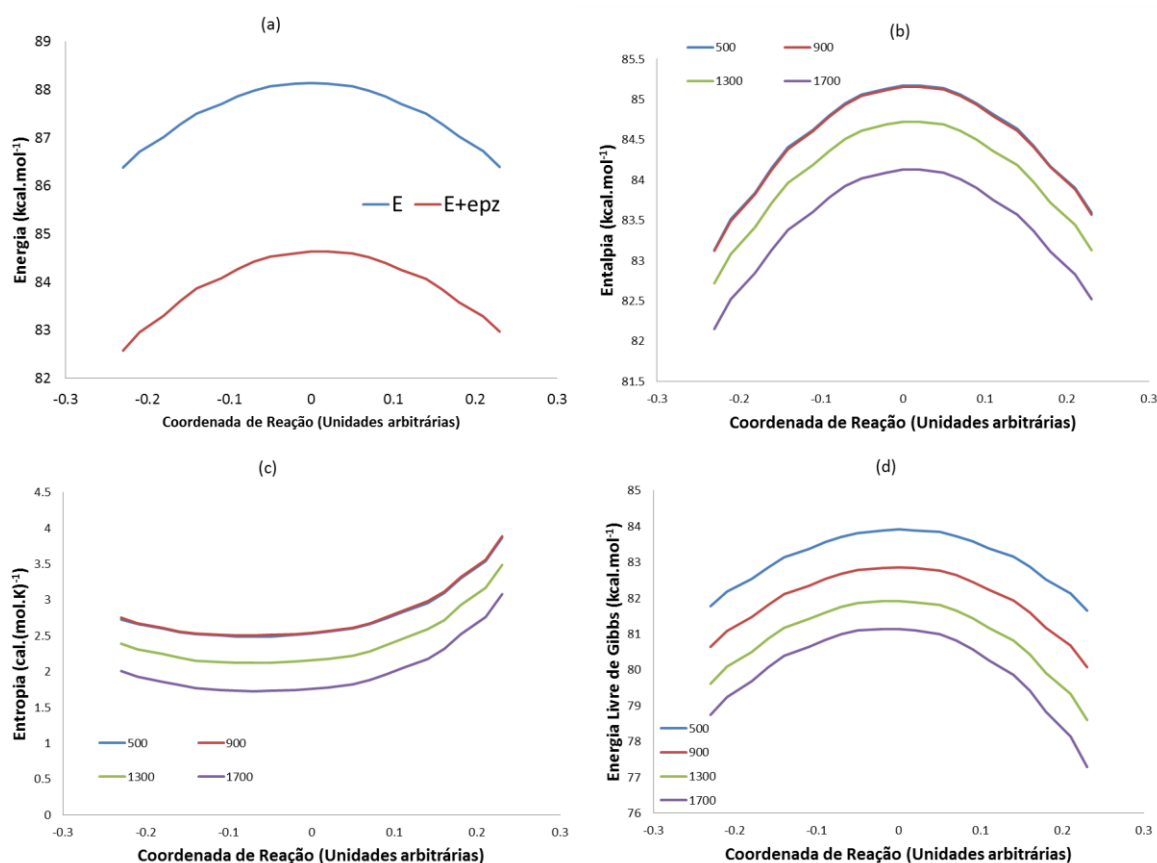
**Figura 29: Reação 4, etapa 2, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs.**

A segunda etapa da reação 5 não apresenta desvio variacional para o ponto de sela. Os estados de transição convencional quanto variacional encontram-se no mesmo ponto. A correção de energia porém abaixa o valor de energia da estrutura do ponto de sela variacional em  $3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  como mostra a figura 31.a. O leve desvio do ponto de sela para a região de reagentes ocasionado pela entalpia, (de 0,02 na coordenada de reação) é compensado por um desvio contrário e mais intenso da entropia, para a região de formação de produtos. Isto faz com que o ponto máximo para a energia livre de Gibbs não sofra desvio variacional, como já era esperado pelo observado para a correção de energia de ponto zero. Assim como as outras segundas etapas das reações anteriores, esta reação também é levemente endotérmica, com valores de variação de entalpia de reação variando de aproximadamente 3,7 a 1,0 entre 500 e 1600 K. É observado uma mudança e um caráter exotérmico a partir de 2000 K.



**Figura 30: Reação 5, etapa 1, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs.**

Em resumo, pode-se destacar que todas as primeiras etapas das reações estudadas são endotérmicas, novamente, como esperado de uma reação de dissociação unimolecular, que ocorre em temperaturas elevadas. A etapa mais endotérmica é a etapa 1 da reação 1, seguida da etapa 1 da reação 2. Esta conclusão aponta que do ponto de vista termodinâmico estas seriam as etapas mais favorecidas por altas temperaturas, enquanto que as menos favorecidas seriam as reações 3 e 4. Ainda que não tão endotérmica quanto as reações 1 e 2, a reação 5 também é altamente favorecida pelas temperaturas altas.



**Figura 31: Reação , etapa 2, (a) Energia e energia com correção de ponto zero, (b) Entalpia, (c) Entropia, (d) Energia livre de Gibbs.**

### 4.3 COEFICIENTES DE VELOCIDADE

O estudo cinético deste mecanismo foi realizado para o intervalo de temperatura indo de 500 até 2000 K. Os coeficientes de velocidade a ser apresentados a seguir seguem a nomenclatura  $k_{ij}$ , sendo “i” referente à reação e “j” referente à etapa dentro da reação. Com exceção da etapa 4, reação 1, todos os coeficientes foram calculados através do método variacional. Para  $k_{14}$ , só foi possível conseguir dados através do método convencional.

Para a reação 1, foi observado que a etapa determinante para a velocidade de reação é a formação do primeiro ponto de sela, TS11,  $k_{11}$ . Em 500 K, os valores de coeficientes de velocidade para esta etapa da reação se mostraram muito menores que os valores para as outras etapas, tendo diferenças da ordem de  $10^{-11} \text{ s}^{-1}$  em relação a segunda etapa mais lenta, a qual seria a formação dos produtos ( $k_{14}$ ). No entanto, em alta temperatura, esta dependência da etapa 1 cai consideravelmente, chegando a apresentar diferença na ordem de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  da segunda etapa mais lenta. Um comportamento similar foi observado para os coeficientes

referentes a reação 2. Em 500 K, a primeira etapa (formação do primeiro ponto de sela, TS21) apresenta um coeficiente de velocidade muito menor que a etapa seguinte, com diferença na ordem de  $10^{-12} \text{ s}^{-1}$ . Assim como o que aconteceu para a reação 1, esta diferença cai em regime de alta temperatura, porém a diferença entre a etapa mais lenta e a segunda etapa mais lenta é mais acentuada para a reação 2 em comparação com as outras cinco. A reação 3 apresenta etapas idênticas à reação 1 por essas se encontrarem no ponto estacionário *cis*-formil-aleno. Uma comparação com a etapa 31 e a etapa 12, ambas formadoras do *cis*-formil-aleno, mostra que esta é muito mais lenta que aquela, estando a diferença na ordem  $10^{-14}$ , estabelecendo a reação 1 novamente como sendo a preferencial para a formação de CO + propino em relação a reação 3. A reação 4 mostra também a etapa de formação do primeiro ponto de sela, neste caso TS 41, como sendo a determinante para a velocidade da reação. Aqui porém a diferença entre as etapas,  $k_{41}$  e  $k_{42}$ , não é tão grande quanto as outras reações, sendo de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  em 500 K e  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  em 2000 K. Para a reação de formação do ciclopropeno (reação 5) ainda é observado que a primeira etapa é a mais lenta, porém para esta reação a diferença entre as etapas é menor, especialmente para altas temperaturas, onde os valores de coeficientes de velocidade assumem ordens de  $10^4 \text{ s}^{-1}$ .

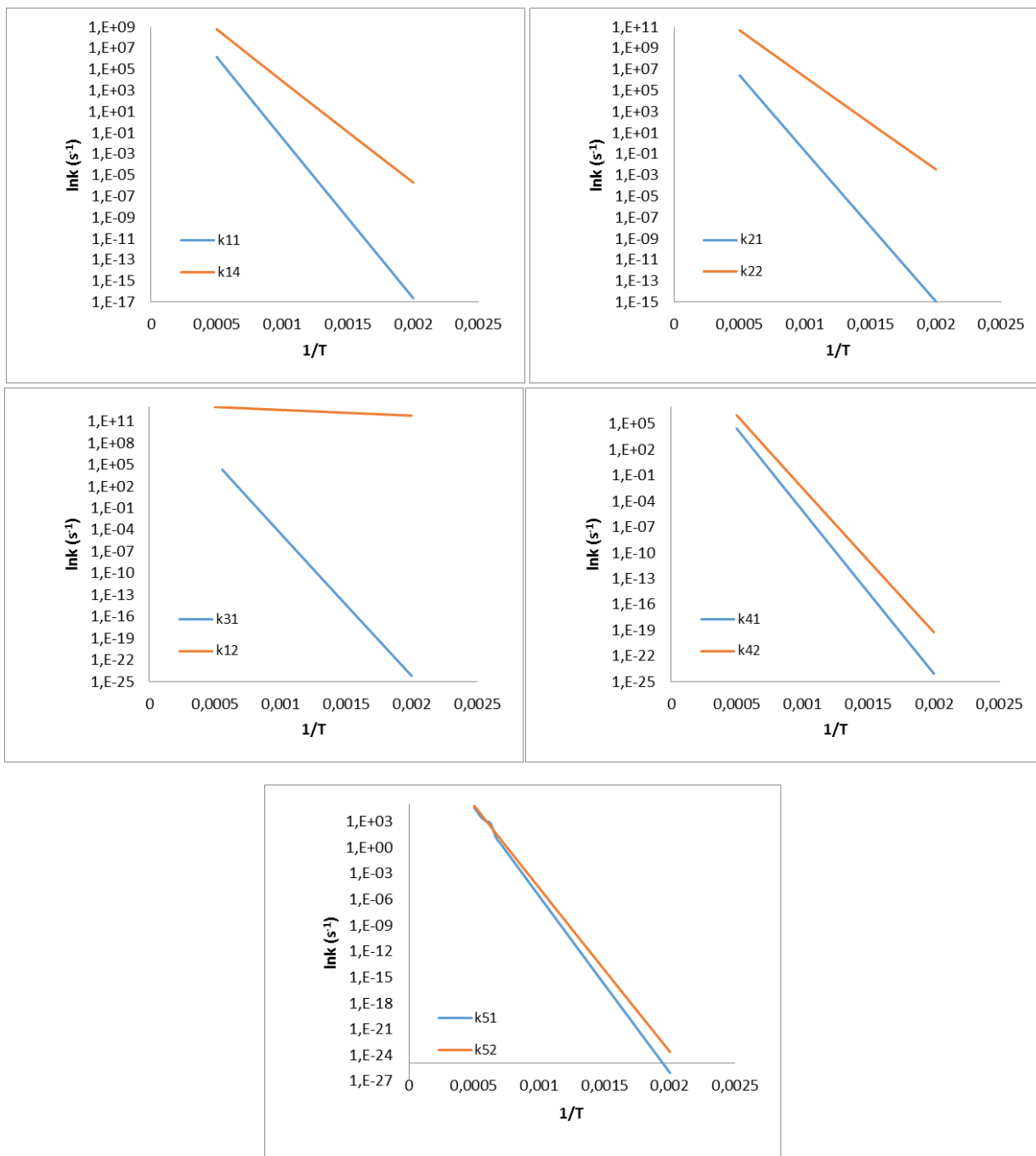
CO e propino são os produtos majoritários da dissociação unimolecular do furano e apresentam mais de uma via de formação. Entre as cinco reações estudadas, as reações 1, 3 e 4 são responsáveis pela formação desses produtos. A análise dessas reações mostra que em 500 K a reação 1 é fortemente favorecida em relação a formação do *cis*-formil-aleno, como já mencionado anteriormente e em comparação com a reação 4, a etapa  $k_{14}$  também mostra grande diferença em relação à etapa  $k_{42}$ . Em altas temperaturas esta diferença diminui consideravelmente, mas ainda assim é possível observar que a reação 1 é a etapa prioritária para formação dos produtos.

Uma comparação entre os valores dos coeficientes de velocidade para as etapas determinantes da velocidade da reação,  $k_{11}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{41}$ ,  $k_{51}$ , (Figura 32) mostra que em 500 K as reações 1 e 2 são as reações principais para a formação dos produtos. É possível observar ainda que a reação 2 é a principal reação tendo o maior coeficiente de velocidade em comparação com as outras etapas determinantes. A formação do ciclopropeno (reação 5) é a reação mais desfavorecida pela cinética.

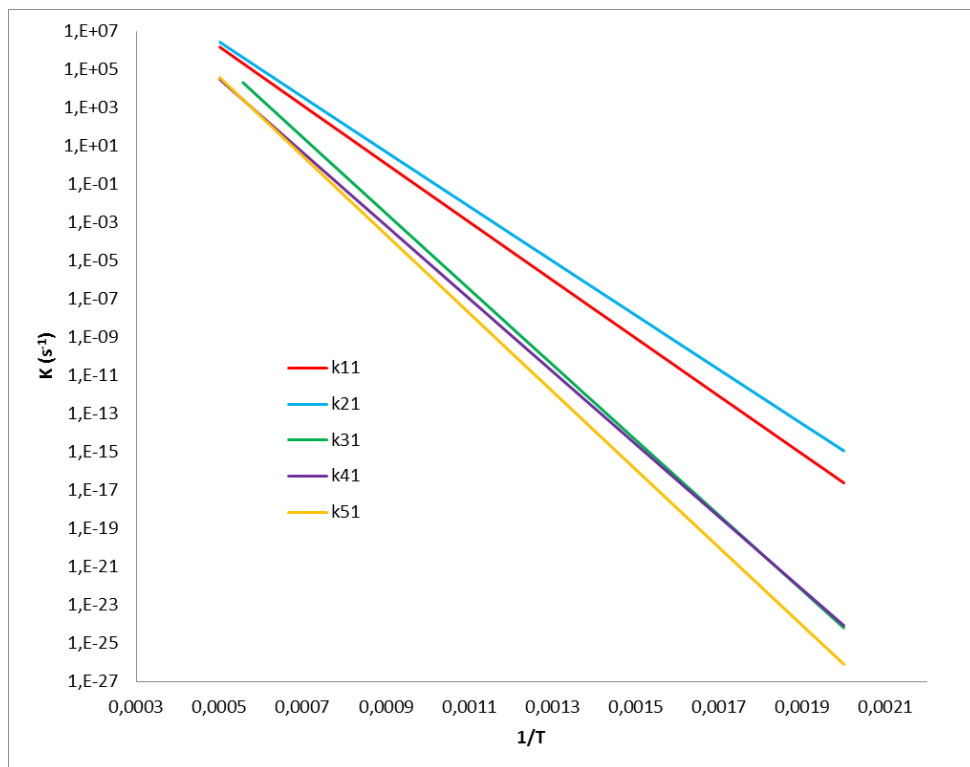
É importante lembrar que essa tendência corrobora com os dados para as barreiras de energia, tendo a reação 2 a menor barreira inicial e a reação 5 a maior. Porém, em altas

temperaturas esta tendência se mostra menos acentuada. Ainda que a reação 2 seja a reação mais favorecida, observa-se uma diminuição na diferença com a reação 1 e até mesmo com a reação 4. Destaca-se também que em altas temperaturas a formação do ciclopropeno torna-se mais expressiva, ultrapassando até mesmo a formação de CO e propino através da reação 4.

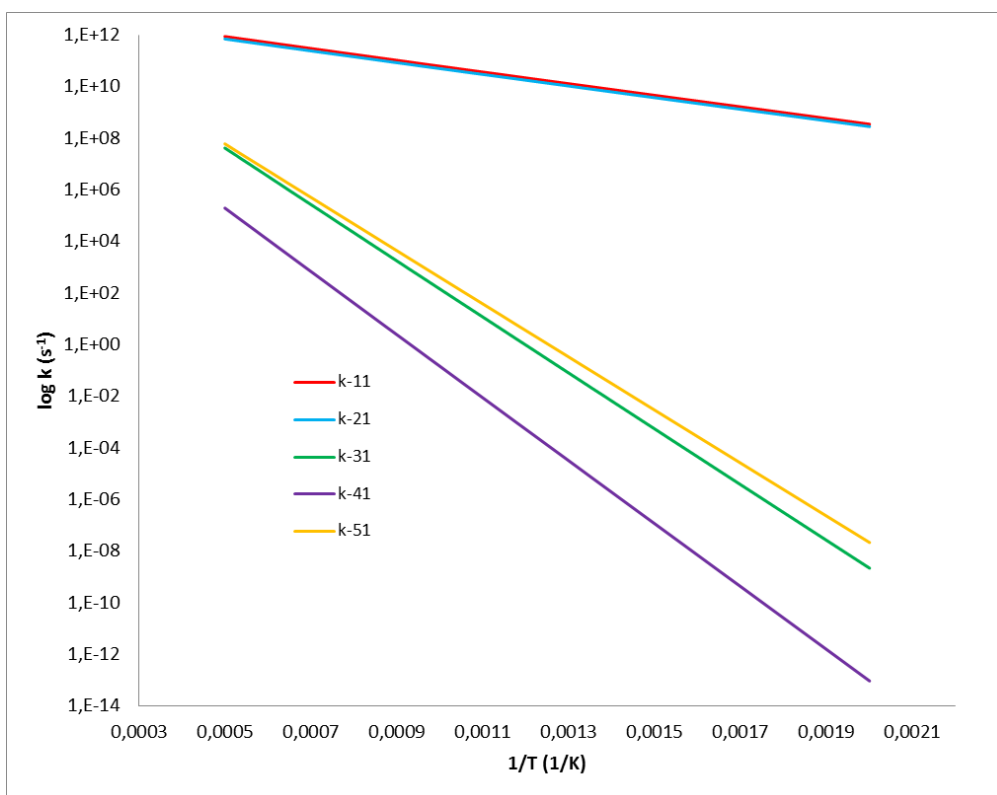
Foram calculados ainda os coeficientes de velocidade para as reações reversíveis do mecanismo proposto, por meio dos dados termodinâmicos da reação. Os coeficientes são apresentados na tabela 3. Uma comparação análoga à realizada entre as primeiras reações de cada caminho proposto,  $k_{11}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{41}$ ,  $k_{51}$ , porém agora observando as reações inversas ( $-k_{11}$ ,  $-k_{21}$ ,  $-k_{41}$ ,  $-k_{51}$ ), mostra que, novamente, a 500 K as reações 1 e 2 são as reações principais para a formação dos reagentes, tendo essas duas etapas coeficientes de velocidade praticamente idênticos. É observado ainda que, em temperaturas mais altas, diminui a diferença entre as outras etapas.



**Figura 32: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade para a etapa determinante da velocidade da reação (azul) e a segunda etapa mais lenta (laranja). Valores de temperatura em K**



**Figura 33: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as etapas determinantes das reações 1,2, 3, 4 e 5. Temperaturas em K.**



**Figura 34: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as reações inversas, determinantes das reações 1,2,3, 4 e 5. Temperaturas em K.**

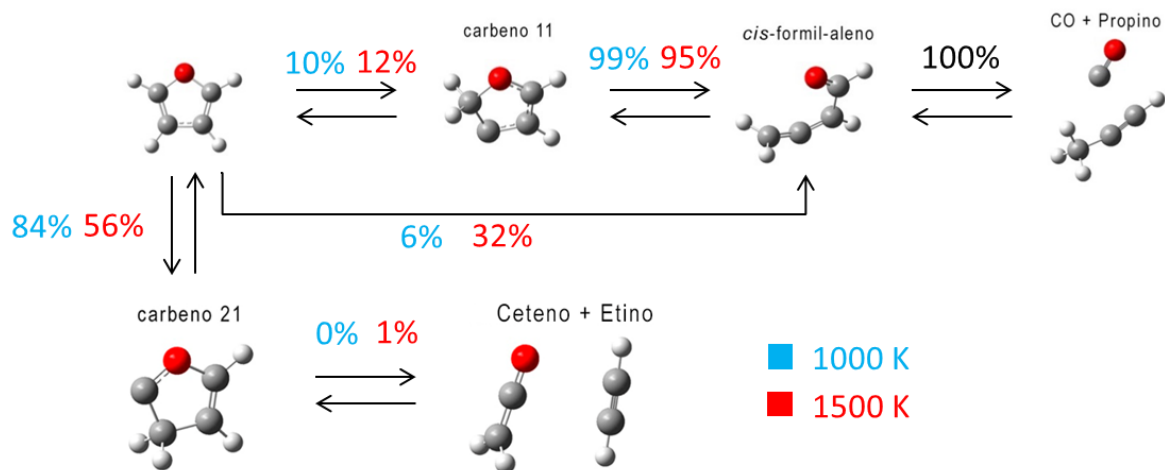
**Tabela 3: Valores de coeficiente de velocidade para as reações inversas da dissociação unimolecular do furano em 500 a 2000 K, base aug-cc-pVDZ.**

T (K)	Reação 1				Reação 2		Reação 3	Reação 4		Reação 5	
	$k_{-11}$	$k_{-12}$	$k_{-13}$	$k_{-14}$	$k_{-21}$	$k_{-22}$	$k_{-31}$	$k_{-41}$	$k_{-42}$	$k_{-51}$	$k_{-52}$
500	$3,500.10^{+8}$	$2,850.10^{-4}$	$1,690.10^{+9}$	$4,300.10^{-32}$	$2,820.10^{+8}$	$1,840.10^{-32}$	$2,200.10^{-9}$	$9,340.10^{-14}$	$4,680.10^{-47}$	$2,160.10^{-8}$	$4,090.10^{-50}$
600	$1,950.10^{+9}$	$9,230.10^{-2}$	$6,920.10^{+9}$	$5,030.10^{-29}$	$1,570.10^{+9}$	$2,210.10^{-29}$	$8,640.10^{-6}$	$1,080.10^{-9}$	$2,270.10^{-41}$	$5,680.10^{-5}$	$6,290.10^{-44}$
700	$6,650.10^{+9}$	$5,700.10^{+0}$	$1,900.10^{+10}$	$8,340.10^{-27}$	$5,390.10^{+9}$	$3,660.10^{-27}$	$3,240.10^{-3}$	$8,640.10^{-7}$	$2,810.10^{-37}$	$1,590.10^{-2}$	$1,780.10^{-39}$
800	$1,680.10^{+10}$	$1,250.10^{+2}$	$4,080.10^{+10}$	$4,060.10^{-25}$	$1,360.10^{+10}$	$1,750.10^{-25}$	$2,790.10^{-1}$	$1,300.10^{-4}$	$3,480.10^{-34}$	$1,090.10^{+0}$	$4,080.10^{-36}$
900	$3,460.10^{+10}$	$1,380.10^{+3}$	$7,370.10^{+10}$	$8,680.10^{-24}$	$2,800.10^{+10}$	$3,670.10^{-24}$	$8,980.10^{+0}$	$6,440.10^{-3}$	$9,210.10^{-32}$	$2,930.10^{+1}$	$1,750.10^{-33}$
1000	$6,190.10^{+10}$	$9,460.10^{+3}$	$1,180.10^{+11}$	$1,040.10^{-22}$	$5,000.10^{+10}$	$4,280.10^{-23}$	$1,450.10^{+2}$	$1,470.10^{-1}$	$8,250.10^{-30}$	$4,090.10^{+2}$	$2,310.10^{-31}$
1100	$9,970.10^{+10}$	$4,560.10^{+4}$	$1,750.10^{+11}$	$8,190.10^{-22}$	$8,040.10^{+10}$	$3,270.10^{-22}$	$1,410.10^{+3}$	$1,900.10^{+0}$	$3,350.10^{-28}$	$3,550.10^{+3}$	$1,290.10^{-29}$
1200	$1,490.10^{+11}$	$1,690.10^{+5}$	$2,420.10^{+11}$	$4,670.10^{-21}$	$1,200.10^{+11}$	$1,810.10^{-21}$	$9,470.10^{+3}$	$1,600.10^{+1}$	$7,480.10^{-27}$	$2,150.10^{+4}$	$3,750.10^{-28}$
1300	$2,080.10^{+11}$	$5,120.10^{+5}$	$3,180.10^{+11}$	$2,080.10^{-20}$	$1,680.10^{+11}$	$7,830.10^{-21}$	$4,740.10^{+4}$	$9,770.10^{+1}$	$1,060.10^{-25}$	$9,860.10^{+4}$	$6,610.10^{-27}$
1400	$2,790.10^{+11}$	$1,330.10^{+6}$	$4,030.10^{+11}$	$7,590.10^{-20}$	$2,240.10^{+11}$	$2,790.10^{-20}$	$1,890.10^{+5}$	$4,610.10^{+2}$	$1,040.10^{-24}$	$3,650.10^{+5}$	$7,860.10^{-26}$
1500	$3,590.10^{+11}$	$3,020.10^{+6}$	$4,940.10^{+11}$	$2,370.10^{-19}$	$2,890.10^{+11}$	$8,480.10^{-20}$	$6,250.10^{+5}$	$1,770.10^{+3}$	$7,590.10^{-24}$	$1,130.10^{+6}$	$6,810.10^{-25}$
1600	$4,480.10^{+11}$	$6,210.10^{+6}$	$5,910.10^{+11}$	$6,490.10^{-19}$	$3,600.10^{+11}$	$2,270.10^{-19}$	$1,780.10^{+6}$	$5,740.10^{+3}$	$4,390.10^{-23}$	$3,060.10^{+6}$	$4,560.10^{-24}$
1700	$5,460.10^{+11}$	$1,170.10^{+7}$	$6,920.10^{+11}$	$1,600.10^{-18}$	$4,380.10^{+11}$	$5,450.10^{-19}$	$4,510.10^{+6}$	$1,620.10^{+4}$	$2,080.10^{-22}$	$7,360.10^{+6}$	$2,460.10^{-23}$
1800	$6,500.10^{+11}$	$2,070.10^{+7}$	$7,960.10^{+11}$	$3,580.10^{-18}$	$5,210.10^{+11}$	$1,200.10^{-18}$	$1,030.10^{+7}$	$4,100.10^{+4}$	$8,390.10^{-22}$	$1,600.10^{+7}$	$1,110.10^{-22}$
1900	$7,600.10^{+11}$	$3,430.10^{+7}$	$9,030.10^{+11}$	$7,460.10^{-18}$	$6,100.10^{+11}$	$2,450.10^{-18}$	$2,150.10^{+7}$	$9,370.10^{+4}$	$2,940.10^{-21}$	$3,220.10^{+7}$	$4,320.10^{-22}$
2000	$8,760.10^{+11}$	$5,410.10^{+7}$	$1,010.10^{+12}$	$1,450.10^{-17}$	$7,020.10^{+11}$	$4,680.10^{-18}$	$4,170.10^{+7}$	$1,970.10^{+5}$	$9,150.10^{-21}$	$6,040.10^{+7}$	$1,470.10^{-21}$



Para os valores de coeficiente de velocidade calculados através da interpolação, os valores se mostraram análogos àqueles no conjunto de bases pVDZ, o que fica evidente ao se analisar suas ordens de grandeza. Os resultados obtidos através das propriedades moleculares calculadas nas bases aug-cc-pVDZ (accd), aug-cc-pVTZ (acct) e aug-cc-pVQZ (accq) estão compilados nas tabelas a seguir. Analisando ainda, os valores dos coeficientes de velocidade, é possível observar algumas relações na formação dos produtos. Em 1000 K, aproximadamente dez por cento da concentração de furano forma carbeno 11 e seis por cento forma cis-formil-aleno. Nessas condições, 84 % do furano em reação produz carbeno 21, e quantidades ínfimas produzem 3-buten-1-ol (reação 4) e o formil-ciclo-propeno. Contudo, a formação dos produtos da reação 2, ceteno e etino, não é observada. Isso se deve ao alto favorecimento à reação reversível ( $k_{-21}$ ), onde a 1000 K, 100% do carbeno 21 retorna a furano. O mesmo comportamento não é observado para o carbeno 11. Ainda que, apenas um décimo do reagente inicial reaja pela reação 1, praticamente todo o carbeno 1 segue o caminho de reação em direção a formação de cis-formil-aleno. Sob temperaturas mais altas (1500 K), nota-se um aumento da participação da reação 1, e uma diminuição da reação 2. Aproximadamente 12 % da concentração de furano reagem formando o carbeno 1, aumentando conseqüentemente a formação dos produtos CO e propino. Para a reação 2, em 1500 K, 56 % do furano forma o carbeno 21. Novamente, a reação 2 não é a majoritária devido a altíssima reversibilidade da etapa 21. Aproximadamente, nas temperaturas mais altas do intervalo estudado, apenas um por cento do carbeno 21 reage formando os produtos ceteno e etino, enquanto 99 % reage formando novamente furano. Sob temperaturas mais altas, a reação 3 é consideravelmente favorecida, uma vez que 32 % do furano reage por esse caminho, formando cis-formil-aleno sem passar pelo carbeno 11. Essa constatação levanta um ponto interessante sobre o mecanismo geral: ainda que a reação iniciada pela migração de um átomo de hidrogênio seja a principal forma de iniciação da dissociação, tendo de 94 % a 68 % (reação 1 + reação 2) de preferência no consumo de furano, em altas temperaturas, a formação dos produtos é muito dependente da abertura direta do anel de furano (reação 3), sendo responsável por 32 % do consumo de reagente, frente aos 12 % da migração de H (reação 1). Ainda que a primeira etapa da reação 2 seja majoritária, sua reversibilidade não a torna competitiva com relação a formação dos produtos. Analisando os coeficientes de velocidade para a reação 5, nota-se que, da quantidade desprezível de furano convertida em formil-ciclopropeno (algo próximo de 0,07 %), praticamente todo esse retorna a furano, formando os produtos CO e ciclopropeno em quantidades não relevantes. Tal informação vai de encontro

com a alta barreira observada para essa reação, como pôde ser observada na figura 17. Um esboço para a proporção de formação das espécies e seus consumos é apresentado na figura 35.



**Figura 35: Porcentual da participação das etapas no mecanismo para o consumo de furano e formação dos principais produtos.**

**Tabela 4: Coeficientes de velocidade para as etapas da reação 1 nas diferentes bases.**

T (K)	Reação 1											
	k11 - accd	k11 - acct	k11 - accq	k12 - accd	k12 - acct	k12 - accq	k13 - accd	k13 - acct	k13 - accq	k14 - accd	k14 - acct	k14 - accq
500	2,43.10 <sup>-17</sup>	3,18.10 <sup>-18</sup>	2,15.10 <sup>-18</sup>	6,12.10 <sup>+11</sup>	8,75.10 <sup>+11</sup>	8,45.10 <sup>+11</sup>	1,79.10 <sup>+10</sup>	1,70.10 <sup>+10</sup>	1,65.10 <sup>+10</sup>	2,03.10 <sup>-6</sup>	4,66.10 <sup>-8</sup>	5,95.10 <sup>-8</sup>
600	2,67.10 <sup>-12</sup>	4,94.10 <sup>-13</sup>	3,57.10 <sup>-13</sup>	1,11.10 <sup>+12</sup>	1,49.10 <sup>+12</sup>	1,45.10 <sup>+12</sup>	4,66.10 <sup>+10</sup>	4,43.10 <sup>+10</sup>	4,26.10 <sup>+10</sup>	3,07.10 <sup>-3</sup>	1,43.10 <sup>-4</sup>	1,80.10 <sup>-4</sup>
700	1,08.10 <sup>-8</sup>	2,55.10 <sup>-9</sup>	1,93.10 <sup>-9</sup>	1,72.10 <sup>+12</sup>	2,20.10 <sup>+12</sup>	2,14.10 <sup>+12</sup>	9,24.10 <sup>+10</sup>	8,76.10 <sup>+10</sup>	8,37.10 <sup>+10</sup>	5,86.10 <sup>-1</sup>	4,56.10 <sup>-2</sup>	5,66.10 <sup>-2</sup>
800	5,51.10 <sup>-6</sup>	1,56.10 <sup>-6</sup>	1,22.10 <sup>-6</sup>	2,38.10 <sup>+12</sup>	2,95.10 <sup>+12</sup>	2,89.10 <sup>+12</sup>	1,55.10 <sup>+11</sup>	1,46.10 <sup>+11</sup>	1,39.10 <sup>+11</sup>	3,06.10 <sup>+1</sup>	3,49.10 <sup>+0</sup>	4,29.10 <sup>+0</sup>
900	7,08.10 <sup>-4</sup>	2,31.10 <sup>-4</sup>	1,86.10 <sup>-4</sup>	3,08.10 <sup>+12</sup>	3,71.10 <sup>+12</sup>	3,64.10 <sup>+12</sup>	2,31.10 <sup>+11</sup>	2,19.10 <sup>+11</sup>	2,07.10 <sup>+11</sup>	6,72.10 <sup>+2</sup>	1,03.10 <sup>+2</sup>	1,26.10 <sup>+2</sup>
1000	3,46.10 <sup>-2</sup>	1,26.10 <sup>-2</sup>	1,04.10 <sup>-2</sup>	3,79.10 <sup>+12</sup>	4,47.10 <sup>+12</sup>	4,39.10 <sup>+12</sup>	3,18.10 <sup>+11</sup>	3,01.10 <sup>+11</sup>	2,84.10 <sup>+11</sup>	8,02.10 <sup>+3</sup>	1,56.10 <sup>+3</sup>	1,90.10 <sup>+3</sup>
1100	8,37.10 <sup>-1</sup>	3,35.10 <sup>-1</sup>	2,80.10 <sup>-1</sup>	4,49.10 <sup>+12</sup>	5,21.10 <sup>+12</sup>	5,12.10 <sup>+12</sup>	4,14.10 <sup>+11</sup>	3,91.10 <sup>+11</sup>	3,68.10 <sup>+11</sup>	6,14.10 <sup>+4</sup>	1,45.10 <sup>+4</sup>	1,76.10 <sup>+4</sup>
1200	1,19.10 <sup>+1</sup>	5,15.10 <sup>+0</sup>	4,38.10 <sup>+0</sup>	5,17.10 <sup>+12</sup>	5,91.10 <sup>+12</sup>	5,83.10 <sup>+12</sup>	5,15.10 <sup>+11</sup>	4,87.10 <sup>+11</sup>	4,57.10 <sup>+11</sup>	3,36.10 <sup>+5</sup>	9,36.10 <sup>+4</sup>	1,13.10 <sup>+5</sup>
1300	1,13.10 <sup>+2</sup>	5,22.10 <sup>+1</sup>	4,49.10 <sup>+1</sup>	5,83.10 <sup>+12</sup>	6,59.10 <sup>+12</sup>	6,50.10 <sup>+12</sup>	6,20.10 <sup>+11</sup>	5,86.10 <sup>+11</sup>	5,49.10 <sup>+11</sup>	1,42.10 <sup>+6</sup>	4,55.10 <sup>+5</sup>	5,47.10 <sup>+5</sup>
1400	7,83.10 <sup>+2</sup>	3,80.10 <sup>+2</sup>	3,31.10 <sup>+2</sup>	6,47.10 <sup>+12</sup>	7,23.10 <sup>+12</sup>	7,14.10 <sup>+12</sup>	7,27.10 <sup>+11</sup>	6,87.10 <sup>+11</sup>	6,43.10 <sup>+11</sup>	4,91.10 <sup>+6</sup>	1,77.10 <sup>+6</sup>	2,12.10 <sup>+6</sup>
1500	4,18.10 <sup>+3</sup>	2,13.10 <sup>+3</sup>	1,87.10 <sup>+3</sup>	7,07.10 <sup>+12</sup>	7,84.10 <sup>+12</sup>	7,75.10 <sup>+12</sup>	8,34.10 <sup>+11</sup>	7,88.10 <sup>+11</sup>	7,37.10 <sup>+11</sup>	1,44.10 <sup>+7</sup>	5,75.10 <sup>+6</sup>	6,88.10 <sup>+6</sup>
1600	1,81.10 <sup>+4</sup>	9,63.10 <sup>+3</sup>	8,52.10 <sup>+3</sup>	7,65.10 <sup>+12</sup>	8,41.10 <sup>+12</sup>	8,32.10 <sup>+12</sup>	9,41.10 <sup>+11</sup>	8,89.10 <sup>+11</sup>	8,30.10 <sup>+11</sup>	3,71.10 <sup>+7</sup>	1,62.10 <sup>+7</sup>	1,93.10 <sup>+7</sup>
1700	6,63.10 <sup>+4</sup>	3,65.10 <sup>+4</sup>	3,25.10 <sup>+4</sup>	8,20.10 <sup>+12</sup>	8,95.10 <sup>+12</sup>	8,86.10 <sup>+12</sup>	1,05.10 <sup>+12</sup>	9,89.10 <sup>+11</sup>	9,22.10 <sup>+11</sup>	8,53.10 <sup>+7</sup>	4,03.10 <sup>+7</sup>	4,81.10 <sup>+7</sup>
1800	2,10.10 <sup>+5</sup>	1,19.10 <sup>+5</sup>	1,07.10 <sup>+5</sup>	8,72.10 <sup>+12</sup>	9,46.10 <sup>+12</sup>	9,37.10 <sup>+12</sup>	1,15.10 <sup>+12</sup>	1,09.10 <sup>+12</sup>	1,01.10 <sup>+12</sup>	1,79.10 <sup>+8</sup>	9,08.10 <sup>+7</sup>	1,08.10 <sup>+8</sup>
1900	5,89.10 <sup>+5</sup>	3,45.10 <sup>+5</sup>	3,11.10 <sup>+5</sup>	9,21.10 <sup>+12</sup>	9,95.10 <sup>+12</sup>	9,86.10 <sup>+12</sup>	1,25.10 <sup>+12</sup>	1,18.10 <sup>+12</sup>	1,10.10 <sup>+12</sup>	3,49.10 <sup>+8</sup>	1,88.10 <sup>+8</sup>	2,24.10 <sup>+8</sup>
2000	1,49.10 <sup>+6</sup>	8,96.10 <sup>+5</sup>	8,13.10 <sup>+5</sup>	9,67.10 <sup>+12</sup>	1,04.10 <sup>+13</sup>	1,03.10 <sup>+13</sup>	1,35.10 <sup>+12</sup>	1,28.10 <sup>+12</sup>	1,19.10 <sup>+12</sup>	6,36.10 <sup>+8</sup>	3,63.10 <sup>+8</sup>	4,31.10 <sup>+8</sup>

**Tabela 5: Coeficientes de velocidade para as etapas das reações 2 e 3 nas diferentes bases.**

T (K)	Reação 2						Reação 3		
	k21 - accd	k21 - acct	k21 - accq	k22 - accd	k22 - acct	k22 - accq	k31 - accd	k31 - acct	k31 - accq
500	1,15.10 <sup>-15</sup>	1,74.10 <sup>-16</sup>	1,28.10 <sup>-16</sup>	3,50.10 <sup>-03</sup>	2,64.10 <sup>-02</sup>	2,78.10 <sup>-02</sup>	6,45.10 <sup>-25</sup>	3,14.10 <sup>-26</sup>	2,35.10 <sup>-20</sup>
600	6,04.10 <sup>-11</sup>	1,42.10 <sup>-11</sup>	1,10.10 <sup>-11</sup>	2,71.10 <sup>-00</sup>	1,41.10 <sup>+1</sup>	1,46.10 <sup>+1</sup>	2,22.10 <sup>-18</sup>	1,81.10 <sup>-19</sup>	1,45.10 <sup>-14</sup>
700	1,44.10 <sup>-7</sup>	4,66.10 <sup>-8</sup>	3,75.10 <sup>-8</sup>	3,24.10 <sup>+02</sup>	1,28.10 <sup>+3</sup>	1,33.10 <sup>+3</sup>	1,07.10 <sup>-13</sup>	1,26.10 <sup>-14</sup>	2,04.10 <sup>-10</sup>
800	4,98.10 <sup>-5</sup>	2,04.10 <sup>-5</sup>	1,68.10 <sup>-5</sup>	1,19.10 <sup>+04</sup>	3,84.10 <sup>+4</sup>	3,95.10 <sup>+4</sup>	3,54.10 <sup>-10</sup>	5,52.10 <sup>-11</sup>	2,70.10 <sup>-7</sup>
900	4,72.10 <sup>-3</sup>	2,32.10 <sup>-3</sup>	1,96.10 <sup>-3</sup>	1,97.10 <sup>+05</sup>	5,45.10 <sup>+5</sup>	5,60.10 <sup>+5</sup>	1,96.10 <sup>-7</sup>	3,78.10 <sup>-8</sup>	7,30.10 <sup>-5</sup>
1000	1,81.10 <sup>-1</sup>	1,03.10 <sup>-1</sup>	8,86.10 <sup>-2</sup>	1,87.10 <sup>+06</sup>	4,58.10 <sup>+6</sup>	4,69.10 <sup>+6</sup>	3,09.10 <sup>-5</sup>	7,08.10 <sup>-6</sup>	6,49.10 <sup>-3</sup>
1100	3,60.10 <sup>+0</sup>	2,31.10 <sup>+0</sup>	2,01.10 <sup>+0</sup>	1,19.10 <sup>+07</sup>	2,62.10 <sup>+7</sup>	2,68.10 <sup>+7</sup>	1,95.10 <sup>-3</sup>	5,15.10 <sup>-4</sup>	2,57.10 <sup>-1</sup>
1200	4,37.10 <sup>+1</sup>	3,09.10 <sup>+1</sup>	2,72.10 <sup>+1</sup>	5,53.10 <sup>+07</sup>	1,12.10 <sup>+8</sup>	1,15.10 <sup>+8</sup>	6,20.10 <sup>-2</sup>	1,84.10 <sup>-2</sup>	5,53.10 <sup>+0</sup>
1300	3,62.10 <sup>+2</sup>	2,78.10 <sup>+2</sup>	2,47.10 <sup>+2</sup>	2,03.10 <sup>+08</sup>	3,85.10 <sup>+8</sup>	3,93.10 <sup>+8</sup>	1,16.10 <sup>+0</sup>	3,80.10 <sup>-1</sup>	7,44.10 <sup>+1</sup>
1400	2,22.10 <sup>+3</sup>	1,83.10 <sup>+3</sup>	1,64.10 <sup>+3</sup>	6,21.10 <sup>+08</sup>	1,11.10 <sup>+9</sup>	1,13.10 <sup>+9</sup>	1,43.10 <sup>+1</sup>	5,10.10 <sup>+0</sup>	6,92.10 <sup>+2</sup>
1500	1,07.10 <sup>+4</sup>	9,41.10 <sup>+3</sup>	8,50.10 <sup>+3</sup>	1,64.10 <sup>+09</sup>	2,78.10 <sup>+9</sup>	2,83.10 <sup>+9</sup>	1,27.10 <sup>+2</sup>	4,86.10 <sup>+1</sup>	4,79.10 <sup>+3</sup>
1600	4,25.10 <sup>+4</sup>	3,94.10 <sup>+4</sup>	3,58.10 <sup>+4</sup>	3,81.10 <sup>+09</sup>	6,21.10 <sup>+9</sup>	6,30.10 <sup>+9</sup>	8,57.10 <sup>+2</sup>	3,49.10 <sup>+2</sup>	2,61.10 <sup>+4</sup>
1700	1,44.10 <sup>+5</sup>	1,40.10 <sup>+5</sup>	1,28.10 <sup>+5</sup>	8,05.10 <sup>+09</sup>	1,26.10 <sup>+10</sup>	1,28.10 <sup>+10</sup>	4,63.10 <sup>+3</sup>	1,99.10 <sup>+3</sup>	1,16.10 <sup>+5</sup>
1800	4,25.10 <sup>+5</sup>	4,31.10 <sup>+5</sup>	3,95.10 <sup>+5</sup>	1,56.10 <sup>+10</sup>	2,37.10 <sup>+10</sup>	2,40.10 <sup>+10</sup>	2,08.10 <sup>+4</sup>	9,37.10 <sup>+3</sup>	4,40.10 <sup>+5</sup>
1900	1,12.10 <sup>+6</sup>	1,18.10 <sup>+6</sup>	1,09.10 <sup>+6</sup>	2,83.10 <sup>+10</sup>	4,17.10 <sup>+10</sup>	4,22.10 <sup>+10</sup>	7,95.10 <sup>+4</sup>	3,75.10 <sup>+4</sup>	1,45.10 <sup>+6</sup>
2000	2,69E <sup>+6</sup>	2,92E <sup>+6</sup>	2,71E <sup>+6</sup>	4,83E <sup>+10</sup>	6,93E <sup>+10</sup>	7,01E <sup>+10</sup>	-	1,31E <sup>+5</sup>	4,23E <sup>+6</sup>

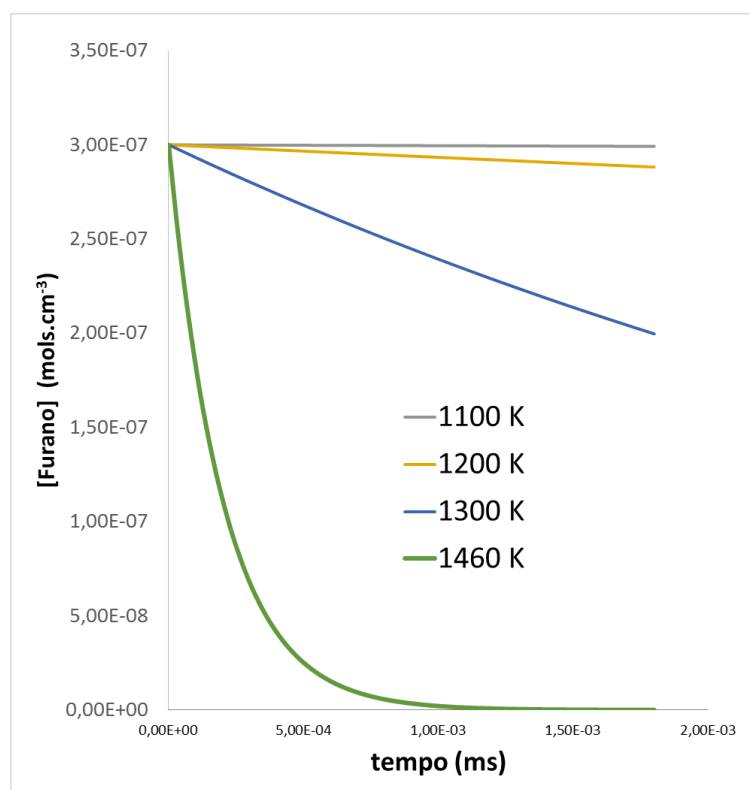
**Tabela 6: Coeficientes de velocidade para as etapas das reações 4 e 5 nas diferentes bases.**

T (K)	Reação 4						Reação 5					
	k41 - accd	k41 - acct	k41 - accq	k42 - accd	k42 - acct	k42 - accq	k51 - accd	k51 - acct	k51 - accq	k52 - accd	k52 - acct	k52 - accq
500	8,51.10 <sup>-25</sup>	2,54.10 <sup>-26</sup>	1,87.10 <sup>-26</sup>	5,72.10 <sup>-20</sup>	7,23.10 <sup>-20</sup>	8,60.10 <sup>-20</sup>	8,02.10 <sup>-27</sup>	5,63.10 <sup>-27</sup>	3,61.10 <sup>-27</sup>	2,17.10 <sup>-24</sup>	1,74.10 <sup>-24</sup>	1,77.10 <sup>-24</sup>
600	1,76.10 <sup>-18</sup>	9,62.10 <sup>-20</sup>	7,44.10 <sup>-20</sup>	2,14.10 <sup>-14</sup>	2,63.10 <sup>-14</sup>	3,04.10 <sup>-14</sup>	4,85.10 <sup>-20</sup>	3,61.10 <sup>-20</sup>	2,49.10 <sup>-20</sup>	4,19.10 <sup>-18</sup>	3,48.10 <sup>-18</sup>	3,53.10 <sup>-18</sup>
700	5,80.10 <sup>-14</sup>	4,89.10 <sup>-15</sup>	3,93.10 <sup>-15</sup>	2,11.10 <sup>-10</sup>	2,54.10 <sup>-10</sup>	2,87.10 <sup>-10</sup>	3,47.10 <sup>-15</sup>	2,69.10 <sup>-15</sup>	1,96.10 <sup>-15</sup>	1,33.10 <sup>-13</sup>	1,13.10 <sup>-13</sup>	1,15.10 <sup>-13</sup>
800	1,44.10 <sup>-10</sup>	1,68.10 <sup>-11</sup>	1,38.10 <sup>-11</sup>	2,13.10 <sup>-7</sup>	2,51.10 <sup>-7</sup>	2,80.10 <sup>-7</sup>	1,54.10 <sup>-11</sup>	1,23.10 <sup>-11</sup>	9,35.10 <sup>-12</sup>	3,23.10 <sup>-10</sup>	2,80.10 <sup>-10</sup>	2,83.10 <sup>-10</sup>
900	6,32.10 <sup>-8</sup>	9,50.10 <sup>-9</sup>	8,01.10 <sup>-9</sup>	4,68.10 <sup>-5</sup>	5,44.10 <sup>-5</sup>	5,99.10 <sup>-5</sup>	1,06.10 <sup>-8</sup>	8,76.10 <sup>-9</sup>	6,84.10 <sup>-9</sup>	1,40.10 <sup>-7</sup>	1,23.10 <sup>-7</sup>	1,24.10 <sup>-7</sup>
1000	8,28.10 <sup>-6</sup>	1,52.10 <sup>-6</sup>	1,31.10 <sup>-6</sup>	3,52.10 <sup>-3</sup>	4,04.10 <sup>-3</sup>	4,41.10 <sup>-3</sup>	2,01.10 <sup>-6</sup>	1,68.10 <sup>-6</sup>	1,35.10 <sup>-6</sup>	1,81.10 <sup>-5</sup>	1,61.10 <sup>-5</sup>	1,63.10 <sup>-5</sup>
1100	4,49.10 <sup>-4</sup>	9,74.10 <sup>-5</sup>	8,47.10 <sup>-5</sup>	1,21.10 <sup>-1</sup>	1,38.10 <sup>-1</sup>	1,49.10 <sup>-1</sup>	1,46.10 <sup>-4</sup>	1,25.10 <sup>-4</sup>	1,02.10 <sup>-4</sup>	9,74.10 <sup>-4</sup>	8,75.10 <sup>-4</sup>	8,82.10 <sup>-4</sup>
1200	1,26.10 <sup>-2</sup>	3,13.10 <sup>-3</sup>	2,75.10 <sup>-3</sup>	2,33.10 <sup>+0</sup>	2,62.10 <sup>+0</sup>	2,82.10 <sup>+0</sup>	5,25.10 <sup>-3</sup>	4,54.10 <sup>-3</sup>	3,77.10 <sup>-3</sup>	2,70.10 <sup>-2</sup>	2,45.10 <sup>-2</sup>	2,47.10 <sup>-2</sup>
1300	2,11.10 <sup>-1</sup>	5,90.10 <sup>-2</sup>	5,24.10 <sup>-2</sup>	2,84.10 <sup>+1</sup>	3,17.10 <sup>+1</sup>	3,39.10 <sup>+1</sup>	1,09.10 <sup>-1</sup>	9,51.10 <sup>-2</sup>	8,02.10 <sup>-2</sup>	4,51.10 <sup>-1</sup>	4,12.10 <sup>-1</sup>	4,15.10 <sup>-1</sup>
1400	2,37.10 <sup>+0</sup>	7,32.10 <sup>-1</sup>	6,56.10 <sup>-1</sup>	2,43.10 <sup>+2</sup>	2,69.10 <sup>+2</sup>	2,86.10 <sup>+2</sup>	1,46.10 <sup>+0</sup>	1,29.10 <sup>+0</sup>	1,10.10 <sup>+0</sup>	5,05.10 <sup>+0</sup>	4,63.10 <sup>+0</sup>	4,66.10 <sup>+0</sup>
1500	1,94.10 <sup>+1</sup>	6,51.10 <sup>+0</sup>	5,88.10 <sup>+0</sup>	1,56.10 <sup>+3</sup>	1,72.10 <sup>+3</sup>	1,82.10 <sup>+3</sup>	1,39.10 <sup>+1</sup>	1,24.10 <sup>+1</sup>	1,07.10 <sup>+1</sup>	4,10.10 <sup>+1</sup>	3,78.10 <sup>+1</sup>	3,80.10 <sup>+1</sup>
1600	1,22.10 <sup>+2</sup>	4,41.10 <sup>+1</sup>	4,01.10 <sup>+1</sup>	7,96.10 <sup>+3</sup>	8,73.10 <sup>+3</sup>	9,21.10 <sup>+3</sup>	1,00.10 <sup>-1</sup>	9,02.10 <sup>+1</sup>	7,85.10 <sup>+1</sup>	2,56.10 <sup>+2</sup>	2,38.10 <sup>+2</sup>	2,39.10 <sup>+2</sup>
1700	6,17.10 <sup>+2</sup>	2,39.10 <sup>+2</sup>	2,18.10 <sup>+2</sup>	3,35.10 <sup>+4</sup>	3,66.10 <sup>+4</sup>	3,85.10 <sup>+4</sup>	5,73.10 <sup>+2</sup>	5,19.10 <sup>+2</sup>	4,55.10 <sup>+2</sup>	1,29.10 <sup>+3</sup>	1,20.10 <sup>+3</sup>	1,21.10 <sup>+3</sup>
1800	2,61.10 <sup>+3</sup>	1,07.10 <sup>+3</sup>	9,85.10 <sup>+2</sup>	1,21.10 <sup>+5</sup>	1,31.10 <sup>+5</sup>	1,37.10 <sup>+5</sup>	2,70.10 <sup>+3</sup>	2,46.10 <sup>+3</sup>	2,17.10 <sup>+3</sup>	5,45.10 <sup>+3</sup>	5,09.10 <sup>+3</sup>	5,12.10 <sup>+3</sup>
1900	9,51.10 <sup>+3</sup>	4,12.10 <sup>+3</sup>	3,80.10 <sup>+3</sup>	3,79.10 <sup>+5</sup>	4,10.10 <sup>+5</sup>	4,29.10 <sup>+5</sup>	1,08.10 <sup>+4</sup>	9,90.10 <sup>+3</sup>	8,80.10 <sup>+3</sup>	1,98.10 <sup>+4</sup>	1,85.10 <sup>+4</sup>	1,86.10 <sup>+4</sup>
2000	3,05.10 <sup>+4</sup>	1,38.10 <sup>+4</sup>	1,28.10 <sup>+4</sup>	1,06.10 <sup>+6</sup>	1,15.10 <sup>+6</sup>	1,20.10 <sup>+6</sup>	3,77.10 <sup>+4</sup>	3,47.10 <sup>+4</sup>	3,10.10 <sup>+4</sup>	6,31.10 <sup>+4</sup>	5,93.10 <sup>+4</sup>	5,96.10 <sup>+4</sup>

#### 4.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL DA REAÇÃO GLOBAL

Através dos coeficientes de velocidade encontrados para as etapas individuais, foi possível realizar uma análise da energia de ativação para a reação global considerando o mecanismo composto por reações elementares paralelas e consecutivas. Para esta análise, foram adotados os valores dos coeficientes de velocidade obtidos com a maior das três bases adotadas neste trabalho, a aug-cc-pVQZ.

As reações desse modelo são aquelas representadas nas figuras 12 a 16. Os parâmetros experimentais escolhidos para a simulação da dissociação, foram aqueles utilizados por Lifshitz e colaboradores (1987), com um intervalo de temperatura entre 1050 e 1460 K, concentração inicial de  $3.10^{-7}$  mol  $\text{cm}^{-3}$  de furano e com tempo de reação de  $1,8.10^{-3}$  s. Foram obtidos, sob as temperaturas de 500, 1050, 1100, 1200, 1300 e 1460 K, os dados de consumo da concentração de furano com o tempo. Para o estudo do mecanismo sem reversibilidade, não foi observada queda de concentração de reagente em 500 K. Tal consumo começou a ser observado, de forma discreta, apenas em 1050 K. A tabela 7 mostra os valores da decomposição, e na figura 36 pode ser observado o consumo de furano.



**Figura 36:** Consumo de furano em diferentes temperaturas.

Ainda que em 1100 K um consumo também já seja observado, esse só começa a se tornar expressivo em temperaturas superiores a 1200 K, um comportamento esperado de uma reação de dissociação unimolecular. A expressão a seguir (20) mostra como foram calculados os valores de coeficiente de velocidade aparente ( $k_{ap}$ ). Através dos dados da concentração de furano para cada tempo  $t$ , a equação 20 retorna os valores de  $k_{ap}$ .

$$[Furano] = [Furano]_0 \cdot e^{k_{ap}t} \quad (20)$$

Finalmente, com os valores de  $k_{ap}$  para cada temperatura, é plotado então o gráfico de Arrhenius  $\ln(k) \times T^{-1}$ , sendo obtidos os valores de  $E_a$  e  $A$  através da equação de Arrhenius para uma reação de primeira ordem. Os valores calculados foram, respectivamente 71,65 kcal/mol e  $2,57 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabela 7: Coeficientes de velocidade aparente (s-1) para os diferentes modelos propostos.**

	1050	1100	1200	1300	1460
<b>Mecanismo de reações irreversíveis, paralelas e consecutivas</b>	$3,20 \cdot 10^{-1}$	1,49	$2,23 \cdot 10^1$	$2,26 \cdot 10^2$	$4,96 \cdot 10^3$
<b>Mecanismo de reações reversível, paralelas e consecutivas</b>	$9,70 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-01}$	9,01	$1,06 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^3$

O procedimento foi repetido para o mesmo mecanismo, porém considerando todas as reações como sendo reversíveis. Um comportamento igual ao mecanismo irreversível foi observado para o consumo de furano, apenas acima de 1100 K uma queda expressiva pôde ser notada. Os valores de  $k_{ap}$ , porém, mostraram alguma diferença entre si, sendo os valores do mecanismo reversível, menores do que aqueles para o mecanismo reversível, com essa diferença mais acentuada nas menores temperaturas do intervalo. Essa é uma primeira evidência de que o aumento de temperatura diminui a importância da reversibilidade das reações, conclusão essa, que é ratificada pelos valores de  $E_a$  e  $A$  calculados para esse mecanismo reversível: 76,28 kcal/mol e  $7,20 \cdot 10^{+14} \text{ s}^{-1}$  respectivamente, valores próximos àqueles encontrados para o mecanismo irreversível.

Os valores calculados para  $E_a$  e  $A$  encontram-se em excelente acordo com dados presentes na literatura, como pode ser observado na tabela 8.

**Tabela 8: Comparação entre Ea e A, calculados e valores da literatura.**

	Temperatura (K)	A	Ea (kcal mol <sup>-1</sup> )
Calculado Irev.	1050-1460	<b>2,57.10<sup>14</sup></b>	<b>71,7</b>
Calculado Rev.	1050-1460	<b>7,20.10<sup>14</sup></b>	<b>76,3</b>
Lit. 1	1300 - 3000	2.00.10 <sup>15</sup>	78,9
Lit. 2	1100 - 1700	2.00.10 <sup>15</sup>	77,9
Lit. 3	960 - 1080	7.93.10 <sup>12</sup>	65,7
Lit. 4	1050 - 1460	2.69.10 <sup>15</sup>	78,4
Lit. 5	1100 - 1250	3.98.10 <sup>15</sup>	73,6

**Lit. 1: (Fulle *et al.*, 1998)**

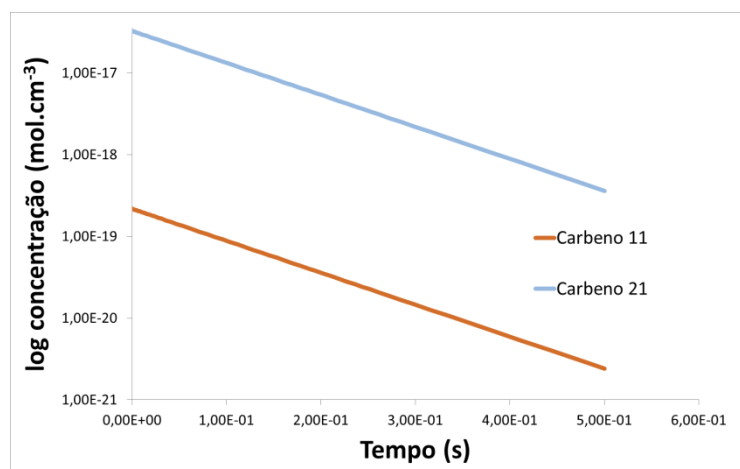
**Lit. 2: (Organ *et al.*, 1991)**

**Lit. 3: (Buinsma *et al.*, 1988)**

**Lit. 4: (Lifshitz *et al.*, 1987)**

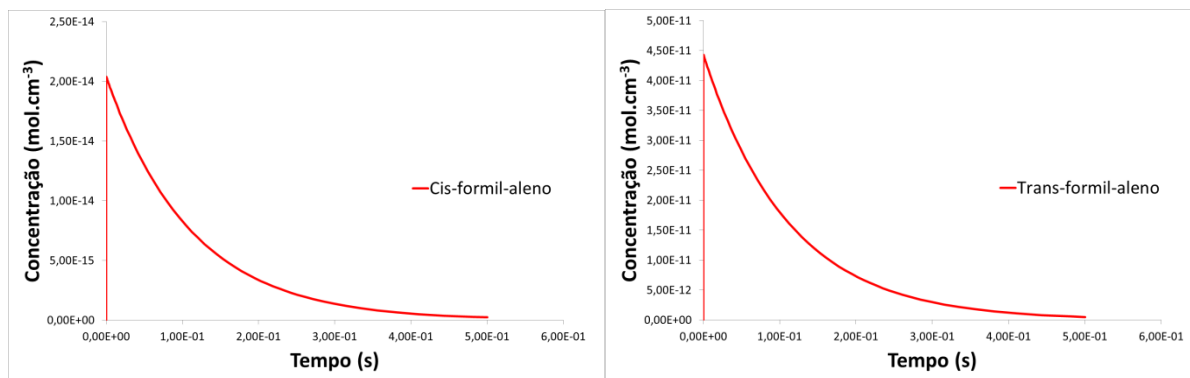
**Lit. 5: (Grela *et al.*, 1985)**

Assim como foi apresentada a curva para o consumo de furano, a seguir são mostradas as mesmas, para a formação dos produtos, intermediários e finais, das cinco reações, A 1000 K.

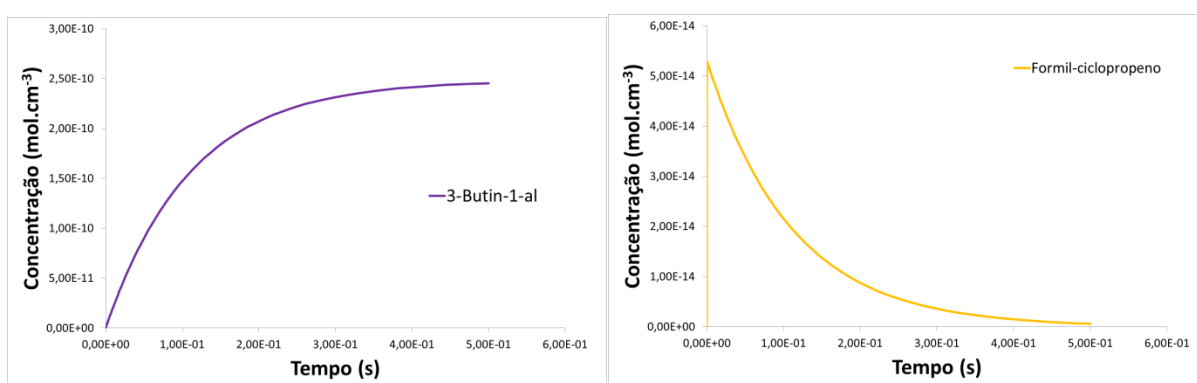


**Figura 37: Concentração de Carbeno 11 e 21 por tempo**

A figura 37 apresenta a concentração de carbeno 11 e 21 pelo tempo. É possível observar que a formação do carbeno 21 é altamente favorecida, em comparação com a do intermediário da reação 1. Esse comportamento pôde ser observado na proporção formada de ambas as espécies, assim como, na reversibilidade das suas reações.



**Figura 38: Concentração de cis-formil-aleno e trans-formil-aleno por tempo**

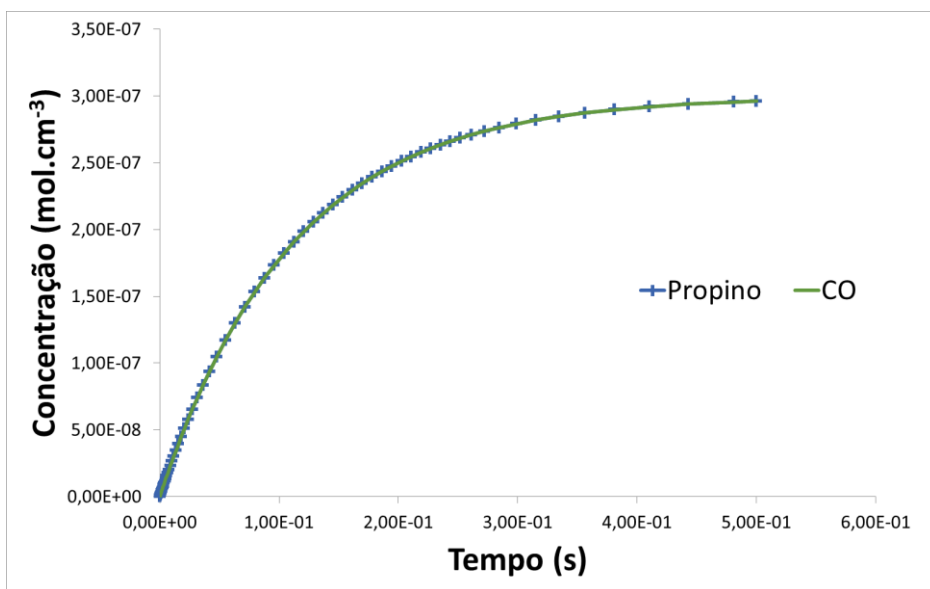


**Figura 39: Concentração de 3-butin-1-al e formil ciclopropeno por tempo**

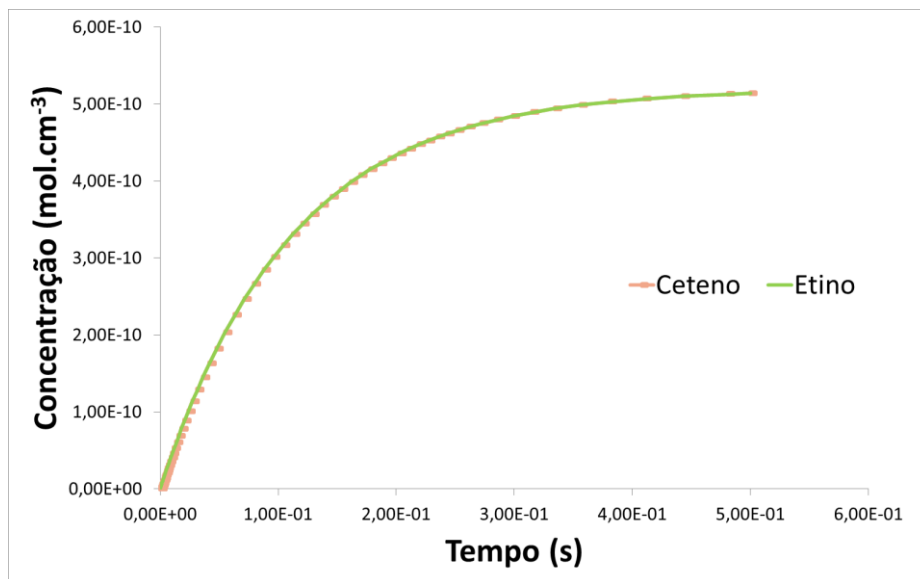
A figura 38 mostra os intermediários seguintes ao carbeno 11, para a reação 1. É possível observar o pico de concentração no início, seguida de queda, que evidencia a formação dos produtos. Já na figura 39, a concentração de 3-butin-1-al mostra um acúmulo ao longo do tempo. Sendo essa espécie pertencente à reação 4, o esperado seria observar uma queda de sua concentração, seguida da formação de CO e propino. Contudo, a alta barreira observada para a formação de TS 42 (figura 17), evidencia que concentrações desprezíveis dessa espécie seguem o caminho de reação. Ainda na figura 39, após a formação do formil-ciclopropeno, ocorre a queda esperada de sua concentração, mostrando a formação do produto, ciclopropeno. Ainda que a reação 5 apresente as maiores barreiras dentre as reações estudadas, não acontece um acúmulo do intermediário, como foi observado na reação 4. Apesar das altas barreiras, contudo, é possível constatar as baixas concentrações envolvidas na reação 5, o que corrobora com a baixa porcentagem de furano que se decompõe por essa reação e as quantidades desprezíveis de ciclopropeno formadas.

A figura 40, a seguir, mostra as curvas de formação de CO e propino. Como esperado, vê-se um aumento de concentração de ambas as espécies ao longo da coordenada de reação,

concentrações essas, oriundas da reação 1, 3 e 4. Já na figura 41, as concentrações dos produtos ceteno e etino são mostradas, oriundas da reação 2. Finalmente, na figura 42, tem-se a concentração de ciclopropeno, produto da reação 5. Comparando as três figuras e o conjunto de curvas, pode ser observado como a formação de propino e CO é favorecida. As concentrações de ceteno e etino, frente aos produtos da reação 1,3 e 4, tem uma diferença da ordem de  $10^{-3}$ , enquanto que a formação de ciclopropeno, mostra uma diferença de concentração ainda maior, na ordem de  $10^{-9}$ . Fica evidenciado assim, a formação de CO e propino como a majoritária para a decomposição unimolecular do furano, sendo esses produtos, formados principalmente pela migração de hidrogênio, iniciadora da reação 1.

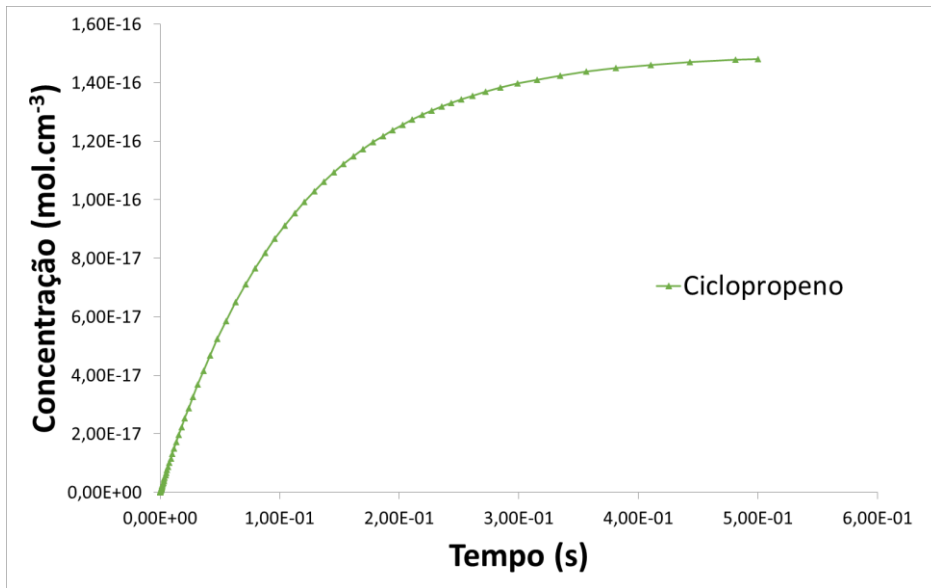


**Figura 40: Concentração de propino e CO por tempo**





**Figura 41: Concentração de Ceteno e Etino por tempo**



**Figura 42: Concentração de ciclopropeno por tempo**

## 5 CONCLUSÕES

Caminhos de reação já descritos em literatura foram reproduzidos e novas maneiras de iniciação para o mecanismo foram propostas. Foi observada teoricamente a formação dos produtos sugeridos pela literatura e a formação de CO e propino como produtos majoritários, o que foi justificado tanto devido a barreira para sua formação, quanto pelos valores dos coeficientes de velocidade das reações que formam estes produtos. De modo geral, as reações iniciadas pela migração de hidrogênio mostraram-se preferenciais, em especial a reação 1, devido sua menor barreira e coeficientes de velocidade mais favoráveis. O favorecimento em direção a reação 1 também ficou evidenciado devido a convergência dessa com a reação 3, a qual se encontra com a anterior em uma estrutura de mínimo idêntica, mesmo sendo originada por um mecanismo diferente.

Do ponto de vista cinético, a etapa determinante da velocidade de reação é a aquela que passa pela formação do primeiro ponto de sela, o que foi observado para todas as cinco reações. Contudo, essa dominância diminui gradativamente com incrementos de temperatura, sendo consideravelmente menor em 2000 K. Foi concluído também que um incremento no conjunto de bases utilizado para o cálculo de geometrias e energias eletrônicas teve pouca influência na geometria das estruturas estudadas e uma leve diferença nos valores de energia, sendo estabelecido então, um econômico método de interpolação para o aumento de bases de cálculo a partir de curvas de superfície potencial. Além disso, através da simulação do mecanismo, pôde ser observado que a reversibilidade desse tem pouca influência sobre os parâmetros cinéticos da reação, e que, o mecanismo simplificado proposto nesse estudo, descreve tais parâmetros com acurácia comparável à modelos mais complexos, porém com a vantagem de seu tamanho reduzido, sendo os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial calculados de 71,65 kcal/mol e  $2,57 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  para o mecanismo irreversível e de 76,28 kcal/mol e  $7,20 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  para o mecanismo reversível, valores em excelente acordo trabalhos experimentais prévios. Foi ainda concluído que a formação dos produtos CO e propino é a majoritária, como aponta a literatura, devido a alta reversibilidade da reação de formação de ceteno e etino, e devido as altas barreiras que envolvem a reação de isomerização para formação de ciclopropeno.

Também, a respeito da termodinâmica, a primeira etapa da reação 1, foi observada ser a mais endotérmica de todo o mecanismo, o que ratifica sua preferencia. Ficou claro ainda que a entalpia é a responsável por comandar os valores de energia livre de Gibbs para quase todas

as etapas das reações estudadas, sendo a influência da entropia apenas notável em temperaturas mais elevadas e quando esta apresentava desvios variacionais muito acentuados.

## 6 REFERÊNCIAS

- 1 ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 748-764, 2014.;
- 2 SIRJEAN, B. FOURNET, R. Unimolecular decomposition of 2,5-dimethylfuran: a theoretical chemical kinetic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, n. 2, p. 596-611, 2013.
- 3 SENDT, K.; BACSKAY, G.; MACKIE, J. Pyrolysis of Furan: Ab Initio Quantum Chemical and Kinetic Modeling Studies. *J. Phys. Chem. A*, v. 104, n. 9, p. 1861-1875, 2000.
- 4 JONES, R. Pyrroles. Tradução . New York: Wiley, 1990;
- 5 DAMPC, M. ZUBEK, M. Dissociation and fragmentation of furan by electron impact. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 277, n. 1-3, p. 52-56, 2008.
- 6 PELLIZZARI, E. et al. Determination of trace hazardous organic vapor pollutants in ambient atmospheres by gas chromatography/mass spectrometry/computer. *Analytical Chemistry*, v. 48, n. 6, p. 803-807, 1976.
- 7 LEE, J. Absolute rate constants for the hydroxyl radical reactions with ethane, furan, and thiophene at room temperature). *The Journal of Chemical Physics*, v. 77, n. 9, p. 4459, 1982.
- 8 Zhao, Y. Truhlar, D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, (2008) 120: 215.
- 9 FULLE, D. et al. Pyrolysis of Furan at Low Pressures: Vibrational Relaxation, Unimolecular Dissociation, and Incubation Times. *J. Phys. Chem. A*, v. 102, n. 38, p. 7480-7486, 1998.
- 10 MACHADO, G. S. Avaliação de Modelos Cinéticos para Combustão de Etanol e Butanol e Implicações em Química Atmosférica. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015;
- 11 CHERUBINI, F. Strømman, A. Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, n. 5, p. 548-561, 2011.
- 12 ROMÁN-LESHKOV, Y. et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, v. 447, n. 7147, p. 982-985, 2007.
- 13 MASCAL, M. NIKITIN, E. Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47, n. 41, p. 7924-7926, 2008.
- 14 CHRISTENSEN, E. et al. Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 10, p. 4723-4733, 2011;
- 15 HOHENBERG, P. KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964;

- 16 PARR, R. Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules. Annual Review of Physical Chemistry, v. 46, n. 1, p. 701-728, 1995;
- 17 BARBOSA, T. S. Estudo cinético das reações do radical hidroxila com 2-metil-2-propen-1-ol e seu alceno análogo. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- 18 Golden, D.; Spokes, G.; Benson, S. Very Low-Pressure Pyrolysis (VLPP); A Versatile Kinetic Tool. Angewandte Chemie International Edition in English, v. 12, n. 7, p. 534-546, 1973;
- 19 Hanson, R. Davidson, D. Recent advances in laser absorption and shock tube methods for studies of combustion chemistry. Progress in Energy and Combustion Science, v. 44, p. 103-114, 2014.
- 20 Tranter RS, Brezinsky K, Fulle D. Design of a high-pressure single pulse shock tube for chemical kinetics investigations. Rev Sci Instrum 2001;72:3046e54. Michael JV, Sutherland JW. The thermodynamic state of the hot gas behind reflected shock waves: implications to chemical kinetics. Int J Chem Kinet 1986;18:409e36;
- 21 GRELA, M.; AMOREBIETA, V.; COLUSSI, A. ChemInform Abstract: Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran. the stability of the furan ring. chemischer informationsdienst, v. 16, n. 18, 1985;
- 22 LIFSHITZ, A.; BIDANI, M.; BIDANI, S. ChemInform Abstract: Thermal Reactions of Cyclic Ethers at High Temperatures. Part 3. Pyrolysis of Furan Behind Reflected Shocks. ChemInform, v. 18, n. 8, 1987;
- 23 Liu, R.; Zhou, X.; Zhai, L. Theoretical investigation of unimolecular decomposition channels of furan<sup>4</sup>. Journal of Computational Chemistry, v. 19, n. 2, p. 240-249, 1998.
- 24 DUNNING Jr., T. H. The Journal of Chemical Physics, 1989, 90, 1007;
- 25 WOON, D. E.; DUNNING, Jr., T. H. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98, 1358;
- 26 CRAMER, C. J. Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. Wiley, Hoboken, 2004;
- 27 FUKUI, K. Journal of Physical Chemistry, 1970, 74, 4161;
- 28 GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. The Journal of Chemical Physics, 1989, 90, 2154;
- 29 GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94, 5523;
- 30 OLIVEIRA, R. C. M.; BAUERFELDT, G. F. Journal of Chemical Physics, 2012, 137, 134306;
- 31 ORGAN, P.P.; MACKIE, J.C., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1991, 87, 815 – 823;
- 32 BRUINSMA, O.S.L.; TROMP, P.J.J.; DE SAUVAGE NOLTING, H.J.J.; MOULIJN, J.A. Gas phase pyrolysis of coal-related aromatic compounds in a coiled tube flow reactor. 2. Heterocyclic compounds, their benzo and dibenzo derivatives, 1988, 67, 334 – 340

- 33 TIAN, Z.; YUAN, T.; FOURNET, R.; GLAUDE, P.; SIRJEAN, B.; BATTIN-LECLERC, F.; ZHANG, K.; QI, F. An experimental and kinetic investigation of premixed furan/oxygen/argon flames, *Combustion and Flame*, 2011, 158 (2011) 756–773

## 7 ANEXOS

### 7.1 ANEXO 1 – ESTRUTURAS

	Geometria molecular ACCD						Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ				
	Nº	Símbolo	NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)
FURANO	1	C																		
	2	C	1			1,359677			1,351249			1,350858			0,008428			0,000391		
	3	C	2	1		1,436253	105,906479		1,431958	105,958825		1,431898	105,931133		0,004295	-0,052346		0,000060	0,027691	
	4	C	3	2	1	1,359676	105,906064	0,019771	1,351250	105,958792	0,042673	1,350859	105,931111	-0,059036	0,008426	-0,052728	-0,022902	0,000390	0,027681	0,101709
	5	O	1	2	3	1,355839	110,532127	-0,037345	1,352737	110,534572	-0,064162	1,351492	110,545384	0,077375	0,003102	-0,002444	0,026817	0,001245	0,010812	-0,141538
	6	H	1	5	4	1,082667	116,076637	-179,983969	1,074814	116,052627	-179,980188	1,074015	116,118801	-179,981347	0,007852	0,024010	-0,003781	0,000800	0,066174	0,001158
	7	H	2	1	5	1,083525	126,409563	-179,979130	1,075571	126,396708	-179,965728	1,074676	126,426078	-179,961192	0,007954	0,012855	-0,013402	0,000895	0,029370	-0,004536
	8	H	3	2	1	1,083525	127,684200	-179,985562	1,075571	127,644522	-179,974615	1,074674	127,642880	-179,967529	0,007954	0,039678	-0,010947	0,000897	0,001642	-0,007086
	9	H	4	3	2	1,082667	133,391013	-179,993491	1,074815	133,412782	-179,983982	1,074015	133,335808	-179,978038	0,007853	-0,021769	-0,009509	0,000800	0,076974	-0,005944
rms														0,007	0,036	0,02	0,001	0,034	0,08	
TS11	Geometria molecular ACCD						Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ				
	Nº	Símbolo	NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)
	1	C																		
	2	C	1			1,358051			1,349819			1,349548			0,008232			0,000272		
	3	C	2	1		1,463454	109,553261		1,457294	109,500034		1,456700	109,470906		0,006160	0,053227		0,000593	0,029128	
	4	C	3	2	1	1,423888	99,670659	-5,050960	1,415837	99,868522	-5,091768	1,415965	99,856336	-5,093002	0,008051	-0,197863	0,040808	0,000128	0,012186	0,001234
	5	O	1	2	3	1,348548	112,137331	3,693491	1,344773	112,295773	3,636206	1,343189	112,305085	3,633581	0,003775	-0,158442	0,057286	0,001584	0,009313	0,002624
	6	H	1	5	4	1,086456	115,128144	-178,802246	1,078662	115,060201	-178,742269	1,077789	115,145150	-178,779127	0,007794	0,067943	-0,059978	0,000873	0,084949	0,036859
	7	H	2	1	5	1,085099	125,158891	-178,757235	1,076845	125,135064	-178,818050	1,075970	125,149913	-178,816583	0,008254	0,023827	0,060814	0,000875	0,014849	-0,001467
8	H	4	3	2	1,224843	64,432829	-101,199200	1,214048	64,937411	-101,225419	1,212860	64,985400	-101,243481	0,010795	-0,504582	0,026219	0,001188	0,047989	0,018062	
9	H	4	3	2	1,086673	129,879523	167,852165	1,079220	129,967630	167,494828	1,078355	129,915305	167,438669	0,007453	-0,088108	0,357337	0,000865	0,052325	0,056159	
rms														0,008	0,233	0,05	0,001	0,042	0,02	

CARBENO 11

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,389961		1,382592		1,382360		0,007369		0,000232						
3	C	2	1		1,411192	109,670178		1,403763	109,612799		1,403175	109,581740	0,007429	0,057379	0,000588	0,031059			
4	C	3	2	1	1,468527	102,415513	-0,001719	1,462166	102,685521	0,001376	1,462075	102,675069	0,006361	-0,270007	-0,003095	0,000090	0,010452	0,000082	
5	O	1	2	3	1,302252	114,862908	0,017671	1,298395	114,971855	0,012874	1,296966	114,969912	0,012707	0,003857	-0,108947	0,004797	0,001429	0,001944	0,000167
6	H	1	5	4	1,091310	115,346183	179,983362	1,083724	115,280197	179,997822	1,082897	115,339763	179,997898	0,007586	0,065986	-0,014460	0,000827	-0,059566	-0,000076
7	H	2	1	5	1,086983	123,386739	-179,997628	1,078874	123,386082	-179,986923	1,078060	123,393702	-179,986961	0,008109	0,000656	-0,010705	0,000813	-0,007620	0,000038
8	H	4	3	2	1,097187	112,938788	-117,629093	1,090554	112,953708	-117,728518	1,089672	112,938001	-117,778089	0,006633	-0,014920	0,099425	0,000882	0,015708	0,049570
9	H	4	3	2	1,097205	112,938511	117,620796	1,090559	112,956072	117,709192	1,089677	112,940150	117,759128	0,006645	-0,017561	-0,088396	0,000882	0,015922	-0,049937
rms											0,007	0,124	0,05	0,001	0,029	0,02			

TS12

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,4384032		1,4299359		1,429933		0,008467		0,000003						
3	C	2	1		1,3701514	109,7829303		1,3636750	109,6426241		1,363087	109,607292	0,006476	0,140306	0,000588	0,035332			
4	C	3	2	1	1,3918406	110,8146403	0,0000000	1,3871467	110,5727541	0,0000000	1,387103	110,532075	0,0000000	0,004694	0,241886	0,0000000	0,000044	0,040679	0,0000000
5	O	1	2	3	1,2529635	118,5755446	0,0000000	1,2507107	118,4353050	0,0000000	1,249101	118,404971	0,0000000	0,002253	0,140240	0,0000000	0,001610	0,030334	0,0000000
6	H	1	5	4	1,0966396	117,4302286	180,0000000	1,0887975	117,2828518	180,0000000	1,088055	117,319104	180,0000000	0,007842	0,147377	0,0000000	0,000742	-0,036252	0,0000000
7	H	2	1	5	1,0873981	122,1802073	180,0000000	1,0791931	122,2498722	180,0000000	1,078438	122,247204	180,0000000	0,008205	-0,069665	0,0000000	0,000755	0,002668	0,0000000
8	H	4	3	2	1,0937285	118,6951731	-106,7626063	1,0867526	118,5165663	-107,4853263	1,085809	118,496566	-107,572610	0,006976	0,178607	0,722720	0,000943	0,020001	0,087284
9	H	4	3	2	1,0937288	118,6951621	106,7624447	1,0867531	118,5164447	107,4851403	1,085808	118,496520	107,572472	0,006976	0,178717	-0,722696	0,000945	0,019925	-0,087332
rms											0,007	0,161	0,32	0,001	0,030	0,04			



CIS-FORMIL-ALENO

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ				
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)		
1	C																	
2	C	1			1,488044			1,484244			1,484365			0,003800			0,000120	
3	C	2	1		1,317014	121,384859		1,307507	121,538757		1,306971	121,540011		0,009507	-0,153897		0,000535 0,001254	
4	C	3	2	1	1,303232	178,404146	-0,115667	1,293012	178,582117	0,032783	1,292576	178,624684	0,032407	0,010221	-0,177971	-0,148449	0,000436 0,042567 0,000376	
5	O	1	2	3	1,206792	124,789809	-0,009462	1,201075	124,928775	0,002220	1,199351	124,929409	0,002039	0,005717	-0,138966	-0,011682	0,001724 0,000633 0,000182	
6	H	1	5	2	1,111498	120,643053	-179,998756	1,104264	120,666353	-179,998774	1,103935	120,683762	-179,997265	0,007234	-0,023299	0,000018	0,000329 0,017409 -0,001509	
7	H	2	1	5	1,090530	118,052171	-179,999207	1,083046	117,981665	-179,996679	1,082177	117,969789	-179,999666	0,007485	0,070507	-0,002528	0,000869 0,011875 0,002987	
8	H	4	3	2	1,089450	120,683392	-89,643925	1,082511	120,763513	-89,803843	1,081524	120,781863	-89,796582	0,006940	-0,080121	0,159919	0,000987 0,018350 -0,007261	
9	H	4	3	2	1,089415	120,698753	89,895927	1,082513	120,761612	89,735032	1,081527	120,780199	89,724629	0,006902	-0,062859	0,160895	0,000986 0,018587 0,010403	
rms													0,008	0,120	0,10	0,001	0,021	0,00

TS13

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ				
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)		
1	C																	
2	C	1			1,5082278			1,5053035			1,5052214			0,002924			0,000082	
3	C	2	1		1,3079134	121,5678939		1,2979399	121,7625569		1,2974479	121,7359444		0,009973	-0,194663		0,000492 0,026613	
4	C	3	2	1	1,3086534	178,6864741	0,9075753	1,2982885	178,8051512	-1,311789	1,2978106	178,7939918	-2,5222644	0,010365	-0,118677	2,219364	0,000478 0,011159 1,210475	
5	O	1	2	3	1,2019515	123,1709461	90,4363666	1,1958735	123,4399024	90,6222858	1,1940655	123,4410715	90,6581236	0,006078	-0,268956	-0,185919	0,001808 0,001169 -0,035838	
6	H	1	5	2	1,1115328	120,7497814	-179,128887	1,1045541	120,799431	-179,1215184	1,1042413	120,8348313	-179,1448188	0,006979	-0,049650	-0,007369	0,000313 0,035400 0,023300	
7	H	2	1	5	1,0922901	117,1855612	-89,7660208	1,0850842	117,0586844	-89,7407213	1,0841301	117,0612444	-89,7624717	0,007206	0,126877	-0,025300	0,000954 0,002560 0,021750	
8	H	4	3	2	1,0890971	120,7824797	-90,4155596	1,0820807	120,8281582	-88,310213	1,0810460	120,8452503	-87,132765	0,007016	-0,045679	-2,105347	0,001035 0,017092 -1,177448	
9	H	4	3	2	1,0891049	120,7598069	89,8735589	1,0820831	120,8822913	91,95953	1,0810492	120,9027205	93,1443066	0,007022	-0,122484	-2,085971	0,001034 0,020429 -1,184777	
rms													0,008	0,155	1,37	0,001	0,020	0,76

TRANS-FORMIL-ALENO

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,4809642			1,4769974			1,4770633			0,003967			0,000066		
3	C	2	1		1,3165085	119,9354585		1,3071218	120,0583915		1,3065848	120,0857448		0,009387	-0,122933		0,000537	0,027353	
4	C	3	2	1	1,3053916	177,5971525	0,0223952	1,2953155	177,9019105	-0,0326559	1,2948173	177,8975611	-0,0346028	0,010076	-0,304758	0,055051	0,000498	0,004349	0,001947
5	O	1	2	3	1,2078617	123,217599	-179,9863752	1,2020184	123,4125887	-179,9850949	1,2003312	123,4211827	-179,9843925	0,005843	-0,194990	-0,001280	0,001687	0,008594	-0,000702
6	H	1	5	2	1,1111763	121,5391604	-179,9982844	1,1040215	121,6289485	-179,9995819	1,1036354	121,6233637	-179,9985991	0,007155	-0,089788	0,001298	0,000386	0,005585	-0,000983
7	H	2	1	5	1,0905874	117,8142225	-0,0156228	1,0831255	117,7828712	0,0197978	1,0822671	117,7721757	0,0215778	0,007462	0,031351	-0,035421	0,000858	0,010695	-0,001780
8	H	4	3	2	1,0893887	120,733539	-90,3561086	1,0825008	120,7983961	-90,2315569	1,0814791	120,8133202	-90,2365703	0,006888	-0,064857	-0,124552	0,001022	0,014924	0,005013
9	H	4	3	2	1,0893892	120,7333362	90,2641821	1,0825002	120,7984898	90,3270592	1,0814787	120,8132243	90,3385415	0,006889	-0,065154	-0,062877	0,001022	0,014735	-0,011482
rms													0,008	0,163	0,06	0,001	0,014	0,00	

TS14

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,825263			1,8533764			1,8521783			-0,028113			0,001198		
3	C	2	1		1,2705015	99,9213119		1,2571366	98,5369841		1,25652	98,6499335		0,013365	1,384328		0,000617	0,112949	
4	C	3	2	1	1,3891137	132,7261456	0,0115124	1,3770336	134,9258047	0	1,3768931	134,8290524	0	0,012080	-2,199659	0,011512	0,000141	0,096752	0,000000
5	O	1	2	3	1,1529029	126,9484337	-179,9917564	1,1459381	127,190061	-179,9990736	1,1440086	127,2580682	-179,9992171	0,006965	-0,241627	0,007317	0,001929	0,068007	0,000144
6	H	4	3	2	1,3859565	88,4511741	-0,0066669	1,4131242	87,4810784	0	1,4123243	87,5798736	0	-0,027168	0,970096	-0,006667	0,000800	0,098795	0,000000
7	H	2	1	5	1,0804277	115,3390424	0,0114394	1,0716360	115,4475991	0,000781	1,0707334	115,330615	0,0007043	0,008792	-0,108557	0,010658	0,000903	0,116984	0,000077
8	H	4	3	2	1,0930074	117,8779764	-108,6270257	1,0856209	118,2356257	-107,9201818	1,0846860	118,2585355	-107,9311353	0,007386	-0,357649	-0,706844	0,000935	0,022910	0,010953
9	H	4	3	2	1,0930063	117,8906634	108,640867	1,0856212	118,2357347	107,920061	1,0846862	118,2585596	107,9310475	0,007385	-0,345071	0,720806	0,000935	0,022825	-0,010987
rms													0,017	1,147	0,32	0,001	0,092	0,00	

CO

Geometria molecular ACCD						Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
Nº	Símbolo	NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	
1	O																			
2	C	1			1,128209			1,1214			1,119373			0,006809			0,002027			
rms														0,007			0,002			

Propino

Geometria molecular ACCD						Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
Nº	Símbolo	NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	
1	C																			
2	H	1			1,0960632			1,0890248			1,0890252			0,007038			0,000000			
3	H	1	2		1,096119	108,5590286		1,0890519	108,3158246		1,0890528	108,3158316		0,007067	0,243204		0,000001	0,000007		
4	H	1	2	3	1,0960344	108,5363201	117,8123497	1,0890361	108,3034388	117,2690241	1,0890356	108,3034366	117,2690417	0,006998	0,232881	0,543326	0,000000	0,000002	-0,000018	
5	C	1	4	2	1,4635680	110,3948734	-121,0900346	1,4574311	110,5945472	-121,3673857	1,4574311	110,594557	-121,3673796	0,006137	-0,199674	0,277351	0,000000	0,000010	-0,000006	
6	C	5	1	4	1,208775	179,9847209	142,601716	1,1965161	179,9507445	46,3512441	1,1965161	179,9507445	46,3512917	0,012259	0,033976	96,250472	0,000000	0,000000	-0,000048	
7	H	6	5	1	1,0692320	179,9976512	-179,0103199	1,0620675	179,9643378	-50,1517315	1,0620675	179,9643378	-50,1517315	0,007165	0,033313	-128,858588	0,000000	0,000000	0,000000	
rms														0,008	0,196	55,571	0,000	0,000	0,00	

TS21

Geometria molecular ACCD						Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
Nº	Símbolo	NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	
1	C																			
2	C	1			1,3492385			1,3401935			1,3398749			0,009045			0,000319			
3	C	2	1		1,4533166	103,7968061		1,4491633	103,8834587		1,4487794	103,8664024		0,004153	-0,086653		0,000384	0,017056		
4	C	3	2	1	1,4419509	109,9959874	2,1146572	1,4351322	109,9406829	2,0127126	1,4348083	109,8800227	2,0167695	0,006819	0,055305	0,101945	0,000324	0,060660	-0,004057	
5	O	1	2	3	1,3559281	111,7345145	1,1255681	1,3531760	111,7545723	1,1665243	1,3519368	111,7590359	1,1535723	0,002752	-0,020058	-0,040956	0,001239	0,004464	0,012952	
6	H	1	2	3	1,0852295	132,0071421	-179,7624164	1,0774231	132,0266096	-179,7262622	1,0764748	131,9643101	-179,7089574	0,007806	-0,019467	-0,036154	0,000948	0,062299	-0,017305	
7	H	2	1	5	1,0828201	127,5470974	-178,471998	1,0746463	127,5702782	-178,7268991	1,0736405	127,5898393	-178,7334889	0,008174	-0,023181	0,254901	0,001006	0,019561	0,006590	
8	H	3	2	1	1,2776367	112,8373927	-61,7471037	1,2683849	112,8406797	-62,0362652	1,2683491	112,8882179	-61,9763034	0,009252	-0,003287	0,289162	0,000036	0,047538	-0,059962	
9	H	3	2	1	1,0874075	127,1617846	171,790525	1,0793188	127,0306397	171,7931815	1,0784302	127,0405998	171,8230204	0,008089	0,131145	-0,002657	0,000889	0,009960	-0,029839	
rms														0,007	0,045	0,18	0,001	0,042	0,03	

CARBENO 21

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,3269356			1,3179525			1,3174785			0,008983		0,000474			
3	C	2	1		1,5005528	106,0797843		1,4969842	106,167857		1,4970744	106,1314853		0,003569	-0,088073	0,000090	0,036372		
4	C	3	2	1	1,5130272	105,578109	0	1,5084004	105,432666	-0,0017975	1,5086787	105,4049612	0,0070174	0,004627	0,145443	0,001798	0,000278	0,027705	-0,008815
5	O	4	3	2	1,3175108	104,7250014	-0,0053242	1,3127100	104,7794713	-0,0023081	1,3104381	104,7591589	-0,004676	0,004801	-0,054470	-0,003016	0,002272	0,020312	0,002368
6	H	1	2	3	1,0841594	134,2193514	179,9968327	1,0761205	134,159767	180	1,0753419	134,0953888	179,9970346	0,008039	0,059584	-0,003167	0,000779	0,064378	0,002965
7	H	2	1	5	1,0843453	126,2036149	-179,9929333	1,0762118	126,2457461	-179,9973131	1,0754056	126,3143275	-179,9970431	0,008134	-0,042131	0,004380	0,000806	0,068581	-0,000270
8	H	3	2	1	1,1011053	114,4181311	-118,8352131	1,0942891	114,4543249	-118,9224197	1,0934775	114,4465506	-118,9510312	0,006816	-0,036194	0,087207	0,000812	0,007774	0,028611
9	H	3	2	1	1,1010682	114,4256286	118,8755892	1,0942698	114,4639814	118,9432319	1,0934628	114,4521183	118,9808982	0,006798	-0,038353	-0,067643	0,000807	0,011863	-0,037666
rms											0,007	0,080	0,04	0,001	0,044	0,01			

TS22

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,2480229			1,2386035			1,2379885			0,009419		0,000615			
3	C	2	1		1,894673	116,6892726		1,8766566	116,1241987		1,8762613	116,1654379		0,018016	0,565074	0,000395	0,041239		
4	C	3	2	1	1,3951718	100,5654577	0,000000	1,3912314	100,5917339	0,0000000	1,3909903	100,5591629	-0,000281	0,003940	-0,026276	0,000000	0,000241	0,032571	0,000281
5	O	4	3	2	1,1713579	134,1637287	0,000864	1,1678659	133,0123829	0,0000000	1,1656523	133,1481118	0,0000000	0,003492	1,151346	0,000864	0,002214	0,135729	0,000000
6	H	1	2	3	1,0719592	166,0802428	-179,998536	1,0640859	164,563227	-179,999601	1,0632075	164,3407085	-179,9992531	0,007873	1,517016	0,001065	0,000878	0,222519	-0,000348
7	H	2	1	5	1,0829499	142,5532402	180,000000	1,0753700	142,5719147	179,9996954	1,0746610	142,6224941	179,9996815	0,007580	-0,018675	0,000305	0,000709	0,050579	0,000014
8	H	3	2	1	1,0941050	107,194875	-119,178794	1,0870860	107,2767607	-119,2971656	1,0862029	107,2982925	-119,3023783	0,007019	-0,081886	0,118372	0,000883	0,021532	0,005213
9	H	3	2	1	1,0941066	107,1946754	119,178510	1,0870851	107,2766978	119,2970606	1,086204	107,2982366	119,301818	0,007022	-0,082022	-0,118550	0,000881	0,021539	-0,004757
rms											0,009	0,812	0,05	0,001	0,111	0,00			

CETENO

			Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
Nº	Símbolo	NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	
1	O																			
2	C	1			1,1608813			1,154512			1,15291			0,006369			0,001602			
3	C	2	1		1,3170952	179,9889459		1,307325	179,9991254		1,307249	179,998819		0,009770	-0,010179		0,000076	0,000306		
4	H	3	2	1	1,0838628	119,1627033	180	1,076809	119,1389417	180	1,0758602	119,142318	180	0,007054	0,023762	0,000000	0,000949	0,003376	0,000000	
5	H	3	2	1	1,0839138	119,1184466	0	1,0768128	119,1338729	0	1,0758655	119,1371531	0	0,007101	-0,015426	0,000000	0,000947	0,003280	0,000000	
													rms	0,008	0,018	0,000	0,001	0,002	0,000	

ETINO

			Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
Nº	Símbolo	NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	
1	C																			
2	H	1			1,070974			1,0626			1,061945			0,008374			0,000655			
3	C	1	2		1,206092	180		1,193804	180		1,193084	180		0,012288			0,000720			
4	H	2	3		3,34804	0		3,319004	0		3,316974	0		0,029036			0,002030			
													rms	0,011		0,001				

TS31

			Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
Nº	Símbolo	NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	
1	C																			
2	C	1			1,3296533			1,3162229			1,3160006			0,013430			0,000222			
3	C	2	1		1,3508355	155,0847755		1,3438892	154,330093		1,3433762	154,1243962		0,006946	0,754683		0,000513	0,205697		
4	C	3	2	1	1,4602088	114,5909424	20,2517704	1,4540788	114,0728497	18,1257722	1,4541059	114,0463105	17,9986947	0,006130	0,518093	2,125998	0,000027	0,026539	0,127077	
5	O	4	3	2	1,2169024	123,9020342	2,3110704	1,2122634	123,9329789	2,3271486	1,2105847	123,9232662	2,4281944	0,004639	-0,030945	-0,016078	0,001679	0,009713	-0,101046	
6	H	1	2	3	1,0988943	119,985583	-117,762043	1,0891302	121,8020339	-116,2214711	1,0881382	121,8930472	-116,1597899	0,009764	-1,816451	-1,540572	0,000992	0,091013	-0,061681	
7	H	2	1	3	1,1730447	77,4963176	-159,1646779	1,1636563	78,2218061	-161,5576998	1,1623325	78,3586429	-161,7815138	0,009388	-0,725488	2,393022	0,001324	0,136837	0,223814	
8	H	3	2	1	1,0838096	123,2420946	-159,3013284	1,0757769	123,5238308	-161,1768838	1,0749111	123,5497192	-161,2252656	0,008033	-0,281736	1,875555	0,000866	0,025888	0,048382	
9	H	4	3	2	1,1103502	115,5316359	-177,1757998	1,1029175	115,5583191	-177,1363892	1,1025927	115,5563759	-177,0105301	0,007433	-0,026683	-0,039411	0,000325	0,001943	-0,125859	
													rms	0,009	0,889	1,80	0,001	0,109	0,13	

TS41

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,4174918			1,4100729			1,4099217			0,007419		0,000151			
3	C	2	1		1,5328051	108,2690646		1,5307735	108,1300799		1,530264	108,0775017		0,002032	0,138985	0,000509	0,052578		
4	C	3	2	1	1,3736032	98,7997986	5,1355763	1,3622513	98,9659798	5,1635002	1,3621733	98,957315	5,1730122	0,011352	-0,166181	-0,027924	0,000078	0,008665	-0,009512
5	O	1	2	3	1,2989195	109,2003427	-4,3926066	1,2938517	109,3310891	-4,3996094	1,2924078	109,3248819	-4,3962958	0,005068	-0,130746	0,007003	0,001444	0,006207	-0,003314
6	H	1	5	4	1,0857894	117,1979992	-179,2437458	1,0782754	117,2248976	-178,9245848	1,0772784	117,320973	-178,8974	0,007514	-0,026898	-0,319161	0,000997	0,096075	-0,027185
7	H	2	1	5	1,0865958	123,9360772	-168,2897866	1,0785442	124,0169883	-168,3327446	1,0776384	124,0209714	-168,2822751	0,008052	-0,080911	0,042958	0,000906	0,003983	-0,050470
8	H	2	1	5	1,1617569	102,6560351	67,9550305	1,1554219	102,7553182	67,7944095	1,1549004	102,8807883	67,7359208	0,006335	-0,099283	0,160621	0,000521	0,125470	0,058489
9	H	4	3	2	1,0836655	132,8471162	179,8911875	1,0757195	133,047709	179,9616279	1,0747925	132,9416011	179,9323501	0,007946	-0,200593	-0,070440	0,000927	0,106108	0,029278
rms											0,007	0,116	0,16	0,001	0,068	0,04			

3-BUTIN-1-AL

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,5194302			1,5162302			1,5166022			0,003200		0,000372			
3	C	2	1		1,459116	114,3456688		1,4533044	114,6298577		1,4531832	114,6236667		0,005812	-0,284189	0,000121	0,006191		
4	C	3	2	1	1,2073142	179,0257466	-9,8999865	1,1951022	179,7136706	-3,0670406	1,1943891	179,758918	-3,4045509	0,012212	-0,687924	-6,832946	0,000713	0,045247	0,337510
5	O	1	2	3	1,1997052	125,1416927	0,1092897	1,1940113	125,2750893	0,0201052	1,1923066	125,253732	0,016509	0,005694	-0,133397	0,089185	0,001705	0,021357	0,003596
6	H	1	5	2	1,1131944	121,0623792	-179,9883417	1,1060766	121,1104269	-179,9810484	1,1056247	121,1376404	-179,9906306	0,007118	-0,048048	-0,007293	0,000452	0,027214	0,009582
7	H	2	1	5	1,1005729	107,2294826	-123,1733119	1,0941534	107,1895584	-123,4692312	1,0933434	107,2017457	-123,4841194	0,006420	0,039924	0,295919	0,000810	0,012187	0,014888
8	H	2	1	5	1,1005913	107,22095	123,4163512	1,0941400	107,1927066	123,5227069	1,0933296	107,2054808	123,5307406	0,006451	0,028243	-0,106356	0,000810	0,012774	-0,008034
9	H	4	3	2	1,0698944	179,9685622	-160,8076813	1,0626905	179,6537247	10,9713085	1,0618409	179,6530047	12,0080184	0,007204	0,314838	-171,778990	0,000850	0,000720	-1,036710
rms											0,007	0,310	3,06	0,001	0,024	0,15			

TSS1

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,351059			1,3387297			1,3383245			0,012329			0,000405		
3	C	2	1		1,4112566	107,056845		1,406599	107,3707021		1,4061655	107,5225275		0,004658	-0,313857		0,000433	0,151825	
4	C	3	2	1	1,4544206	125,7082741	44,5791382	1,4465933	125,5010451	43,3959379	1,4464198	125,4188748	43,1596607	0,007827	0,207229	1,183200	0,000174	0,082170	0,236277
5	O	4	3	2	1,2187259	128,2259718	-24,9362437	1,2141962	128,2505193	-24,3362914	1,2125493	128,191258	-24,4152124	0,004530	-0,024548	-0,599952	0,001647	0,059261	0,078921
6	H	1	2	3	1,0995113	123,8626232	-51,3419222	1,0899729	125,2169075	-51,6677136	1,0889961	125,3132831	-51,6224423	0,009538	-1,354284	0,325791	0,000977	0,096376	-0,045271
7	H	2	1	3	1,0914017	126,0313814	-156,3914912	1,0836819	126,1788744	-157,4982962	1,0829009	126,0892926	-157,5305809	0,007720	-0,147493	1,106805	0,000781	0,089582	0,032285
8	H	3	2	1	1,0917833	118,2152764	-137,0240025	1,0838146	118,201983	-137,9311461	1,0830157	118,2216171	-138,0953294	0,007969	0,013293	0,907144	0,000799	0,019634	0,164183
9	H	4	3	2	1,1117801	112,132406	152,0571058	1,104671	112,1095986	152,6004842	1,1042703	112,1426927	152,5234906	0,007109	0,022807	-0,543378	0,000401	0,033094	0,076994
rms											0,008	0,577	0,88	0,001	0,092	0,14			

Formil-ciclo-propino

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ					
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)			
1	C																		
2	C	1			1,2879472			1,2762622			1,2757678			0,011685			0,000494		
3	C	2	1		1,5140655	64,8308083		1,5066999	64,942374		1,5060977	64,9422695		0,007366	-0,111566		0,000602	0,000105	
4	C	3	2	1	1,4945345	118,5162275	104,8006034	1,4894586	118,5744063	104,7474575	1,489658	118,5733074	104,7538945	0,005076	-0,058179	0,053146	0,000199	0,001099	-0,006437
5	O	4	3	2	1,2080442	124,009379	-28,9420816	1,2024218	124,1771622	-28,8046637	1,2007597	124,1410877	-28,91087	0,005622	-0,167783	-0,137418	0,001662	0,036074	0,106206
6	H	1	2	3	1,08098	152,2500494	-177,0476801	1,0730927	152,4457061	-176,8602125	1,0721741	152,3686164	-176,8950404	0,007887	-0,195657	-0,187468	0,000919	0,077090	0,034828
7	H	2	1	3	1,0809500	152,2540971	176,9318401	1,0730908	152,4458763	176,8260824	1,0721736	152,3698468	176,8458275	0,007859	-0,191779	0,105758	0,000917	0,076030	-0,019745
8	H	3	2	1	1,0945247	119,9381264	-105,7146223	1,0865344	119,9352633	-105,6200854	1,0859589	119,9415851	-105,621091	0,007990	0,002863	-0,094537	0,000575	0,006322	0,001006
9	H	4	3	2	1,1141815	115,6282049	151,0539074	1,1069943	115,4290817	151,1437756	1,1065707	115,4505465	151,2469312	0,007187	0,199123	-0,089868	0,000424	0,021465	-0,103156
rms											0,008	0,141	0,12	0,001	0,047	0,05			

TS52

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ				
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)		
1	C																	
2	C	1			1,3032813			1,291959			1,2914086			0,011322			0,000550	
3	C	2	1		1,4793244	64,595374		1,4699043	64,6509999		1,4694637	64,6590579		0,009420	-0,055626		0,000441 0,008058	
4	C	3	2	1	2,0524134	110,8008289	89,1359463	2,0574616	110,499932	88,9715097	2,0589414	110,4194182	89,0457967	-0,005048	0,300897	0,164437	0,001480 0,080514 -0,074287	
5	O	4	3	2	1,1733838	103,7156881	-48,1511414	1,1668402	103,7484436	-46,8232691	1,1647650	103,7707788	-46,7334575	0,006544	-0,032756	-1,327872	0,002075 0,022335 -0,089812	
6	H	1	2	3	1,0810172	150,1439419	178,3333282	1,0731125	150,2314572	178,8099979	1,0721155	150,2078547	178,6470595	0,007905	-0,087515	-0,476670	0,000997 0,023602 0,162938	
7	H	2	1	3	1,0826385	148,9318424	179,5150748	1,0747366	149,0747406	179,2239846	1,0738185	149,0545113	179,2972285	0,007902	-0,142898	0,291090	0,000918 0,020229 -0,073244	
8	H	3	2	1	1,1013763	122,2536693	-108,6305791	1,0927197	122,5191833	-108,7296616	1,0921346	122,5075603	-108,727749	0,008657	-0,265514	0,099082	0,000585 0,011623 -0,001913	
9	H	4	3	2	1,0938289	57,6610667	128,6289789	1,0867627	57,6560076	130,1381916	1,0864609	57,6228084	130,2927182	0,007066	0,005059	-1,509213	0,000302 0,033199 -0,154527	
rms													0,008	0,179	0,65	0,001	0,037	0,10

Ciclo-propino

Nº	Símbolo	Geometria molecular ACCD			Geometria molecular ACCT			Geometria molecular ACCQ			ACCD - ACCT			ACCT - ACCQ				
		NA	NB	NC	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)	Ligação (Å)	Ângulo (°)	Diedro (°)		
1	C																	
2	C	1			1,295853			1,284499			1,28392			0,011354			0,000579	
3	C	1	2		1,5078152	64,5579367		1,5000359	64,6484121		1,4992573	64,6485126		0,007779	-0,090475		0,000779 0,000101	
4	H	1	2	3	1,0819755	149,907488	179,9085735	1,0737999	149,9507759	179,9522832	1,0728943	149,9626663	179,9523866	0,008176	-0,043288	-0,043710	0,000906 0,011890 -0,000103	
5	H	2	1	3	1,0819411	149,873967	179,9166203	1,0738029	149,934966	179,9538852	1,0728967	149,9469841	179,9541412	0,008138	-0,060999	-0,037265	0,000906 0,012018 -0,000256	
6	H	3	1	2	1,0940237	119,4769648	105,5265709	1,086212	119,4909253	105,5123424	1,0854577	119,4888883	105,5725092	0,007812	-0,013960	0,014229	0,000754 0,002037 -0,060167	
7	H	3	1	2	1,0941214	119,438348	-105,5753935	1,0862122	119,4759434	-105,5379062	1,0854587	119,5001528	-105,5445321	0,007909	-0,037595	-0,037487	0,000754 0,024209 0,006626	
rms													0,009	0,055	0,035	0,001	0,013	0,030



FURANO	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	-1,090783	-0,349387	0,000184	-1,087501	-0,346234	0,000315	-1,087501	-0,346234	0,000315	612,4968	622,0215	745,0288
-0,718079	0,958211	-0,000163	-0,715976	0,952936	-0,000268	-0,715976	0,952936	-0,000268	768,0462	862,2499	888,7367	
0,718174	0,958145	0,000086	0,715982	0,952932	0,000213	0,715982	0,952932	0,000213	889,3171	893,6722	1017,8738	
1,090748	-0,349489	0,000111	1,087499	-0,346241	0,000078	1,087499	-0,346241	0,000078	1066,9771	1105,0145	1172,9141	
-0,000056	-1,154753	-0,000201	-0,000004	-1,150751	-0,0003	-0,000004	-1,150751	-0,0003	1242,4658	1274,1813	1428,5714	
-2,051276	-0,849007	0,000272	-2,041273	-0,841759	0,000447	-2,041273	-0,841759	0,000447	1541,3298	1621,9159	3267,9898	
-1,380404	1,815737	-0,000297	-1,372889	1,804592	-0,000501	-1,372889	1,804592	-0,000501	3274,1161	3291,6387	3302,6748	
1,380582	1,815608	0,000147	1,372901	1,804584	0,000347	1,372901	1,804584	0,000347				
2,051194	-0,849201	0,000173	2,041268	-0,841772	0,000081	2,041268	-0,841772	0,000081				

TS11	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	-0,909287	-0,662775	0,002345	-0,906321	-0,657936	0,002749	-0,904453	-0,659112	0,002823	-824,6015	553,8828	601,1354
-0,995651	0,692525	-0,000037	-0,992469	0,689129	0,000169	-0,993186	0,687513	0,000246	825,3927	851,6031	893,308	
0,34573	1,268609	-0,10261	0,343664	1,261832	-0,102127	0,341582	1,261882	-0,10208	912,629	947,3691	1033,7281	
1,123581	0,078278	-0,028335	1,120418	0,080449	-0,02742	1,119842	0,081342	-0,027296	1063,024	1100,0749	1146,7032	
0,369585	-1,090502	-0,008455	0,367873	-1,087705	-0,009208	0,368997	-1,086122	-0,009227	1226,3366	1279,571	1319,3598	
-1,658375	-1,448843	0,039092	-1,65107	-1,437376	0,039269	-1,648388	-1,438156	0,038598	1407,1326	1572,5608	2311,8384	
-1,9203	1,259768	0,026408	-1,910448	1,25147	0,0263	-1,911355	1,247862	0,02645	3252,3968	3256,1144	3274,9267	
1,056211	0,731107	1,005839	1,058503	0,721176	1,001924	1,058093	0,720929	1,001366				
2,179543	-0,077837	-0,231881	2,168282	-0,074473	-0,234052	2,166969	-0,071409	-0,234762				

CARBENO 11	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	-0,796415	0,770229	0,000093	-0,79699	0,762949	0,000147	-0,79522	0,763747	0,000145	334,4436	493,9372	704,6433
-1,084721	-0,589503	-0,000077	-1,07888	-0,5906	0,000002	-1,07932	-0,58911	0,000002	769,8036	839,9479	876,3369	
0,116695	-1,329816	-0,000057	0,119589	-1,3215	-9,8E-05	0,117834	-1,32104	-9,6E-05	880,9505	1004,8917	1020,1212	
1,137868	-0,27446	0,000098	1,136448	-0,27082	0,000036	1,135612	-0,27137	0,000035	1107,0594	1159,3646	1180,0743	
0,473012	1,060773	-0,000135	0,467066	1,0596	-0,00011	0,467937	1,057933	-0,0001	1233,3632	1309,3570	1381,9961	
-1,471857	1,627396	0,000261	-1,47144	1,611227	0,000133	-1,4686	1,611818	0,000131	1440,1808	1539,5249	3115,5605	
-2,096655	-0,986392	0,000114	-2,08185	-0,98814	-2,9E-05	-2,08213	-0,98481	-3,1E-05	3176,6300	3216,9503	3235,5821	
1,772032	-0,292911	-0,895064	1,767967	-0,29003	-0,88885	1,767001	-0,29193	-0,88783				
1,771826	-0,292972	0,895426	1,767784	-0,29002	0,889061	1,76682	-0,29192	0,888038				

TS12	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	1,106471	-0,206141	0,000016	1,093257	-0,23797	0,000016	1,09176	-0,24156	0,000016	-446,4126	355,7692	496,3248
0,521526	1,107953	-0,000043	0,555124	1,086843	-4,2E-05	0,558045	1,085034	-4,2E-05	703,7809	751,8500	847,4677	
-0,844924	1,007309	-0,000048	-0,80729	1,028213	-4,7E-05	-0,80394	1,030127	-4,7E-05	916,6418	998,1133	1025,5886	
-1,242608	-0,326508	0,000005	-1,23844	-0,29023	0,000005	-1,23772	-0,2874	0,000006	1060,8086	1089,3778	1123,9944	
0,344946	-1,201127	0,000052	0,298416	-1,20363	0,000051	0,294224	-1,20291	0,000051	1278,1727	1352,5391	1386,8211	
2,186454	-0,396549	0,000032	2,157565	-0,4676	0,000032	2,154596	-0,47447	0,000032	1508,3115	1628,4633	3142,9279	
1,126826	2,011306	-0,000074	1,184011	1,96386	-7,4E-05	1,189449	1,959309	-7,4E-05	3167,6731	3230,3788	3253,8446	
-1,657815	-0,750747	-0,918617	-1,6724	-0,69422	-0,91077	-1,67337	-0,68941	-0,90971				
-1,657825	-0,750671	0,918658	-1,67241	-0,69414	0,910806	-1,67338	-0,68933	0,909749				

C/S-FORMIL-ALENO	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	-1,424144	0,228999	0,000045	1,417041	0,230823	0,000009	1,416982	0,230227	0,000013	142,8054	153,4473	339,6782
-0,116502	0,939173	-0,000051	0,108904	0,932078	-1,8E-05	0,108656	0,931384	-6E-06	413,2934	509,5156	773,62	
1,022811	0,278498	-0,000053	-1,02037	0,27306	-1,5E-05	-1,0201	0,272527	-0,00001	886,1865	887,4676	928,2302	
2,131558	-0,406407	0,000021	-2,12067	-0,40609	0,000007	-2,12046	-0,40568	0,000004	975,4185	1027,3100	1120,5149	
-1,556228	-0,970543	-0,000037	1,557885	-0,96197	-3E-06	1,557778	-0,96083	-9E-06	1348,7964	1409,7483	1454,7794	
-2,312681	0,896779	0,000183	2,294277	0,901536	0,000022	2,293666	0,90112	0,000005	1826,0610	2069,1922	2974,8658	
-0,125143	2,029669	0,000052	0,112927	2,015116	0,000052	0,112772	2,013553	0,000023	3153,1171	3184,4225	3247,9755	
2,602458	-0,701835	0,936972	-2,58989	-0,7001	-0,93016	-2,58963	-0,69936	-0,92914				
2,602852	-0,701843	-0,936688	-2,58983	-0,70008	0,930215	-2,58955	-0,69942	0,929181				

TS13	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	1,301444	0,155331	0,370538	1,296238	0,154551	0,367345	1,296016	0,153418	0,367141	-202,1338	159,7204	288,4691
0,055212	0,752055	-0,234092	0,04859	0,74519	-0,233037	0,048704	0,745309	-0,2325	388,7679	509,6145	692,7044	
-1,115393	0,18774	-0,086207	-1,112556	0,184487	-0,084713	-1,11203	0,184826	-0,08442	843,7327	903,9971	912,076	
-2,27383	-0,398374	0,078316	-2,262275	-0,396303	0,077713	-2,26116	-0,39624	0,077366	998,7258	1052,5862	1108,877	
2,000414	-0,633103	-0,207822	1,997872	-0,625802	-0,206129	1,996496	-0,62504	-0,20655	1314,9358	1391,5895	1461,5306	
1,558625	0,497139	1,396467	1,546929	0,497345	1,386995	1,545765	0,494552	1,38724	1852,8657	2098,3365	2995,6218	
0,169708	1,679545	-0,799557	0,159419	1,667818	-0,793289	0,159682	1,66817	-0,79049	3165,5374	3167,0059	3260,1709	
-2,623178	-1,150545	-0,627607	-2,610964	-1,142033	-0,62457	-2,60989	-1,14018	-0,6252				
-2,913061	-0,14182	0,921947	-2,898342	-0,144257	0,916042	-2,8967	-0,14611	0,915341				

	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	<b>TRANS-FORMIL-ALENO</b>	1,170078	-0,380124	-0,000098	-1,166648	-0,377367	-0,000083	-1,16701	-0,37715	-8,5E-05	141,6119	160,9035
0,073332		0,615066	-0,000091	-0,068413	0,610257	-0,000136	-0,06826	0,60999	-0,00015	470,7742	553,6559	565,2976
-1,179846		0,211656	-0,000029	1,174895	0,206831	-0,000047	1,174541	0,206729	-0,00005	906,9044	917,489	975,3894
-2,404579		-0,240092	0,000055	2,391511	-0,23779	0,000072	2,390655	-0,23781	0,000077	1028,2182	1085,5728	1132,5596
2,33914		-0,07644	0,000087	-2,329731	-0,07391	0,000102	-2,32836	-0,07374	0,000107	1292,3089	1397,2542	1454,4679
0,84562		-1,442875	-0,000259	-0,843752	-1,433114	-0,000234	-0,84468	-1,43267	-0,00025	1823,7900	2070,8537	2994,2612
0,344669		1,67136	0,000354	-0,333775	1,660373	0,000331	-0,3331	1,659351	0,000353	3153,1138	3224,3503	3248,0874
-2,928845		-0,427676	-0,936281	2,913513	-0,423917	0,929953	2,912413	-0,42377	0,928939			
-2,928475		-0,428322	0,936469	2,913793	-0,423652	-0,929704	2,91271	-0,42349	-0,92868			
<b>TS14</b>		-0,945281	-0,332947	-0,000034	-0,95208	-0,33234	-5,8E-05	-0,95267	-0,33171	-5,8E-05	-1192,4391	131,0978
	0,117873	1,150727	-0,000069	0,141132	1,164284	0,000057	0,140987	1,163111	0,000056	378,9615	382,3185	530,8683
	1,262665	0,599705	0,000057	1,255116	0,581676	0,000088	1,255124	0,582128	0,000088	643,0136	775,1279	806,432
	1,669342	-0,728546	-0,000017	1,664989	-0,73294	0,000058	1,664316	-0,73256	0,000058	958,5081	1033,8381	1038,1694
	-2,097876	-0,359591	0,000016	-2,09783	-0,35322	-0,00013	-2,09648	-0,35302	-0,00013	1214,6323	1240,2548	1455,0888
	0,333627	-1,098331	-0,000109	0,298732	-1,09386	-2,1E-05	0,29928	-1,09496	-2,3E-05	1515,6810	1937,786	2068,9146
	-0,406535	2,095354	0,000156	-0,36866	2,106893	0,000068	-0,36958	2,104277	0,000067	3124,6217	3201,6232	3334,6249
	2,113895	-1,126984	0,915562	2,098771	-1,13571	0,910105	2,097747	-1,13552	0,90907			
	2,114428	-1,126942	-0,915354	2,098856	-1,13564	-0,90998	2,097834	-1,13545	-0,90894			

CO	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	0	0	0,483518	0	0	0,4806	0	0	0	0,479731	2247,9427	
0	0	-0,644691	0	0	-0,6408	0	0	0	-0,639642			

Propino	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	-1,246002	-0,000002	-0,000027	1,237927	-0,00012	-0,000036	1,237927	-0,00012	-0,000036		333,1149	335,2548
-1,62745	-0,630044	-0,811753	1,621329	-0,477172	0,900741	1,621329	-0,477173	0,900741		667,1401	956,8118	1033,9427
-1,62749	1,018032	-0,13985	1,621665	1,018388	-0,037728	1,621665	1,018389	-0,037727		1034,8338	1383,6971	1449,9112
-1,628059	-0,388017	0,951166	1,620674	-0,542226	-0,863532	1,620674	-0,542225	-0,863532		1452,5901	2266,4488	3068,0864
0,217566	0,000035	0,000145	-0,219504	0,000473	0,000139	-0,219504	0,000473	0,000139		3142,4371	3159,7861	3494,9924
1,426341	-0,000019	-0,000024	-1,41602	-0,000048	0,000077	-1,41602	-0,000048	0,000077				
2,495573	-0,000056	-0,000131	-2,478087	-0,000824	-0,00056	-2,478087	-0,000824	-0,00056				

TS21	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	-1,094141	0,294732	0,003593	-1,09293	0,282161	0,00382	-1,09156	0,284375	0,003998		-888,5390	566,5248
-0,083268	1,18831	-0,006346	-0,09931	1,181473	-0,00565	-0,09625	1,181321	-0,00563		773,0533	844,1703	889,1634
1,11074	0,360504	-0,041151	1,102094	0,371902	-0,04157	1,102844	0,369008	-0,04161		898,9016	933,6103	995,8685
0,743342	-1,032587	-0,100637	0,753459	-1,01903	-0,09952	0,749387	-1,02038	-0,09949		1037,2888	1084,428	1107,7664
-0,636165	-0,981512	0,00325	-0,62141	-0,98621	0,003052	-0,62332	-0,98389	0,002981		1162,0279	1296,5624	1336,6388
-2,172166	0,417889	0,024027	-2,1646	0,391493	0,024131	-2,16193	0,397095	0,024162		1394,7620	1628,3169	2171,0639
-0,157072	2,268412	0,014439	-0,18479	2,252576	0,011568	-0,17896	2,251632	0,011597		3235,5461	3267,2817	3294,3419
1,222004	-0,392715	0,98483	1,225866	-0,37103	0,978989	1,225178	-0,3754	0,977999				
2,136511	0,692763	-0,182051	2,114915	0,717602	-0,18162	2,11577	0,711792	-0,18123				

CARBENO 21	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	-0,948449	0,655186	-0,000037	-0,94452	0,652047	-4,1E-05	-0,94352	0,652532	0,000024	283,5689	514,6608	711,0885
0,284829	1,144863	-0,000002	0,279366	1,141025	0,000052	0,280165	1,140745	0,000021	809,1257	826,0319	857,314	
1,203193	-0,041841	-0,000017	1,199889	-0,03948	0,000016	1,199425	-0,04086	0,000066	900,9524	916,2864	949,394	
0,299258	-1,255164	-0,000071	0,300092	-1,25012	-6,5E-05	0,297526	-1,25028	-8,4E-05	983,1854	1089,1107	1114,883	
-0,922649	-0,762439	0,000036	-0,91838	-0,76173	-1,9E-05	-0,91789	-0,76036	-8,8E-05	1219,4016	1262,5404	1347,284	
-1,937914	1,098312	0	-1,92713	1,09081	-5,7E-05	-1,92471	1,092553	0,000041	1369,1678	1684,8947	3067,817	
0,557205	2,194442	0,000066	0,548239	2,183109	0,0001	0,550584	2,181596	0,000049	3106,5512	3261,6249	3299,4937	
1,864176	-0,105905	0,878294	1,858308	-0,10054	0,871925	1,857605	-0,10213	0,871122				
1,864732	-0,105599	-0,877885	1,858705	-0,10038	-0,87158	1,858014	-0,10199	-0,87067				

TS22	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
	-1,373235	-0,746162	-0,000048	-1,34832	-0,73568	-5,1E-05	-1,34851	-0,73624	-5,3E-05	-589,8080	211,6543	244,2728
-1,263034	0,496986	0,000051	-1,24832	0,498877	0,000052	-1,24846	0,4977	0,000053	387,5084	482,1096	527,7338	
0,498303	1,195182	0,000098	0,497837	1,186469	0,000095	0,496885	1,186264	0,000095	606,0454	650,7993	724,8395	
1,241528	0,014453	-0,000004	1,236827	0,007733	-9E-06	1,235831	0,007785	-8E-06	768,1696	892,3595	1009,4982	
0,965151	-1,123833	-0,000109	0,936479	-1,12085	-0,0001	0,938802	-1,11939	-0,0001	1048,2050	1115,6533	1418,1426	
-1,721976	-1,759807	-0,000134	-1,71344	-1,73517	-0,00013	-1,71729	-1,73344	-0,00013	1852,1942	2017,0189	3126,8963	
-1,843003	1,411544	0,000132	-1,83081	1,402826	0,000129	-1,8297	1,401613	0,000131	3213,0785	3288,2808	3456,0273	
0,611207	1,788013	0,912715	0,612135	1,777313	0,90541	0,611068	1,776863	0,904524				
0,611196	1,788155	-0,91243	0,612119	1,777463	-0,90512	0,611052	1,777012	-0,90424				

CETENO	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
	-0,0009	1,265668	0	-0,000113	1,257743	0	-0,000149	1,256659	0
	0	0,104787	0	0	0,103231	0	0	0,103749	0
	0,000767	-1,212308	0	0,000108	-1,204094	0	0,000142	-1,2035	0
	-0,945397	-1,741016	0	0,940681	-1,728346	0	0,939869	-1,727321	0
	0,947998	-1,739207	0	-0,940428	-1,72842	0	-0,939523	-1,727443	0

Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
440,3704	564,3304	611,5741
977,0973	1179,2841	1400,2632
2259,9327	3207,4101	3317,9239

ETINO	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
	0	0	0,603046	0	0	0,596902	0	0	0,596542
	0	0	1,67402	0	0	1,659502	0	0	1,658487
	0	0	-0,603046	0	0	-0,596902	0	0	-0,596542
	0	0	-1,67402	0	0	-1,659502	0	0	-1,658487

Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
622,3299	622,3299	763,1596
763,1596	2099,4136	3412,3021
3526,9138		

TS31	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
	1,82244	-0,68059	-0,166226	1,78964	-0,680848	-0,160134	1,786328	-0,6814	-0,16052
	1,034912	0,372286	0,031839	1,029336	0,377149	0,02701	1,029313	0,378574	0,027206
	-0,136629	1,044729	0,023555	-0,135383	1,047566	0,024018	-0,135458	1,047872	0,024302
	-1,32428	0,195847	-0,009522	-1,311489	0,193103	-0,007807	-1,310547	0,191993	-0,008269
	-1,290103	-1,020382	0,012165	-1,268572	-1,018257	0,010836	-1,266098	-1,017614	0,01149
	2,337179	-1,149124	0,68412	2,308496	-1,167869	0,664368	2,304856	-1,170454	0,661672
	2,100439	0,859449	-0,026111	2,09031	0,852641	-0,021339	2,08955	0,852713	-0,018691
	-0,200767	2,126599	0,03288	-0,202955	2,121186	0,032388	-0,20425	2,120552	0,031995
	-2,294682	0,732501	-0,066091	-2,279904	0,718279	-0,060623	-2,279183	0,71586	-0,063209

Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
-477,2104	191,0954	240,2008
424,5660	502,3213	559,7682
739,9887	757,3528	860,9698
950,6998	991,1246	1026,6749
1094,4740	1388,8459	1412,1765
1730,9792	1841,1035	2604,5292
3015,3211	3170,1738	3262,2915

	Coordenadas cartesianas									Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	ACCD			ACCT			ACCQ					
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
<b>TS41</b>	0,83154	-0,763651	-0,027503	0,8471	-0,739926	-0,026889	0,843624	-0,74281	-0,026594	-684,7639	572,0873	604,2215
	0,993551	0,644551	-0,025935	0,97559	0,66428	-0,025646	0,97774	0,660718	-0,0255	694,3421	794,0642	823,2369
	-0,396062	1,288169	-0,090921	-0,428244	1,271123	-0,090909	-0,423726	1,271697	-0,091117	851,9302	899,1399	917,7467
	-1,159366	0,149884	0,001057	-1,159313	0,125345	0,001067	-1,158149	0,128181	0,001134	978,2090	1071,8532	1138,7517
	-0,435307	-1,047942	0,010827	-0,40715	-1,05528	0,011335	-0,410525	-1,052635	0,011308	1218,8018	1272,937	1337,1687
	1,527135	-1,5973	-0,038255	1,55906	-1,549582	-0,042636	1,552925	-1,553463	-0,0428	1438,1801	1522,8828	2599,9272
	1,933679	1,147238	-0,236067	1,896322	1,186114	-0,233491	1,899622	1,17847	-0,233757	3234,6691	3261,0994	3277,2677
	0,633073	0,941056	1,037935	0,607691	0,953178	1,030852	0,610257	0,953638	1,029464			
	-2,229412	-0,021171	0,009585	-2,216672	-0,072401	0,008865	-2,215539	-0,064282	0,009094			
	<b>3-BUTIN-1-AL</b>	-1,369704	0,155561	-0,000018	-1,365927	0,160438	-0,000109	-1,366127	0,159861	-0,000086	148,9520	164,0851
-0,098517		0,987878	0,000441	-0,089404	0,978633	0,000027	-0,089225	0,978154	0,000022	374,9402	681,9783	684,8888
1,132918		0,205201	-0,001568	1,133402	0,193242	-0,000087	1,133331	0,192598	-0,000074	714,1314	735,0316	862,2302
2,14085		-0,459387	0,00028	2,135722	-0,457622	0,000138	2,135444	-0,457275	0,000145	1021,8162	1043,2777	1224,7388
-1,410039		-1,043466	0,000028	-1,420445	-1,032328	0,000047	-1,420219	-1,031218	0,000043	1328,9686	1403,6714	1418,7674
-2,303423		0,761672	-0,000224	-2,285838	0,774579	-0,000062	-2,28555	0,773919	-0,000148	1879,0091	2280,0025	2954,5461
-0,141209		1,647703	0,880253	-0,128409	1,638573	0,871881	-0,12803	1,637866	0,871041	3062,3914	3102,2908	3502,5717
-0,142703		1,650678	-0,877081	-0,128452	1,639029	-0,871463	-0,128072	1,63828	-0,870664			
3,034375		-1,047846	0,002013	3,023509	-1,041698	-0,000546	3,022871	-1,040352	-0,000623			



	Coordenadas cartesianas									Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	ACCD			ACCT			ACCQ					
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
<b>TS51</b>	-1,253755	-1,05543	0,204759	-1,241947	-1,048988	0,199807	-1,241702	-1,048819	0,197772	-313,1996	265,8997	282,7262
	-1,414449	0,211843	-0,235192	-1,407706	0,209134	-0,226632	-1,406286	0,210298	-0,224897	380,3207	622,0463	727,8003
	-0,255041	0,927711	0,132165	-0,252339	0,928557	0,128443	-0,250838	0,929804	0,128023	814,6362	881,8644	951,3658
	1,11397	0,458784	-0,013628	1,107817	0,457179	-0,014423	1,108218	0,456006	-0,015547	974,8098	1009,4271	1177,7198
	1,516367	-0,690616	-0,061054	1,505418	-0,689246	-0,05796	1,502323	-0,689997	-0,055972	1278,1202	1349,7752	1402,4688
	-0,364695	-1,668027	-0,003141	-0,374527	-1,67471	-0,010182	-0,376934	-1,675935	-0,013922	1532,4835	1759,0933	2995,335
	-2,366652	0,705122	-0,438029	-2,354085	0,695632	-0,4317	-2,35243	0,696915	-0,426614	3169,4601	3181,3319	3200,0987
	-0,376777	1,932883	0,540577	-0,374134	1,929765	0,525183	-0,371687	1,930638	0,523813			
	1,83283	1,29749	-0,139594	1,824459	1,287989	-0,142786	1,826112	1,28462	-0,147607			
	<b>Formil-ciclo-propino</b>	-1,283028	-0,262206	0,644014	1,279258	-0,261881	-0,638043	1,278508	-0,26238	-0,63778	100,5265	251,1867
-1,282783		-0,262801	-0,643933	1,278961	-0,262569	0,638219	1,27898	-0,261051	0,637987	623,4707	770,0466	830,6215
-0,336728		0,728712	-0,00029	0,33663	0,725026	0,0004	0,336262	0,724777	-0,000571	832,6699	891,7805	977,5659
1,12607		0,422354	-0,000042	-1,121337	0,420364	-0,000195	-1,121792	0,419558	0,000336	996,2584	1016,06	1074,6443
1,582142		-0,696292	0,000313	-1,579045	-0,691536	-0,000473	-1,577775	-0,691254	0,000366	1160,0027	1359,2795	1404,6917
-1,61153		-0,643256	1,600782	1,602071	-0,638659	-1,589546	1,601678	-0,640988	-1,587398	1795,5931	1842,9999	2950,394
-1,610096		-0,645336	-1,600482	1,601104	-0,640562	1,589465	1,602515	-0,637942	1,588163	3136,5624	3296,5868	3351,7601
-0,580368		1,795775	-0,001019	0,579231	1,78413	0,001054	0,578217	1,783438	-0,001782			
1,803675		1,306804	-0,000276	-1,791117	1,301744	0,000523	-1,791958	1,30011	-0,001744			

	Coordenadas cartesianas ACCD			Coordenadas cartesianas ACCT			Coordenadas cartesianas ACCQ			Frequências vibracionais ACCD (cm-1)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z			
<b>TS52</b>	1,03379	-0,644851	-0,483173	1,03376	-0,630601	-0,490329	1,035568	-0,629094	-0,491101	-1680,6145	91,8055	224,0633
	1,386539	-0,057585	0,625533	1,376492	-0,073395	0,623769	1,374975	-0,074432	0,624645	261,1077	481,241	582,7605
	0,581646	0,767694	-0,301539	0,589755	0,771167	-0,286384	0,590346	0,771629	-0,285224	635,5858	823,0364	835,7159
	-1,423768	0,529418	0,064439	-1,423085	0,525382	0,061773	-1,424039	0,523786	0,061282	859,8476	928,7982	1005,3233
	-1,559529	-0,634619	0,122889	-1,555422	-0,632565	0,118003	-1,555591	-0,632176	0,11717	1034,4936	1085,4787	1187,1704
	1,048016	-1,509575	-1,131747	1,044525	-1,476216	-1,150927	1,050004	-1,472132	-1,153302	1737,4165	1878,1872	3036,3349
	1,898273	-0,10586	1,578373	1,872437	-0,142201	1,574749	1,868788	-0,145165	1,575556	3237,7180	3270,4478	3339,5421
	1,013754	1,6094	-0,865315	1,023441	1,617465	-0,824652	1,024932	1,618898	-0,82004			
	-0,953058	1,514935	0,004023	-0,95856	1,506153	0,003826	-0,960097	1,504468	0,002819			
<b>Ciclo-propino</b>	-0,499862	0,647943	0,000131	0,497896	-0,642206	-0,000035	0,497696	-0,641917	-0,000035	581,8904	827,3116	842,0298
	-0,499987	-0,64791	-0,000123	0,497735	0,642293	0,000008	0,497536	0,642003	0,000009	919,1892	1014,301	1024,7564
	0,861663	0,000057	-0,000024	-0,857763	-0,000103	0,000022	-0,85726	-0,000103	0,000022	1074,9835	1105,9252	1183,8678
	-1,042271	1,584139	-0,00054	1,035711	-1,571615	-0,000528	1,034864	-1,570654	-0,000527	1515,8189	1769,0724	3086,5752
	-1,043107	-1,583654	0,000495	1,035575	1,571691	0,000458	1,034728	1,570729	0,000457	3158,0102	3265,5351	3315,656
	1,4573	-0,00087	-0,917686	-1,449287	0,000296	-0,910997	-1,448754	0,000296	-0,910117			
	1,457189	-0,00016	0,917827	-1,449206	-0,000272	0,911094	-1,448673	-0,000273	0,910215			

## 7.2 ANEXO 2 – ENERGIA RELATIVA PARA OS CONJUNTOS DE BASES

		ACCD - Optfreq	ACCT - Optfreq	ACCQ - Optfreq			ACCD - Optfreq	ACCT - Optfreq	ACCQ - Optfreq	
Espécie		Energia (kcal/mol)	Energia (kcal/mol)	Energia (kcal/mol)	Espécie		Energia (kcal/mol)	Energia (kcal/mol)	Energia (kcal/mol)	
Reação 1	TS 11	71,33	72,54	72,92	Reação 4	Furano	0,00	0,00	0,00	
	Carbeno 11	60,61	61,81	62,33		TS 41	88,98	90,46	90,76	
	TS 12	64,44	65,17	65,72		3-BUTIN-1-AL	37,83	35,63	35,76	
	cis-formil-aleno	32,55	31,19	31,35		TS 42	116,10	113,58	113,54	
	TS 13	38,29	36,94	37,02		CO + H3CCCH	36,00	32,89	36,98	
	trans-formil-aleno	29,60	28,24	28,42		Reação 5	Furano	0,00	0,00	0,00
	TS 14	79,13	79,14	79,24			TS 51	95,28	95,50	95,94
CO + H3CCCH	36,00	32,89	36,98	formil- ciclopropeno	48,97		48,16	48,21		
Reação 2	Furano	0,00	0,00	0,00	TS 52		137,11	136,47	136,50	
	TS 21	67,28	68,70	69,00	CO + Ciclopropeno		54,75	53,38	52,92	
	Carbeno 21	57,38	58,61	58,84						
	TS 22	98,23	97,01	97,19						
	Acetileno + Etenona	62,47	57,63	57,55						
Reação 3	Furano	0,00	0,00	0,00						
	TS 31	93,11	92,52	93,01						
	cis-formil-aleno	32,55	31,19	31,35						
	TS 13	38,29	36,94	37,02						
	trans-formil-aleno	29,60	28,24	28,42						
	TS 14	79,13	79,14	79,24						
CO + H3CCCH	36,00	32,89	36,98							

### 7.3 ANEXO 3 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Coord	Entalpia k11															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
max	68.17	68.06	67.95	67.84	67.72	67.61	67.49	67.37	67.24	67.11	66.98	66.84	66.69	66.55	66.4	66.25
-0.22	67.56	67.45	67.35	67.25	67.14	67.04	66.92	66.81	66.69	66.57	66.44	66.3	66.16	66.02	65.88	65.73
-0.2	67.65	67.55	67.45	67.34	67.24	67.13	67.02	66.9	66.78	66.66	66.53	66.4	66.26	66.12	65.97	65.82
-0.18	67.74	67.64	67.54	67.43	67.33	67.22	67.1	66.99	66.87	66.74	66.61	66.48	66.34	66.2	66.05	65.9
-0.16	67.82	67.72	67.62	67.51	67.4	67.29	67.18	67.06	66.94	66.82	66.69	66.55	66.41	66.27	66.13	65.97
-0.13	67.89	67.79	67.69	67.58	67.47	67.36	67.25	67.13	67.01	66.88	66.75	66.62	66.48	66.34	66.19	66.04
-0.11	67.96	67.85	67.75	67.64	67.53	67.42	67.31	67.19	67.07	66.94	66.81	66.68	66.54	66.39	66.24	66.09
-0.09	68.02	67.91	67.8	67.69	67.59	67.47	67.36	67.24	67.12	66.99	66.86	66.72	66.58	66.44	66.29	66.14
-0.07	68.06	67.96	67.85	67.74	67.63	67.52	67.4	67.28	67.16	67.03	66.9	66.76	66.62	66.48	66.33	66.18
-0.04	68.1	68	67.89	67.78	67.67	67.55	67.44	67.32	67.19	67.07	66.93	66.8	66.65	66.51	66.36	66.21
-0.02	68.13	68.03	67.92	67.81	67.69	67.58	67.46	67.34	67.22	67.09	66.96	66.82	66.68	66.53	66.38	66.23
0	68.15	68.05	67.94	67.82	67.71	67.6	67.48	67.36	67.23	67.1	66.97	66.83	66.69	66.54	66.39	66.24
0.02	68.17	68.06	67.95	67.83	67.72	67.61	67.49	67.37	67.24	67.11	66.98	66.84	66.69	66.55	66.4	66.25
0.04	68.17	68.06	67.95	67.84	67.72	67.61	67.49	67.37	67.24	67.11	66.97	66.83	66.69	66.54	66.39	66.24
0.07	68.17	68.06	67.95	67.83	67.72	67.6	67.48	67.36	67.23	67.1	66.96	66.82	66.68	66.53	66.38	66.23
0.09	68.16	68.05	67.93	67.82	67.7	67.59	67.47	67.34	67.22	67.08	66.95	66.81	66.66	66.52	66.37	66.21
0.11	68.14	68.03	67.92	67.8	67.69	67.57	67.45	67.32	67.19	67.06	66.92	66.78	66.64	66.49	66.34	66.19
0.13	68.12	68.01	67.89	67.78	67.66	67.54	67.42	67.3	67.17	67.03	66.9	66.75	66.61	66.46	66.31	66.15
0.16	68.09	67.98	67.86	67.75	67.63	67.51	67.39	67.26	67.13	67	66.86	66.72	66.57	66.42	66.27	66.12
0.18	68.06	67.94	67.83	67.71	67.59	67.47	67.35	67.22	67.09	66.96	66.82	66.68	66.53	66.38	66.23	66.07
0.2	68.01	67.9	67.78	67.67	67.55	67.43	67.3	67.17	67.04	66.91	66.77	66.63	66.48	66.33	66.18	66.02
0.22	67.96	67.85	67.73	67.62	67.5	67.37	67.25	67.12	66.99	66.85	66.71	66.57	66.42	66.27	66.12	65.96
ΔS	0.4	0.4	0.38	0.37	0.36	0.33	0.33	0.31	0.3	0.28	0.27	0.27	0.26	0.25	0.24	0.23

Coord	Entropia k11															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>min</b>	0.76	0.56	0.39	0.24	0.1	-0.03	-0.14	-0.26	-0.36	-0.46	-0.56	-0.65	-0.74	-0.83	-0.91	-0.99
<b>-0.22</b>	0.76	0.58	0.42	0.28	0.16	0.04	-0.06	-0.16	-0.26	-0.35	-0.44	-0.53	-0.61	-0.69	-0.77	-0.85
<b>-0.2</b>	0.76	0.58	0.42	0.28	0.15	0.04	-0.07	-0.17	-0.26	-0.36	-0.45	-0.53	-0.62	-0.7	-0.78	-0.85
<b>-0.18</b>	0.76	0.58	0.41	0.27	0.15	0.04	-0.07	-0.17	-0.27	-0.36	-0.45	-0.54	-0.62	-0.7	-0.78	-0.86
<b>-0.16</b>	0.76	0.58	0.41	0.27	0.15	0.03	-0.08	-0.18	-0.27	-0.37	-0.46	-0.54	-0.63	-0.71	-0.79	-0.87
<b>-0.13</b>	0.76	0.57	0.41	0.27	0.14	0.03	-0.08	-0.18	-0.28	-0.37	-0.46	-0.55	-0.63	-0.72	-0.8	-0.87
<b>-0.11</b>	0.76	0.57	0.41	0.26	0.14	0.02	-0.09	-0.19	-0.29	-0.38	-0.47	-0.56	-0.64	-0.73	-0.81	-0.88
<b>-0.09</b>	0.76	0.57	0.4	0.26	0.13	0.01	-0.1	-0.2	-0.3	-0.39	-0.48	-0.57	-0.65	-0.74	-0.82	-0.89
<b>-0.07</b>	0.76	0.57	0.4	0.25	0.12	0.01	-0.1	-0.21	-0.31	-0.4	-0.49	-0.58	-0.66	-0.75	-0.83	-0.91
<b>-0.04</b>	0.76	0.56	0.4	0.25	0.12	0	-0.11	-0.22	-0.31	-0.41	-0.5	-0.59	-0.68	-0.76	-0.84	-0.92
<b>-0.02</b>	0.76	0.56	0.39	0.25	0.11	-0.01	-0.12	-0.22	-0.32	-0.42	-0.51	-0.6	-0.68	-0.77	-0.85	-0.93
<b>0</b>	0.76	0.56	0.39	0.24	0.11	-0.01	-0.12	-0.23	-0.33	-0.42	-0.52	-0.6	-0.69	-0.77	-0.85	-0.93
<b>0.02</b>	0.76	0.56	0.39	0.24	0.11	-0.01	-0.12	-0.23	-0.33	-0.43	-0.52	-0.61	-0.7	-0.78	-0.86	-0.94
<b>0.04</b>	0.76	0.57	0.39	0.24	0.11	-0.01	-0.13	-0.23	-0.33	-0.43	-0.52	-0.61	-0.7	-0.78	-0.86	-0.94
<b>0.07</b>	0.77	0.57	0.39	0.24	0.11	-0.02	-0.13	-0.24	-0.34	-0.44	-0.53	-0.62	-0.71	-0.79	-0.87	-0.95
<b>0.09</b>	0.77	0.57	0.4	0.24	0.11	-0.02	-0.13	-0.24	-0.34	-0.44	-0.53	-0.62	-0.71	-0.79	-0.88	-0.95
<b>0.11</b>	0.77	0.57	0.4	0.24	0.11	-0.02	-0.13	-0.24	-0.35	-0.44	-0.54	-0.63	-0.72	-0.8	-0.88	-0.96
<b>0.13</b>	0.78	0.57	0.4	0.24	0.1	-0.02	-0.14	-0.25	-0.35	-0.45	-0.54	-0.63	-0.72	-0.81	-0.89	-0.97
<b>0.16</b>	0.78	0.58	0.4	0.24	0.1	-0.02	-0.14	-0.25	-0.35	-0.45	-0.55	-0.64	-0.73	-0.81	-0.89	-0.97
<b>0.18</b>	0.78	0.58	0.4	0.24	0.1	-0.02	-0.14	-0.25	-0.36	-0.46	-0.55	-0.64	-0.73	-0.82	-0.9	-0.98
<b>0.2</b>	0.79	0.58	0.4	0.24	0.1	-0.03	-0.14	-0.25	-0.36	-0.46	-0.56	-0.65	-0.74	-0.82	-0.91	-0.99
<b>0.22</b>	0.79	0.58	0.4	0.25	0.1	-0.03	-0.14	-0.26	-0.36	-0.46	-0.56	-0.65	-0.74	-0.83	-0.91	-0.99
<b>ΔS</b>	0.03	0	-0.02	-0.03	-0.06	-0.07	-0.08	-0.1	-0.1	-0.11	-0.12	-0.12	-0.13	-0.14	-0.14	-0.14

Coord	Energia livre de Gibbs k11															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	68.48	68.55	68.64	68.74	68.86	69	69.14	69.3	69.46	69.64	69.82	70.02	70.22	70.43	70.66	<b>70.88</b>
<b>-0.22</b>	67.86	67.94	68.02	68.13	68.24	68.37	68.51	68.66	68.82	68.99	69.16	69.35	69.54	69.75	69.96	<b>70.18</b>
<b>-0.2</b>	67.96	68.03	68.12	68.22	68.34	68.47	68.61	68.76	68.92	69.09	69.26	69.45	69.65	69.85	70.06	<b>70.28</b>
<b>-0.18</b>	68.05	68.12	68.21	68.31	68.43	68.56	68.7	68.85	69.01	69.18	69.36	69.54	69.74	69.94	70.15	<b>70.37</b>
<b>-0.16</b>	68.13	68.2	68.29	68.39	68.51	68.64	68.78	68.93	69.09	69.26	69.44	69.63	69.82	70.03	70.24	<b>70.46</b>
<b>-0.13</b>	68.2	68.27	68.36	68.47	68.58	68.71	68.85	69	69.16	69.33	69.51	69.7	69.9	70.1	70.32	<b>70.54</b>
<b>-0.11</b>	68.27	68.34	68.43	68.53	68.65	68.78	68.92	69.07	69.23	69.4	69.58	69.77	69.97	70.18	70.39	<b>70.61</b>
<b>-0.09</b>	68.32	68.39	68.48	68.59	68.71	68.84	68.98	69.13	69.29	69.47	69.65	69.84	70.04	70.24	70.46	<b>70.68</b>
<b>-0.07</b>	68.37	68.44	68.53	68.64	68.76	68.89	69.03	69.18	69.35	69.52	69.7	69.89	70.09	70.3	70.52	<b>70.74</b>
<b>-0.04</b>	68.41	68.49	68.58	68.68	68.8	68.93	69.08	69.23	69.39	69.57	69.75	69.94	70.14	70.35	70.57	<b>70.8</b>
<b>-0.02</b>	68.44	68.52	68.61	68.71	68.83	68.96	69.11	69.26	69.43	69.6	69.79	69.98	70.18	70.39	70.61	<b>70.84</b>
<b>0</b>	68.46	68.54	68.63	68.73	68.85	68.98	69.13	69.28	69.45	69.62	69.81	70	70.21	70.42	70.64	<b>70.86</b>
<b>0.02</b>	68.47	68.55	68.64	68.74	68.86	69	69.14	69.3	69.46	69.64	69.82	70.02	70.22	70.43	70.65	<b>70.88</b>
<b>0.04</b>	68.48	68.55	68.64	68.74	68.86	69	69.14	69.3	69.46	69.64	69.82	70.02	70.22	70.43	70.65	<b>70.88</b>
<b>0.07</b>	68.47	68.54	68.63	68.74	68.86	68.99	69.14	69.29	69.46	69.64	69.82	70.02	70.22	70.43	70.66	<b>70.88</b>
<b>0.09</b>	68.46	68.53	68.62	68.73	68.85	68.98	69.13	69.28	69.45	69.63	69.81	70.01	70.21	70.42	70.65	<b>70.87</b>
<b>0.11</b>	68.44	68.51	68.6	68.71	68.83	68.96	69.11	69.27	69.43	69.61	69.8	69.99	70.2	70.41	70.63	<b>70.86</b>
<b>0.13</b>	68.42	68.49	68.58	68.69	68.81	68.94	69.09	69.24	69.41	69.59	69.78	69.97	70.18	70.39	70.61	<b>70.84</b>
<b>0.16</b>	68.39	68.46	68.55	68.66	68.78	68.91	69.06	69.21	69.38	69.56	69.75	69.94	70.15	70.36	70.59	<b>70.82</b>
<b>0.18</b>	68.35	68.42	68.51	68.62	68.74	68.87	69.02	69.18	69.34	69.52	69.71	69.91	70.12	70.33	70.55	<b>70.79</b>
<b>0.2</b>	68.31	68.38	68.47	68.57	68.69	68.83	68.97	69.13	69.3	69.48	69.67	69.87	70.07	70.29	70.51	<b>70.74</b>
<b>0.22</b>	68.26	68.33	68.42	68.52	68.64	68.78	68.92	69.08	69.25	69.43	69.62	69.81	70.02	70.24	70.46	<b>70.69</b>
<b>ΔG</b>	0.45	0.44	0.45	0.44	0.45	0.46	0.46	0.47	0.48	0.49	0.51	0.52	0.53	0.54	0.55	<b>0.56</b>

Coord	Entalpia k12															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	2.59	2.45	2.29	2.12	1.95	1.76	1.58	1.39	1.2	1.01	0.81	0.62	0.42	0.23	0.03	-0.17
<b>-0.62</b>	1.49	1.35	1.2	1.04	0.87	0.69	0.51	0.33	0.14	-0.04	-0.23	-0.42	-0.61	-0.8	-1	-1.19
<b>-0.56</b>	1.66	1.53	1.37	1.21	1.04	0.87	0.69	0.5	0.32	0.13	-0.06	-0.25	-0.44	-0.63	-0.82	-1.02
<b>-0.5</b>	1.82	1.68	1.53	1.37	1.2	1.02	0.84	0.66	0.48	0.29	0.1	-0.09	-0.28	-0.47	-0.67	-0.86
<b>-0.44</b>	1.96	1.83	1.67	1.51	1.34	1.17	0.99	0.8	0.62	0.43	0.24	0.05	-0.14	-0.33	-0.52	-0.72
<b>-0.37</b>	2.11	1.98	1.82	1.66	1.49	1.31	1.13	0.95	0.76	0.57	0.38	0.19	0	-0.19	-0.39	-0.58
<b>-0.31</b>	2.26	2.12	1.97	1.81	1.63	1.45	1.27	1.09	0.9	0.71	0.52	0.33	0.13	-0.06	-0.26	-0.45
<b>-0.25</b>	2.39	2.25	2.1	1.93	1.76	1.58	1.39	1.21	1.02	0.82	0.63	0.44	0.24	0.05	-0.15	-0.34
<b>-0.19</b>	2.49	2.35	2.2	2.03	1.85	1.67	1.49	1.3	1.11	0.92	0.72	0.53	0.33	0.14	-0.06	-0.26
<b>-0.12</b>	2.56	2.42	2.26	2.09	1.92	1.73	1.55	1.36	1.17	0.98	0.78	0.59	0.39	0.19	0	-0.2
<b>-0.06</b>	2.59	2.45	2.29	2.12	1.95	1.76	1.58	1.39	1.2	1	0.81	0.61	0.42	0.22	0.03	-0.17
<b>0</b>	2.58	2.45	2.29	2.12	1.95	1.76	1.58	1.39	1.2	1.01	0.81	0.62	0.42	0.23	0.03	-0.17
<b>0.06</b>	2.55	2.42	2.26	2.1	1.92	1.74	1.56	1.37	1.18	0.98	0.79	0.6	0.4	0.21	0.01	-0.19
<b>0.12</b>	2.5	2.36	2.21	2.05	1.87	1.69	1.51	1.32	1.13	0.94	0.75	0.55	0.36	0.17	-0.03	-0.23
<b>0.19</b>	2.42	2.29	2.14	1.97	1.8	1.62	1.44	1.26	1.07	0.88	0.68	0.49	0.3	0.1	-0.09	-0.29
<b>0.25</b>	2.32	2.2	2.05	1.89	1.72	1.54	1.36	1.17	0.99	0.8	0.61	0.41	0.22	0.03	-0.17	-0.36
<b>0.31</b>	2.22	2.1	1.95	1.79	1.62	1.45	1.26	1.08	0.89	0.7	0.51	0.32	0.13	-0.06	-0.26	-0.45
<b>0.37</b>	2.11	1.99	1.84	1.68	1.51	1.34	1.16	0.97	0.79	0.6	0.41	0.22	0.02	-0.17	-0.36	-0.56
<b>0.44</b>	1.98	1.86	1.72	1.56	1.39	1.22	1.04	0.85	0.67	0.48	0.29	0.1	-0.1	-0.29	-0.48	-0.68
<b>0.5</b>	1.84	1.72	1.58	1.42	1.25	1.08	0.9	0.72	0.53	0.34	0.15	-0.04	-0.23	-0.43	-0.62	-0.81
<b>0.56</b>	1.68	1.56	1.42	1.27	1.1	0.93	0.75	0.56	0.38	0.19	0	-0.19	-0.38	-0.58	-0.77	-0.97
<b>0.62</b>	1.51	1.39	1.25	1.1	0.93	0.76	0.58	0.39	0.21	0.02	-0.17	-0.36	-0.55	-0.74	-0.94	-1.13
<b>ΔS</b>	0.02	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06

	Entropia k12															
Coord	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>min</b>	-0.66	-0.91	-1.14	-1.36	-1.56	-1.74	-1.92	-2.07	-2.22	-2.36	-2.49	-2.62	-2.74	-2.85	-2.96	-3.06
<b>-0.62</b>	-0.66	-0.91	-1.14	-1.36	-1.56	-1.74	-1.92	-2.07	-2.22	-2.36	-2.49	-2.61	-2.73	-2.84	-2.94	-3.04
<b>-0.56</b>	-0.65	-0.89	-1.13	-1.34	-1.54	-1.73	-1.9	-2.06	-2.21	-2.35	-2.48	-2.6	-2.71	-2.82	-2.93	-3.03
<b>-0.5</b>	-0.64	-0.88	-1.11	-1.33	-1.53	-1.71	-1.89	-2.05	-2.19	-2.33	-2.46	-2.59	-2.7	-2.81	-2.91	-3.01
<b>-0.44</b>	-0.62	-0.87	-1.1	-1.32	-1.52	-1.7	-1.87	-2.03	-2.18	-2.32	-2.45	-2.57	-2.69	-2.8	-2.9	-3
<b>-0.37</b>	-0.61	-0.86	-1.09	-1.31	-1.51	-1.7	-1.87	-2.03	-2.18	-2.32	-2.45	-2.57	-2.69	-2.8	-2.91	-3
<b>-0.31</b>	-0.61	-0.86	-1.1	-1.32	-1.52	-1.71	-1.88	-2.04	-2.19	-2.34	-2.47	-2.59	-2.71	-2.82	-2.92	-3.02
<b>-0.25</b>	-0.61	-0.86	-1.1	-1.32	-1.53	-1.72	-1.9	-2.06	-2.21	-2.35	-2.48	-2.61	-2.73	-2.84	-2.94	-3.04
<b>-0.19</b>	-0.61	-0.86	-1.1	-1.33	-1.53	-1.73	-1.9	-2.07	-2.22	-2.36	-2.49	-2.62	-2.74	-2.85	-2.96	-3.06
<b>-0.12</b>	-0.59	-0.85	-1.09	-1.32	-1.53	-1.72	-1.89	-2.06	-2.21	-2.36	-2.49	-2.61	-2.73	-2.85	-2.95	-3.05
<b>-0.06</b>	-0.57	-0.83	-1.07	-1.29	-1.5	-1.69	-1.87	-2.03	-2.19	-2.33	-2.46	-2.59	-2.71	-2.82	-2.93	-3.03
<b>0</b>	-0.54	-0.79	-1.03	-1.26	-1.46	-1.66	-1.83	-2	-2.15	-2.29	-2.43	-2.55	-2.67	-2.78	-2.89	-2.99
<b>0.06</b>	-0.5	-0.75	-0.99	-1.21	-1.42	-1.61	-1.78	-1.95	-2.1	-2.24	-2.38	-2.5	-2.62	-2.73	-2.84	-2.94
<b>0.12</b>	-0.45	-0.7	-0.93	-1.15	-1.36	-1.54	-1.72	-1.88	-2.03	-2.18	-2.31	-2.43	-2.55	-2.66	-2.77	-2.87
<b>0.19</b>	-0.39	-0.63	-0.86	-1.08	-1.28	-1.47	-1.64	-1.81	-1.96	-2.1	-2.23	-2.35	-2.47	-2.58	-2.69	-2.79
<b>0.25</b>	-0.33	-0.56	-0.79	-1	-1.2	-1.39	-1.56	-1.73	-1.88	-2.02	-2.15	-2.27	-2.39	-2.5	-2.6	-2.7
<b>0.31</b>	-0.27	-0.5	-0.72	-0.93	-1.13	-1.32	-1.49	-1.65	-1.8	-1.94	-2.07	-2.2	-2.31	-2.42	-2.53	-2.63
<b>0.37</b>	-0.21	-0.43	-0.66	-0.87	-1.07	-1.25	-1.42	-1.59	-1.73	-1.87	-2.01	-2.13	-2.25	-2.36	-2.46	-2.56
<b>0.44</b>	-0.16	-0.38	-0.6	-0.81	-1	-1.19	-1.36	-1.52	-1.67	-1.81	-1.94	-2.06	-2.18	-2.29	-2.4	-2.5
<b>0.5</b>	-0.1	-0.32	-0.53	-0.74	-0.94	-1.13	-1.3	-1.46	-1.61	-1.75	-1.88	-2	-2.12	-2.23	-2.33	-2.43
<b>0.56</b>	-0.04	-0.26	-0.47	-0.68	-0.88	-1.06	-1.23	-1.39	-1.54	-1.68	-1.81	-1.93	-2.05	-2.16	-2.27	-2.36
<b>0.62</b>	0.02	-0.19	-0.4	-0.61	-0.81	-0.99	-1.16	-1.32	-1.47	-1.61	-1.74	-1.86	-1.98	-2.09	-2.19	-2.29
<b>ΔS</b>	0.68	0.72	0.74	0.75	0.75	0.75	0.76	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75



Coord	Energia livre de Gibbs k12															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	2.87	2.94	3.04	3.16	3.3	3.46	3.63	3.83	4.04	4.27	4.51	4.77	5.04	5.32	5.61	<b>5.91</b>
<b>-0.62</b>	1.82	1.9	2	2.13	2.27	2.44	2.62	2.82	3.03	3.26	3.51	3.76	4.03	4.31	4.6	<b>4.9</b>
<b>-0.56</b>	1.98	2.06	2.16	2.29	2.43	2.6	2.78	2.97	3.19	3.42	3.66	3.91	4.18	4.45	4.74	<b>5.04</b>
<b>-0.5</b>	2.14	2.21	2.31	2.43	2.58	2.74	2.92	3.12	3.33	3.55	3.79	4.05	4.31	4.59	4.87	<b>5.17</b>
<b>-0.44</b>	2.27	2.35	2.44	2.57	2.71	2.87	3.05	3.24	3.45	3.68	3.92	4.17	4.43	4.71	4.99	<b>5.29</b>
<b>-0.37</b>	2.42	2.49	2.59	2.71	2.85	3.01	3.19	3.39	3.6	3.82	4.06	4.31	4.57	4.85	5.13	<b>5.43</b>
<b>-0.31</b>	2.57	2.64	2.74	2.86	3	3.16	3.34	3.54	3.75	3.98	4.22	4.47	4.74	5.01	5.3	<b>5.6</b>
<b>-0.25</b>	2.7	2.77	2.87	2.99	3.13	3.3	3.48	3.68	3.89	4.12	4.36	4.61	4.88	5.16	5.45	<b>5.75</b>
<b>-0.19</b>	2.8	2.87	2.97	3.09	3.23	3.4	3.58	3.78	3.99	4.22	4.46	4.72	4.99	5.27	5.56	<b>5.86</b>
<b>-0.12</b>	2.86	2.93	3.03	3.15	3.29	3.45	3.63	3.83	4.04	4.27	4.51	4.77	5.04	5.32	5.61	<b>5.91</b>
<b>-0.06</b>	2.87	2.94	3.04	3.16	3.3	3.46	3.63	3.83	4.04	4.27	4.51	4.76	5.02	5.3	5.59	<b>5.88</b>
<b>0</b>	2.85	2.92	3.01	3.13	3.26	3.42	3.59	3.79	3.99	4.22	4.45	4.7	4.96	5.23	5.52	<b>5.81</b>
<b>0.06</b>	2.81	2.87	2.96	3.07	3.2	3.35	3.52	3.7	3.91	4.12	4.36	4.6	4.86	5.12	5.4	<b>5.69</b>
<b>0.12</b>	2.72	2.78	2.86	2.97	3.09	3.24	3.4	3.58	3.78	3.99	4.21	4.45	4.7	4.96	5.23	<b>5.51</b>
<b>0.19</b>	2.61	2.67	2.74	2.84	2.96	3.09	3.25	3.42	3.61	3.81	4.03	4.26	4.5	4.75	5.02	<b>5.29</b>
<b>0.25</b>	2.49	2.53	2.6	2.69	2.8	2.93	3.08	3.24	3.42	3.62	3.83	4.05	4.28	4.53	4.78	<b>5.05</b>
<b>0.31</b>	2.36	2.4	2.46	2.54	2.64	2.76	2.91	3.06	3.24	3.42	3.62	3.84	4.06	4.3	4.55	<b>4.81</b>
<b>0.37</b>	2.21	2.25	2.3	2.38	2.48	2.59	2.73	2.88	3.04	3.22	3.42	3.62	3.84	4.07	4.31	<b>4.56</b>
<b>0.44</b>	2.06	2.09	2.13	2.21	2.3	2.41	2.53	2.68	2.84	3.01	3.2	3.4	3.61	3.83	4.07	<b>4.31</b>
<b>0.5</b>	1.89	1.91	1.95	2.02	2.1	2.21	2.33	2.46	2.62	2.79	2.97	3.16	3.37	3.58	3.81	<b>4.05</b>
<b>0.56</b>	1.7	1.72	1.75	1.81	1.89	1.99	2.1	2.23	2.38	2.54	2.71	2.9	3.1	3.31	3.53	<b>3.76</b>
<b>0.62</b>	1.5	1.51	1.54	1.59	1.66	1.75	1.86	1.98	2.12	2.27	2.44	2.62	2.81	3.02	3.23	<b>3.46</b>
<b><math>\Delta G</math></b>	-0.32	-0.39	-0.46	-0.54	-0.61	-0.69	-0.76	-0.84	-0.91	-0.99	-1.07	-1.14	-1.22	-1.29	-1.37	<b>-1.44</b>

		Entalpia k21														
<b>Coord</b>	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	63.75	63.67	63.59	63.5	63.4	63.31	63.21	63.1	62.99	62.87	62.74	62.62	62.48	62.34	62.2	62.06
<b>-0.11</b>	63.61	63.53	63.44	63.36	63.26	63.17	63.07	62.96	62.85	62.73	62.61	62.48	62.35	62.21	62.07	61.93
<b>-0.09</b>	63.65	63.57	63.49	63.4	63.31	63.21	63.11	63.01	62.9	62.78	62.66	62.53	62.4	62.26	62.12	61.97
<b>-0.07</b>	63.69	63.61	63.52	63.44	63.34	63.25	63.15	63.04	62.93	62.81	62.69	62.56	62.43	62.29	62.15	62
<b>-0.04</b>	63.72	63.64	63.55	63.46	63.37	63.28	63.17	63.07	62.96	62.84	62.72	62.59	62.46	62.32	62.18	62.03
<b>-0.02</b>	63.74	63.66	63.57	63.48	63.39	63.3	63.19	63.09	62.98	62.86	62.74	62.61	62.47	62.34	62.19	62.05
<b>0</b>	63.75	63.67	63.58	63.49	63.4	63.31	63.2	63.1	62.99	62.87	62.74	62.62	62.48	62.34	62.2	62.06
<b>0.02</b>	63.75	63.67	63.59	63.5	63.4	63.31	63.21	63.1	62.99	62.87	62.74	62.62	62.48	62.34	62.2	62.05
<b>0.04</b>	63.74	63.66	63.58	63.49	63.4	63.3	63.2	63.09	62.98	62.86	62.74	62.61	62.47	62.33	62.19	62.04
<b>0.07</b>	63.73	63.65	63.56	63.47	63.38	63.28	63.18	63.07	62.96	62.84	62.72	62.59	62.46	62.32	62.17	62.03
<b>0.09</b>	63.71	63.63	63.54	63.45	63.36	63.26	63.16	63.05	62.94	62.82	62.7	62.57	62.43	62.29	62.15	62
<b>0.11</b>	63.68	63.6	63.52	63.43	63.33	63.23	63.13	63.02	62.91	62.79	62.67	62.54	62.4	62.26	62.12	61.97

		Entropia k21														
<b>Coord</b>	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>min</b>	-0.44	-0.59	-0.72	-0.84	-0.95	-1.05	-1.14	-1.23	-1.32	-1.41	-1.49	-1.58	-1.66	-1.74	-1.81	-1.89
<b>-0.11</b>	-0.44	-0.59	-0.72	-0.84	-0.95	-1.05	-1.14	-1.23	-1.32	-1.41	-1.49	-1.58	-1.66	-1.74	-1.81	-1.89
<b>-0.09</b>	-0.44	-0.58	-0.72	-0.83	-0.94	-1.04	-1.14	-1.23	-1.32	-1.4	-1.49	-1.57	-1.65	-1.73	-1.81	-1.88
<b>-0.07</b>	-0.43	-0.58	-0.71	-0.83	-0.94	-1.04	-1.13	-1.22	-1.31	-1.4	-1.48	-1.57	-1.65	-1.73	-1.8	-1.88
<b>-0.04</b>	-0.43	-0.57	-0.71	-0.82	-0.93	-1.03	-1.13	-1.22	-1.31	-1.4	-1.48	-1.56	-1.64	-1.72	-1.8	-1.87
<b>-0.02</b>	-0.42	-0.57	-0.7	-0.82	-0.93	-1.03	-1.13	-1.22	-1.31	-1.4	-1.48	-1.56	-1.64	-1.72	-1.8	-1.87
<b>0</b>	-0.42	-0.57	-0.7	-0.82	-0.93	-1.03	-1.12	-1.22	-1.31	-1.39	-1.48	-1.56	-1.64	-1.72	-1.8	-1.87
<b>0.02</b>	-0.41	-0.56	-0.69	-0.81	-0.92	-1.02	-1.12	-1.21	-1.3	-1.39	-1.47	-1.56	-1.64	-1.72	-1.79	-1.87
<b>0.04</b>	-0.41	-0.55	-0.68	-0.8	-0.91	-1.02	-1.11	-1.21	-1.3	-1.38	-1.47	-1.55	-1.63	-1.71	-1.79	-1.86
<b>0.07</b>	-0.4	-0.55	-0.68	-0.8	-0.91	-1.01	-1.11	-1.2	-1.29	-1.38	-1.46	-1.55	-1.63	-1.71	-1.79	-1.86
<b>0.09</b>	-0.39	-0.54	-0.67	-0.79	-0.9	-1	-1.1	-1.2	-1.29	-1.38	-1.46	-1.54	-1.63	-1.71	-1.78	-1.86
<b>0.11</b>	-0.39	-0.53	-0.67	-0.79	-0.9	-1	-1.1	-1.19	-1.28	-1.37	-1.46	-1.54	-1.62	-1.7	-1.78	-1.86

$\Delta S$	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Coord	Energia livre de Gibbs k21															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	63.96	64.01	64.07	64.15	64.23	64.33	64.44	64.56	64.68	64.82	64.96	65.11	65.27	65.44	65.62	<b>65.8</b>
<b>-0.11</b>	63.83	63.88	63.95	64.03	64.12	64.22	64.33	64.44	64.57	64.71	64.85	65.01	65.17	65.34	65.52	<b>65.7</b>
<b>-0.09</b>	63.87	63.92	63.99	64.07	64.16	64.25	64.36	64.48	64.61	64.74	64.89	65.04	65.2	65.37	65.55	<b>65.73</b>
<b>-0.07</b>	63.91	63.96	64.02	64.1	64.19	64.28	64.39	64.51	64.64	64.77	64.92	65.07	65.23	65.4	65.58	<b>65.76</b>
<b>-0.04</b>	63.93	63.98	64.04	64.12	64.21	64.31	64.42	64.53	64.66	64.79	64.94	65.09	65.25	65.42	65.6	<b>65.78</b>
<b>-0.02</b>	63.95	64	64.06	64.14	64.23	64.33	64.43	64.55	64.68	64.81	64.96	65.11	65.27	65.44	65.61	<b>65.8</b>
<b>0</b>	63.96	64.01	64.07	64.15	64.23	64.33	64.44	64.56	64.68	64.82	64.96	65.11	65.27	65.44	65.62	<b>65.8</b>
<b>0.02</b>	63.96	64.01	64.07	64.15	64.23	64.33	64.44	64.55	64.68	64.81	64.96	65.11	65.27	65.44	65.61	<b>65.79</b>
<b>0.04</b>	63.95	64	64.06	64.13	64.22	64.31	64.42	64.54	64.66	64.8	64.94	65.09	65.25	65.42	65.59	<b>65.77</b>
<b>0.07</b>	63.93	63.98	64.04	64.11	64.2	64.29	64.4	64.52	64.64	64.77	64.92	65.07	65.22	65.39	65.57	<b>65.75</b>
<b>0.09</b>	63.91	63.95	64.01	64.09	64.17	64.27	64.37	64.49	64.61	64.74	64.89	65.04	65.2	65.36	65.54	<b>65.72</b>
<b>0.11</b>	63.88	63.92	63.98	64.06	64.14	64.24	64.34	64.46	64.58	64.71	64.85	65	65.16	65.33	65.5	<b>65.69</b>
$\Delta G$	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0	0	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	<b>-0.01</b>

Coord	Entalpia k22															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	38.55	38.67	38.71	38.68	38.61	38.5	38.38	38.23	38.08	37.91	37.74	37.57	37.38	37.2	37.01	36.82
<b>-0.51</b>	37.48	37.57	37.59	37.55	37.47	37.37	37.24	37.1	36.94	36.78	36.61	36.44	36.26	36.08	35.89	35.71
<b>-0.46</b>	37.69	37.78	37.8	37.76	37.69	37.58	37.45	37.31	37.15	36.99	36.82	36.65	36.47	36.29	36.1	35.91
<b>-0.41</b>	37.88	37.98	37.99	37.96	37.88	37.77	37.64	37.5	37.35	37.18	37.01	36.84	36.66	36.47	36.29	36.1
<b>-0.36</b>	38.05	38.15	38.17	38.13	38.05	37.94	37.82	37.67	37.52	37.35	37.18	37.01	36.83	36.64	36.46	36.27
<b>-0.31</b>	38.19	38.29	38.31	38.28	38.2	38.09	37.96	37.82	37.67	37.5	37.33	37.15	36.97	36.79	36.6	36.41
<b>-0.26</b>	38.31	38.42	38.44	38.4	38.33	38.22	38.09	37.95	37.79	37.63	37.46	37.28	37.1	36.91	36.73	36.54
<b>-0.2</b>	38.41	38.51	38.54	38.5	38.43	38.32	38.19	38.05	37.89	37.73	37.56	37.38	37.2	37.02	36.83	36.64
<b>-0.15</b>	38.48	38.59	38.61	38.58	38.51	38.4	38.27	38.13	37.97	37.81	37.64	37.46	37.28	37.1	36.91	36.72
<b>-0.1</b>	38.53	38.64	38.67	38.64	38.56	38.46	38.33	38.19	38.03	37.87	37.69	37.52	37.34	37.15	36.97	36.78
<b>-0.05</b>	38.55	38.67	38.7	38.67	38.6	38.49	38.36	38.22	38.07	37.9	37.73	37.55	37.37	37.19	37	36.81
<b>0</b>	38.55	38.67	38.71	38.68	38.61	38.5	38.38	38.23	38.08	37.91	37.74	37.57	37.38	37.2	37.01	36.82
<b>0.05</b>	38.53	38.65	38.69	38.66	38.59	38.49	38.36	38.22	38.07	37.9	37.73	37.56	37.37	37.19	37	36.81
<b>0.1</b>	38.49	38.61	38.65	38.63	38.56	38.46	38.33	38.19	38.03	37.87	37.7	37.52	37.34	37.16	36.97	36.78
<b>0.15</b>	38.43	38.56	38.6	38.57	38.5	38.4	38.28	38.14	37.98	37.82	37.65	37.47	37.29	37.11	36.92	36.73
<b>0.2</b>	38.35	38.48	38.52	38.5	38.43	38.33	38.21	38.07	37.91	37.75	37.58	37.4	37.22	37.03	36.85	36.66
<b>0.26</b>	38.25	38.38	38.43	38.41	38.34	38.24	38.12	37.97	37.82	37.66	37.48	37.31	37.13	36.94	36.75	36.56
<b>0.31</b>	38.13	38.27	38.31	38.29	38.23	38.13	38	37.86	37.71	37.54	37.37	37.2	37.01	36.83	36.64	36.45
<b>0.36</b>	38	38.13	38.18	38.16	38.1	38	37.87	37.73	37.58	37.41	37.24	37.06	36.88	36.7	36.51	36.32
<b>0.41</b>	37.84	37.98	38.03	38.01	37.94	37.85	37.72	37.58	37.43	37.26	37.09	36.91	36.73	36.54	36.36	36.17
<b>0.46</b>	37.66	37.81	37.86	37.84	37.77	37.67	37.55	37.41	37.25	37.09	36.92	36.74	36.56	36.37	36.18	35.99
<b>0.51</b>	37.47	37.61	37.66	37.65	37.58	37.49	37.36	37.22	37.07	36.9	36.73	36.55	36.37	36.18	35.99	35.8

$\Delta S$	-0.01	0.04	0.07	0.1	0.11	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	0.11	0.11	0.1	0.1	0.09
------------	-------	------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----	-----	------

Entropia k22																
Coord	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>min</b>	5.7	5.88	5.9	5.85	5.76	5.65	5.53	5.41	5.28	5.16	5.05	4.93	4.83	4.72	4.62	4.53
<b>-0.51</b>	5.7	5.88	5.9	5.85	5.76	5.65	5.53	5.41	5.28	5.16	5.05	4.93	4.83	4.72	4.62	4.53
<b>-0.46</b>	5.76	5.94	5.97	5.91	5.82	5.71	5.59	5.47	5.34	5.22	5.1	4.99	4.88	4.78	4.68	4.58
<b>-0.41</b>	5.82	6	6.03	5.98	5.89	5.78	5.65	5.53	5.41	5.28	5.17	5.05	4.94	4.84	4.74	4.64
<b>-0.36</b>	5.88	6.07	6.1	6.05	5.96	5.84	5.72	5.6	5.47	5.35	5.23	5.12	5.01	4.91	4.81	4.71
<b>-0.31</b>	5.95	6.14	6.17	6.12	6.03	5.92	5.8	5.67	5.55	5.42	5.31	5.19	5.08	4.98	4.88	4.78
<b>-0.26</b>	6.02	6.21	6.24	6.2	6.11	6	5.87	5.75	5.62	5.5	5.38	5.27	5.16	5.06	4.96	4.86
<b>-0.2</b>	6.09	6.29	6.33	6.28	6.19	6.08	5.96	5.83	5.71	5.59	5.47	5.35	5.25	5.14	5.04	4.94
<b>-0.15</b>	6.17	6.37	6.41	6.37	6.28	6.17	6.05	5.92	5.8	5.68	5.56	5.45	5.34	5.23	5.13	5.03
<b>-0.1</b>	6.25	6.46	6.5	6.46	6.38	6.27	6.15	6.02	5.9	5.77	5.66	5.54	5.43	5.33	5.23	5.13
<b>-0.05</b>	6.34	6.55	6.6	6.56	6.47	6.36	6.24	6.12	5.99	5.87	5.75	5.64	5.53	5.42	5.32	5.22
<b>0</b>	6.43	6.65	6.7	6.66	6.58	6.47	6.35	6.22	6.1	5.98	5.86	5.75	5.64	5.53	5.43	5.33
<b>0.05</b>	6.52	6.74	6.8	6.76	6.68	6.57	6.45	6.33	6.21	6.08	5.97	5.85	5.74	5.64	5.53	5.44
<b>0.1</b>	6.61	6.84	6.9	6.87	6.79	6.68	6.56	6.44	6.31	6.19	6.08	5.96	5.85	5.75	5.65	5.55
<b>0.15</b>	6.7	6.94	7	6.97	6.89	6.79	6.67	6.54	6.42	6.3	6.18	6.07	5.96	5.85	5.75	5.65
<b>0.2</b>	6.79	7.03	7.1	7.07	6.99	6.88	6.77	6.64	6.52	6.4	6.28	6.17	6.06	5.95	5.85	5.75
<b>0.26</b>	6.88	7.12	7.19	7.16	7.09	6.98	6.86	6.74	6.62	6.49	6.38	6.26	6.15	6.05	5.95	5.85
<b>0.31</b>	6.96	7.21	7.28	7.25	7.18	7.07	6.95	6.83	6.71	6.59	6.47	6.35	6.24	6.14	6.04	5.94
<b>0.36</b>	7.04	7.29	7.37	7.34	7.26	7.16	7.04	6.92	6.8	6.67	6.56	6.44	6.33	6.23	6.12	6.03
<b>0.41</b>	7.12	7.38	7.45	7.43	7.35	7.25	7.13	7.01	6.88	6.76	6.64	6.53	6.42	6.31	6.21	6.11
<b>0.46</b>	7.2	7.46	7.54	7.52	7.44	7.34	7.22	7.1	6.97	6.85	6.73	6.62	6.51	6.4	6.3	6.2

<b>0.51</b>	7.28	7.55	7.63	7.61	7.53	7.43	7.31	7.19	7.06	6.94	6.82	6.71	6.6	6.49	6.39	6.29
$\Delta S$	1.58	1.67	1.73	1.76	1.77	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.77	1.78	1.77	1.77	1.77	1.76

Coord	Energia livre de Gibbs k22															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	35.4	34.77	34.13	33.49	32.85	32.24	31.64	31.05	30.48	29.92	29.38	28.85	28.33	27.83	27.33	<b>26.85</b>
<b>-0.51</b>	34.63	34.05	33.46	32.87	32.29	31.72	31.16	30.61	30.08	29.55	29.04	28.54	28.06	27.58	27.11	<b>26.65</b>
<b>-0.46</b>	34.81	34.22	33.63	33.03	32.44	31.87	31.3	30.75	30.21	29.68	29.16	28.66	28.17	27.68	27.21	<b>26.75</b>
<b>-0.41</b>	34.97	34.38	33.77	33.17	32.58	32	31.43	30.87	30.32	29.78	29.26	28.75	28.25	27.76	27.28	<b>26.81</b>
<b>-0.36</b>	35.11	34.51	33.9	33.29	32.69	32.1	31.52	30.96	30.4	29.86	29.33	28.81	28.31	27.81	27.33	<b>26.85</b>
<b>-0.31</b>	35.22	34.61	34	33.38	32.77	32.17	31.59	31.02	30.45	29.91	29.37	28.84	28.33	27.83	27.33	<b>26.85</b>
<b>-0.26</b>	35.3	34.69	34.07	33.44	32.83	32.22	31.63	31.05	30.48	29.92	29.38	28.85	28.32	27.81	27.31	<b>26.82</b>
<b>-0.2</b>	35.36	34.74	34.11	33.48	32.85	32.24	31.64	31.05	30.47	29.91	29.35	28.81	28.28	27.76	27.26	<b>26.76</b>
<b>-0.15</b>	35.39	34.77	34.13	33.49	32.85	32.23	31.62	31.02	30.43	29.86	29.3	28.75	28.21	27.68	27.16	<b>26.66</b>
<b>-0.1</b>	35.4	34.76	34.11	33.47	32.82	32.19	31.57	30.96	30.37	29.78	29.21	28.65	28.1	27.56	27.04	<b>26.52</b>
<b>-0.05</b>	35.39	34.74	34.08	33.42	32.77	32.13	31.5	30.88	30.28	29.68	29.1	28.53	27.97	27.43	26.89	<b>26.36</b>
<b>0</b>	35.34	34.68	34.02	33.35	32.69	32.03	31.39	30.76	30.15	29.54	28.95	28.37	27.8	27.24	26.7	<b>26.16</b>
<b>0.05</b>	35.27	34.61	33.93	33.25	32.58	31.92	31.27	30.63	30	29.39	28.78	28.19	27.61	27.05	26.49	<b>25.94</b>
<b>0.1</b>	35.18	34.51	33.82	33.13	32.45	31.78	31.11	30.46	29.83	29.2	28.59	27.98	27.39	26.81	26.24	<b>25.69</b>
<b>0.15</b>	35.08	34.39	33.7	33	32.3	31.62	30.95	30.29	29.64	29	28.38	27.76	27.16	26.57	25.99	<b>25.42</b>
<b>0.2</b>	34.95	34.26	33.55	32.84	32.14	31.45	30.76	30.09	29.43	28.79	28.15	27.53	26.92	26.32	25.73	<b>25.15</b>
<b>0.26</b>	34.81	34.11	33.39	32.67	31.96	31.26	30.57	29.89	29.22	28.56	27.92	27.29	26.67	26.06	25.46	<b>24.87</b>
<b>0.31</b>	34.65	33.94	33.22	32.49	31.77	31.06	30.35	29.67	28.99	28.32	27.67	27.03	26.4	25.78	25.17	<b>24.57</b>
<b>0.36</b>	34.48	33.76	33.02	32.29	31.56	30.84	30.13	29.43	28.74	28.07	27.41	26.76	26.12	25.49	24.87	<b>24.27</b>
<b>0.41</b>	34.28	33.55	32.81	32.07	31.33	30.6	29.88	29.17	28.48	27.79	27.12	26.47	25.82	25.18	24.56	<b>23.94</b>

<b>0.46</b>	34.06	33.33	32.58	31.82	31.08	30.34	29.61	28.89	28.19	27.5	26.82	26.15	25.49	24.85	24.21	<b>23.59</b>
<b>0.51</b>	33.83	33.08	32.32	31.56	30.8	30.06	29.32	28.59	27.88	27.18	26.49	25.82	25.15	24.5	23.85	<b>23.22</b>
<b>ΔG</b>	-0.8	-0.97	-1.14	-1.31	-1.49	-1.66	-1.84	-2.02	-2.2	-2.37	-2.55	-2.72	-2.91	-3.08	-3.26	<b>-3.43</b>

Entalpia k31																
Coord	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	88.63	88.74	88.79	88.8	88.77	88.73	88.67	88.59	88.5	88.41	88.3	88.19	88.07	87.94	87.81	87.67
<b>-0.28</b>	88.56	88.67	88.72	88.72	88.69	88.64	88.58	88.5	88.41	88.31	88.2	88.08	87.96	87.83	87.7	87.56
<b>-0.26</b>	88.6	88.71	88.75	88.76	88.73	88.68	88.61	88.53	88.44	88.34	88.23	88.12	87.99	87.86	87.73	87.59
<b>-0.23</b>	88.61	88.72	88.77	88.77	88.74	88.7	88.63	88.55	88.46	88.36	88.25	88.14	88.01	87.88	87.75	87.61
<b>-0.2</b>	88.62	88.73	88.78	88.78	88.76	88.71	88.64	88.57	88.48	88.38	88.27	88.15	88.03	87.9	87.77	87.63
<b>-0.17</b>	88.63	88.74	88.79	88.79	88.77	88.72	88.65	88.58	88.49	88.39	88.28	88.17	88.04	87.92	87.78	87.65
<b>-0.14</b>	88.63	88.74	88.79	88.8	88.77	88.73	88.66	88.58	88.5	88.4	88.29	88.18	88.06	87.93	87.8	87.66
<b>-0.11</b>	88.63	88.74	88.79	88.8	88.77	88.73	88.67	88.59	88.5	88.4	88.3	88.18	88.06	87.94	87.8	87.67
<b>-0.09</b>	88.62	88.74	88.79	88.8	88.77	88.73	88.67	88.59	88.5	88.41	88.3	88.19	88.07	87.94	87.81	87.67
<b>-0.06</b>	88.61	88.73	88.78	88.79	88.77	88.72	88.66	88.59	88.5	88.41	88.3	88.19	88.07	87.94	87.81	87.67
<b>-0.03</b>	88.6	88.72	88.77	88.78	88.76	88.72	88.65	88.58	88.49	88.4	88.29	88.18	88.06	87.94	87.81	87.67
<b>0</b>	88.59	88.71	88.76	88.77	88.75	88.7	88.64	88.57	88.49	88.39	88.29	88.17	88.06	87.93	87.8	87.66
<b>0.03</b>	88.57	88.69	88.74	88.75	88.73	88.69	88.63	88.56	88.47	88.38	88.27	88.16	88.04	87.92	87.79	87.65
<b>0.06</b>	88.55	88.67	88.72	88.73	88.71	88.67	88.61	88.54	88.46	88.36	88.26	88.15	88.03	87.91	87.78	87.64
<b>0.09</b>	88.52	88.64	88.7	88.71	88.69	88.65	88.59	88.52	88.43	88.34	88.24	88.13	88.01	87.89	87.76	87.62
<b>0.11</b>	88.49	88.61	88.67	88.68	88.66	88.62	88.56	88.49	88.41	88.31	88.21	88.1	87.98	87.86	87.73	87.6
<b>0.14</b>	88.45	88.57	88.63	88.64	88.62	88.58	88.53	88.46	88.37	88.28	88.18	88.07	87.95	87.83	87.7	87.57
<b>0.17</b>	88.41	88.53	88.59	88.6	88.59	88.55	88.49	88.42	88.34	88.25	88.14	88.04	87.92	87.8	87.67	87.53
<b>0.2</b>	88.36	88.49	88.54	88.56	88.54	88.5	88.45	88.38	88.3	88.2	88.1	88	87.88	87.76	87.63	87.5

<b>0.23</b>	88.31	88.44	88.5	88.51	88.49	88.46	88.4	88.33	88.25	88.16	88.06	87.95	87.84	87.71	87.59	87.45
<b>0.26</b>	88.26	88.39	88.44	88.46	88.44	88.41	88.35	88.28	88.2	88.11	88.01	87.9	87.79	87.67	87.54	87.41
<b>0.28</b>	88.2	88.33	88.39	88.4	88.39	88.35	88.3	88.23	88.15	88.06	87.96	87.85	87.74	87.61	87.49	87.35
<b>ΔS</b>	-0.36	-0.34	-0.33	-0.32	-0.3	-0.29	-0.28	-0.27	-0.26	-0.25	-0.24	-0.23	-0.22	-0.22	-0.21	-0.21

<b>Coord</b>	<b>Entropia k31</b>															
	<b>500</b>	<b>600</b>	<b>700</b>	<b>800</b>	<b>900</b>	<b>1000</b>	<b>1100</b>	<b>1200</b>	<b>1300</b>	<b>1400</b>	<b>1500</b>	<b>1600</b>	<b>1700</b>	<b>1800</b>	<b>1900</b>	<b>2000</b>
<b>min</b>	6.93	7.13	7.21	7.21	7.18	7.13	7.06	6.99	6.92	6.85	6.77	6.7	6.62	6.55	6.47	6.4
<b>-0.28</b>	6.93	7.13	7.21	7.21	7.18	7.13	7.06	6.99	6.92	6.85	6.77	6.7	6.62	6.55	6.47	6.4
<b>-0.26</b>	6.93	7.13	7.21	7.21	7.18	7.13	7.06	6.99	6.92	6.85	6.77	6.7	6.62	6.55	6.47	6.4
<b>-0.23</b>	6.97	7.18	7.25	7.25	7.22	7.17	7.11	7.04	6.97	6.89	6.82	6.74	6.67	6.6	6.52	6.45
<b>-0.2</b>	7.01	7.22	7.29	7.3	7.27	7.22	7.15	7.09	7.01	6.94	6.87	6.79	6.72	6.64	6.57	6.5
<b>-0.17</b>	7.05	7.26	7.34	7.34	7.31	7.26	7.2	7.14	7.06	6.99	6.92	6.84	6.77	6.7	6.62	6.55
<b>-0.14</b>	7.1	7.31	7.39	7.39	7.36	7.32	7.26	7.19	7.12	7.04	6.97	6.9	6.82	6.75	6.68	6.61
<b>-0.11</b>	7.15	7.36	7.44	7.45	7.42	7.37	7.31	7.24	7.17	7.1	7.03	6.95	6.88	6.81	6.74	6.67
<b>-0.09</b>	7.19	7.41	7.49	7.5	7.47	7.42	7.36	7.3	7.23	7.16	7.08	7.01	6.94	6.87	6.79	6.72
<b>-0.06</b>	7.24	7.45	7.54	7.55	7.52	7.47	7.42	7.35	7.28	7.21	7.14	7.06	6.99	6.92	6.85	6.78
<b>-0.03</b>	7.28	7.49	7.58	7.59	7.56	7.52	7.46	7.4	7.33	7.26	7.18	7.11	7.04	6.97	6.9	6.83
<b>0</b>	7.31	7.53	7.61	7.63	7.6	7.56	7.5	7.43	7.37	7.3	7.22	7.15	7.08	7.01	6.94	6.87
<b>0.03</b>	7.34	7.56	7.64	7.66	7.63	7.59	7.53	7.47	7.4	7.33	7.26	7.19	7.12	7.05	6.98	6.91
<b>0.06</b>	7.37	7.59	7.68	7.69	7.67	7.62	7.57	7.5	7.44	7.37	7.3	7.22	7.15	7.08	7.01	6.94
<b>0.09</b>	7.4	7.62	7.71	7.72	7.7	7.66	7.6	7.54	7.47	7.41	7.33	7.26	7.19	7.12	7.05	6.98
<b>0.11</b>	7.43	7.66	7.75	7.76	7.74	7.7	7.64	7.58	7.52	7.45	7.38	7.31	7.23	7.16	7.09	7.03
<b>0.14</b>	7.47	7.7	7.78	7.8	7.78	7.74	7.69	7.62	7.56	7.49	7.42	7.35	7.28	7.21	7.14	7.07
<b>0.17</b>	7.5	7.73	7.82	7.84	7.82	7.78	7.72	7.66	7.6	7.53	7.46	7.39	7.32	7.25	7.18	7.11



0.2	7.53	7.76	7.85	7.87	7.85	7.81	7.75	7.69	7.63	7.56	7.49	7.42	7.35	7.28	7.21	7.14
0.23	7.54	7.77	7.86	7.88	7.86	7.82	7.77	7.71	7.65	7.58	7.51	7.44	7.37	7.3	7.23	7.16
0.26	7.55	7.78	7.87	7.89	7.87	7.83	7.78	7.72	7.65	7.59	7.52	7.45	7.38	7.31	7.24	7.17
0.28	7.56	7.79	7.88	7.9	7.88	7.84	7.79	7.73	7.67	7.6	7.53	7.46	7.39	7.32	7.25	7.19
$\Delta S$	0.63	0.66	0.67	0.69	0.7	0.71	0.73	0.74	0.75	0.75	0.76	0.76	0.77	0.77	0.78	0.79

Coord	Energia livre de Gibbs k31															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
max	85.13	84.43	83.71	82.99	82.27	81.55	80.84	80.14	79.45	78.76	78.08	77.4	76.74	76.08	75.43	<b>74.78</b>
-0.28	85.1	84.39	83.68	82.95	82.23	81.52	80.81	80.11	79.41	78.72	78.04	77.37	76.7	76.04	75.39	<b>74.75</b>
-0.26	85.13	84.43	83.71	82.99	82.27	81.55	80.84	80.14	79.45	78.76	78.08	77.4	76.74	76.08	75.43	<b>74.78</b>
-0.23	85.12	84.42	83.69	82.97	82.24	81.52	80.81	80.1	79.4	78.71	78.02	77.35	76.67	76.01	75.36	<b>74.71</b>
-0.2	85.11	84.4	83.68	82.95	82.22	81.49	80.77	80.06	79.36	78.66	77.97	77.29	76.61	75.94	75.28	<b>74.63</b>
-0.17	85.1	84.38	83.65	82.92	82.18	81.45	80.73	80.01	79.3	78.6	77.91	77.22	76.54	75.86	75.2	<b>74.54</b>
-0.14	85.08	84.36	83.62	82.88	82.14	81.41	80.68	79.96	79.24	78.54	77.84	77.14	76.46	75.78	75.11	<b>74.44</b>
-0.11	85.05	84.33	83.59	82.84	82.1	81.36	80.63	79.9	79.18	78.46	77.76	77.06	76.37	75.68	75	<b>74.33</b>
-0.09	85.03	84.29	83.55	82.8	82.05	81.3	80.57	79.83	79.11	78.39	77.67	76.97	76.27	75.58	74.9	<b>74.22</b>
-0.06	85	84.26	83.51	82.75	82	81.25	80.51	79.77	79.04	78.31	77.59	76.88	76.18	75.49	74.8	<b>74.12</b>
-0.03	84.96	84.22	83.47	82.71	81.95	81.2	80.45	79.71	78.97	78.24	77.52	76.8	76.1	75.39	74.7	<b>74.02</b>
0	84.93	84.19	83.43	82.67	81.91	81.15	80.4	79.65	78.91	78.18	77.45	76.73	76.02	75.31	74.62	<b>73.93</b>
0.03	84.9	84.15	83.39	82.63	81.86	81.1	80.34	79.59	78.85	78.11	77.38	76.66	75.95	75.24	74.54	<b>73.84</b>
0.06	84.86	84.11	83.35	82.58	81.81	81.05	80.29	79.54	78.79	78.05	77.31	76.59	75.87	75.16	74.45	<b>73.76</b>
0.09	84.82	84.07	83.3	82.53	81.76	80.99	80.23	79.47	78.72	77.97	77.24	76.51	75.78	75.07	74.36	<b>73.66</b>
0.11	84.77	84.01	83.24	82.47	81.69	80.92	80.15	79.39	78.64	77.89	77.15	76.41	75.69	74.97	74.25	<b>73.55</b>
0.14	84.71	83.95	83.18	82.4	81.62	80.84	80.07	79.31	78.55	77.8	77.05	76.31	75.58	74.86	74.14	<b>73.43</b>

0.17	84.66	83.89	83.11	82.33	81.55	80.77	79.99	79.22	78.46	77.7	76.95	76.21	75.48	74.75	74.03	<b>73.31</b>
0.2	84.6	83.83	83.05	82.26	81.48	80.7	79.92	79.15	78.38	77.62	76.87	76.12	75.38	74.65	73.93	<b>73.21</b>
0.23	84.54	83.78	82.99	82.21	81.42	80.63	79.85	79.08	78.31	77.55	76.8	76.05	75.31	74.57	73.85	<b>73.13</b>
0.26	84.49	83.72	82.94	82.15	81.36	80.57	79.79	79.02	78.25	77.49	76.73	75.98	75.24	74.51	73.78	<b>73.06</b>
0.28	84.43	83.66	82.87	82.08	81.29	80.51	79.73	78.95	78.18	77.42	76.66	75.91	75.17	74.43	73.7	<b>72.98</b>
$\Delta G$	-0.67	-0.73	-0.81	-0.87	-0.94	-1.01	-1.08	-1.16	-1.23	-1.3	-1.38	-1.46	-1.53	-1.61	-1.69	<b>-1.77</b>

Coord	Entalpia k41															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
max	85.62	85.57	85.51	85.43	85.35	85.25	85.14	85.03	84.91	84.79	84.65	84.52	84.38	84.23	84.08	83.93
-0.22	85.08	85.04	84.98	84.91	84.83	84.75	84.65	84.55	84.44	84.32	84.2	84.07	83.94	83.8	83.65	83.51
-0.2	85.16	85.11	85.05	84.98	84.91	84.82	84.72	84.62	84.51	84.39	84.27	84.14	84	83.86	83.72	83.57
-0.18	85.22	85.18	85.12	85.05	84.97	84.88	84.79	84.68	84.57	84.45	84.33	84.2	84.06	83.92	83.78	83.63
-0.15	85.29	85.24	85.19	85.11	85.03	84.94	84.85	84.74	84.63	84.51	84.39	84.26	84.12	83.98	83.84	83.69
-0.13	85.35	85.3	85.24	85.17	85.09	85	84.9	84.8	84.68	84.56	84.44	84.31	84.17	84.03	83.89	83.74
-0.11	85.4	85.36	85.3	85.23	85.14	85.05	84.95	84.85	84.73	84.61	84.49	84.35	84.22	84.08	83.93	83.78
-0.09	85.45	85.41	85.35	85.27	85.19	85.1	85	84.89	84.78	84.66	84.53	84.4	84.26	84.12	83.97	83.82
-0.07	85.5	85.45	85.39	85.32	85.23	85.14	85.04	84.93	84.81	84.69	84.56	84.43	84.29	84.15	84	83.85
-0.04	85.53	85.49	85.43	85.35	85.27	85.18	85.07	84.96	84.85	84.72	84.6	84.46	84.32	84.18	84.03	83.88
-0.02	85.56	85.52	85.46	85.38	85.29	85.2	85.1	84.99	84.87	84.75	84.62	84.48	84.34	84.2	84.05	83.9
0	85.59	85.54	85.48	85.4	85.32	85.22	85.12	85.01	84.89	84.77	84.64	84.5	84.36	84.22	84.07	83.92
0.02	85.6	85.56	85.5	85.42	85.33	85.24	85.13	85.02	84.9	84.78	84.65	84.51	84.37	84.23	84.08	83.92
0.04	85.61	85.57	85.51	85.43	85.34	85.25	85.14	85.03	84.91	84.79	84.65	84.52	84.38	84.23	84.08	83.93
0.07	85.62	85.57	85.51	85.43	85.35	85.25	85.14	85.03	84.91	84.79	84.65	84.52	84.37	84.23	84.08	83.93
0.09	85.61	85.57	85.51	85.43	85.34	85.24	85.14	85.03	84.91	84.78	84.65	84.51	84.37	84.22	84.07	83.92

0.11	85.6	85.56	85.5	85.42	85.33	85.23	85.13	85.01	84.89	84.77	84.63	84.49	84.35	84.21	84.06	83.9
0.13	85.59	85.54	85.48	85.4	85.31	85.22	85.11	84.99	84.87	84.75	84.61	84.48	84.33	84.19	84.03	83.88
0.15	85.57	85.52	85.46	85.38	85.29	85.19	85.09	84.97	84.85	84.72	84.59	84.45	84.31	84.16	84.01	83.86
0.18	85.54	85.5	85.43	85.36	85.27	85.17	85.06	84.95	84.82	84.7	84.56	84.42	84.28	84.13	83.98	83.83
0.2	85.51	85.47	85.4	85.33	85.24	85.14	85.03	84.91	84.79	84.66	84.53	84.39	84.25	84.1	83.95	83.79
0.22	85.48	85.43	85.37	85.29	85.2	85.1	84.99	84.88	84.76	84.63	84.49	84.35	84.21	84.06	83.91	83.75
$\Delta S$	0.4	0.39	0.39	0.38	0.37	0.35	0.34	0.33	0.32	0.31	0.29	0.28	0.27	0.26	0.26	0.24

Entropia k41																
Coord	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
min	1.45	1.37	1.28	1.19	1.1	1	0.91	0.82	0.74	0.65	0.56	0.48	0.39	0.31	0.23	0.15
-0.22	1.45	1.37	1.28	1.19	1.1	1	0.91	0.82	0.74	0.65	0.57	0.48	0.4	0.32	0.24	0.17
-0.2	1.46	1.38	1.29	1.2	1.1	1.01	0.92	0.83	0.74	0.65	0.57	0.48	0.4	0.32	0.25	0.17
-0.18	1.46	1.39	1.3	1.2	1.11	1.01	0.92	0.83	0.74	0.65	0.57	0.49	0.4	0.32	0.25	0.17
-0.15	1.47	1.39	1.3	1.21	1.11	1.02	0.93	0.83	0.74	0.66	0.57	0.49	0.4	0.32	0.25	0.17
-0.13	1.48	1.4	1.31	1.21	1.12	1.02	0.93	0.84	0.75	0.66	0.57	0.49	0.4	0.32	0.25	0.17
-0.11	1.49	1.41	1.32	1.22	1.12	1.03	0.93	0.84	0.75	0.66	0.57	0.49	0.4	0.32	0.24	0.17
-0.09	1.49	1.41	1.32	1.22	1.13	1.03	0.93	0.84	0.75	0.66	0.57	0.48	0.4	0.32	0.24	0.16
-0.07	1.5	1.42	1.33	1.23	1.13	1.03	0.93	0.84	0.75	0.66	0.57	0.48	0.4	0.32	0.24	0.16
-0.04	1.5	1.42	1.33	1.23	1.13	1.03	0.94	0.84	0.75	0.66	0.57	0.48	0.4	0.32	0.24	0.16
-0.02	1.51	1.43	1.33	1.23	1.13	1.03	0.93	0.84	0.74	0.65	0.56	0.48	0.39	0.31	0.23	0.15
0	1.52	1.43	1.34	1.24	1.14	1.04	0.94	0.84	0.75	0.66	0.57	0.48	0.39	0.31	0.23	0.15
0.02	1.52	1.44	1.35	1.25	1.14	1.04	0.94	0.85	0.75	0.66	0.57	0.48	0.4	0.31	0.23	0.16
0.04	1.54	1.46	1.36	1.26	1.16	1.05	0.95	0.86	0.76	0.67	0.58	0.49	0.4	0.32	0.24	0.16
0.07	1.55	1.47	1.37	1.27	1.17	1.06	0.96	0.86	0.77	0.68	0.58	0.5	0.41	0.33	0.25	0.17

0.09	1.56	1.48	1.38	1.28	1.17	1.07	0.97	0.87	0.78	0.68	0.59	0.5	0.42	0.33	0.25	0.17
0.11	1.57	1.49	1.39	1.29	1.18	1.08	0.98	0.88	0.78	0.69	0.6	0.51	0.42	0.34	0.26	0.18
0.13	1.58	1.5	1.4	1.3	1.19	1.09	0.99	0.89	0.79	0.7	0.61	0.52	0.43	0.35	0.27	0.19
0.15	1.59	1.51	1.41	1.31	1.2	1.1	1	0.9	0.8	0.71	0.61	0.52	0.44	0.35	0.27	0.19
0.18	1.6	1.52	1.42	1.32	1.21	1.11	1.01	0.91	0.81	0.71	0.62	0.53	0.44	0.36	0.28	0.2
0.2	1.61	1.53	1.43	1.33	1.22	1.12	1.01	0.91	0.82	0.72	0.63	0.54	0.45	0.37	0.28	0.2
0.22	1.61	1.54	1.44	1.34	1.23	1.12	1.02	0.92	0.82	0.73	0.63	0.54	0.46	0.37	0.29	0.21
$\Delta S$	0.16	0.17	0.16	0.15	0.13	0.12	0.11	0.1	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04

Coord	Energia livre de Gibbs k41															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
max	84.85	84.7	84.56	84.42	84.3	84.19	84.09	84	83.92	83.85	83.79	83.74	83.7	83.66	83.63	<b>83.61</b>
-0.22	84.36	84.22	84.08	83.96	83.85	83.74	83.65	83.56	83.48	83.41	83.35	83.3	83.25	83.22	83.19	<b>83.17</b>
-0.2	84.43	84.29	84.15	84.03	83.91	83.81	83.71	83.62	83.55	83.48	83.42	83.36	83.32	83.28	83.25	<b>83.23</b>
-0.18	84.49	84.35	84.22	84.09	83.98	83.87	83.77	83.68	83.61	83.54	83.48	83.42	83.38	83.34	83.31	<b>83.29</b>
-0.15	84.55	84.41	84.27	84.15	84.03	83.93	83.83	83.74	83.66	83.59	83.53	83.48	83.43	83.4	83.37	<b>83.35</b>
-0.13	84.61	84.46	84.33	84.2	84.08	83.98	83.88	83.79	83.71	83.64	83.58	83.53	83.48	83.45	83.42	<b>83.4</b>
-0.11	84.66	84.51	84.38	84.25	84.13	84.03	83.93	83.84	83.76	83.69	83.63	83.58	83.53	83.5	83.47	<b>83.45</b>
-0.09	84.71	84.56	84.42	84.3	84.18	84.07	83.97	83.88	83.81	83.74	83.67	83.62	83.58	83.54	83.51	<b>83.49</b>
-0.07	84.75	84.6	84.46	84.34	84.22	84.11	84.01	83.92	83.84	83.77	83.71	83.66	83.62	83.58	83.55	<b>83.53</b>
-0.04	84.78	84.63	84.5	84.37	84.25	84.14	84.04	83.95	83.88	83.8	83.74	83.69	83.65	83.61	83.58	<b>83.56</b>
-0.02	84.81	84.66	84.52	84.39	84.28	84.17	84.07	83.98	83.9	83.83	83.77	83.72	83.68	83.64	83.61	<b>83.59</b>
0	84.83	84.68	84.54	84.41	84.29	84.18	84.09	84	83.92	83.85	83.79	83.73	83.69	83.66	83.63	<b>83.61</b>
0.02	84.84	84.69	84.55	84.42	84.3	84.19	84.09	84	83.92	83.85	83.79	83.74	83.7	83.66	83.63	<b>83.61</b>
0.04	84.85	84.7	84.56	84.42	84.3	84.19	84.09	84	83.92	83.85	83.79	83.73	83.69	83.65	83.62	<b>83.6</b>

0.07	84.84	84.69	84.55	84.42	84.3	84.19	84.09	83.99	83.91	83.84	83.78	83.72	83.68	83.64	83.61	<b>83.59</b>
0.09	84.84	84.68	84.54	84.41	84.29	84.17	84.07	83.98	83.9	83.82	83.76	83.71	83.66	83.62	83.59	<b>83.57</b>
0.11	84.82	84.67	84.52	84.39	84.27	84.15	84.05	83.96	83.87	83.8	83.73	83.68	83.63	83.59	83.56	<b>83.54</b>
0.13	84.8	84.64	84.5	84.36	84.24	84.13	84.02	83.93	83.84	83.77	83.7	83.65	83.6	83.56	83.53	<b>83.51</b>
0.15	84.77	84.62	84.47	84.34	84.21	84.1	83.99	83.9	83.81	83.74	83.67	83.61	83.57	83.53	83.49	<b>83.47</b>
0.18	84.74	84.59	84.44	84.3	84.18	84.06	83.95	83.86	83.77	83.7	83.63	83.57	83.52	83.48	83.45	<b>83.43</b>
0.2	84.71	84.55	84.4	84.26	84.14	84.02	83.91	83.82	83.73	83.65	83.59	83.53	83.48	83.44	83.41	<b>83.38</b>
0.22	84.67	84.51	84.36	84.22	84.1	83.98	83.87	83.77	83.69	83.61	83.54	83.48	83.43	83.39	83.36	<b>83.33</b>
$\Delta G$	0.31	0.29	0.28	0.26	0.25	0.24	0.22	0.21	0.21	0.2	0.19	0.18	0.18	0.17	0.17	<b>0.16</b>

Coord	Entalpia k42															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
max	75.38	75.47	75.5	75.49	75.44	75.37	75.27	75.15	75.02	74.88	74.73	74.58	74.41	74.25	74.07	73.9
-0.2	74.43	74.51	74.55	74.54	74.49	74.41	74.31	74.19	74.05	73.91	73.76	73.6	73.43	73.26	73.09	72.91
-0.18	74.64	74.73	74.77	74.76	74.71	74.63	74.53	74.41	74.27	74.13	73.98	73.82	73.65	73.48	73.31	73.13
-0.16	74.84	74.92	74.96	74.95	74.9	74.82	74.72	74.6	74.47	74.32	74.17	74.01	73.85	73.67	73.5	73.32
-0.13	75	75.09	75.12	75.11	75.06	74.98	74.88	74.76	74.63	74.49	74.34	74.18	74.01	73.84	73.67	73.49
-0.11	75.13	75.22	75.26	75.24	75.2	75.12	75.02	74.9	74.77	74.62	74.47	74.31	74.15	73.98	73.81	73.63
-0.09	75.24	75.33	75.36	75.35	75.3	75.22	75.12	75.01	74.88	74.73	74.58	74.42	74.26	74.09	73.92	73.74
-0.07	75.32	75.4	75.44	75.43	75.38	75.3	75.2	75.08	74.95	74.81	74.66	74.5	74.34	74.17	74	73.82
-0.04	75.36	75.45	75.48	75.47	75.42	75.35	75.25	75.13	75	74.86	74.71	74.55	74.39	74.22	74.05	73.87
-0.02	75.38	75.47	75.5	75.49	75.44	75.37	75.27	75.15	75.02	74.88	74.73	74.58	74.41	74.25	74.07	73.9
0	75.37	75.46	75.49	75.48	75.43	75.36	75.26	75.14	75.01	74.87	74.73	74.57	74.41	74.24	74.07	73.9
0.02	75.33	75.42	75.45	75.44	75.39	75.32	75.22	75.11	74.98	74.84	74.69	74.54	74.37	74.21	74.04	73.87
0.04	75.26	75.35	75.39	75.38	75.33	75.25	75.16	75.04	74.92	74.78	74.63	74.48	74.31	74.15	73.98	73.81

0.07	75.17	75.26	75.29	75.28	75.24	75.16	75.07	74.95	74.82	74.69	74.54	74.39	74.23	74.06	73.89	73.72
0.09	75.05	75.13	75.17	75.16	75.11	75.04	74.94	74.83	74.7	74.57	74.42	74.27	74.11	73.95	73.78	73.61
0.11	74.89	74.98	75.02	75.01	74.96	74.89	74.79	74.68	74.56	74.42	74.28	74.12	73.96	73.8	73.63	73.46
0.13	74.71	74.8	74.83	74.82	74.78	74.71	74.61	74.5	74.38	74.24	74.1	73.95	73.79	73.63	73.46	73.29
0.16	74.5	74.59	74.62	74.61	74.57	74.5	74.4	74.29	74.17	74.04	73.89	73.74	73.59	73.42	73.26	73.09
0.18	74.26	74.34	74.38	74.37	74.33	74.26	74.16	74.05	73.93	73.8	73.66	73.51	73.35	73.19	73.03	72.86
0.2	73.98	74.07	74.11	74.1	74.06	73.99	73.9	73.79	73.67	73.54	73.39	73.25	73.09	72.93	72.77	72.6
0.22	73.68	73.77	73.81	73.8	73.76	73.69	73.6	73.49	73.37	73.24	73.1	72.96	72.8	72.65	72.48	72.32
$\Delta S$	-0.75	-0.74	-0.74	-0.74	-0.73	-0.72	-0.71	-0.7	-0.68	-0.67	-0.66	-0.64	-0.63	-0.61	-0.61	-0.59

Entropia k42																
Coord	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
min	2.99	3.15	3.21	3.19	3.14	3.07	2.98	2.89	2.79	2.69	2.59	2.49	2.4	2.3	2.21	2.13
-0.2	5.74	5.9	5.95	5.94	5.88	5.8	5.7	5.6	5.49	5.38	5.28	5.17	5.07	4.98	4.88	4.79
-0.18	4.84	5	5.05	5.04	4.98	4.9	4.8	4.7	4.59	4.49	4.38	4.28	4.18	4.08	3.99	3.89
-0.16	4.38	4.55	4.6	4.58	4.53	4.45	4.35	4.25	4.14	4.03	3.93	3.82	3.72	3.63	3.53	3.44
-0.13	4.07	4.24	4.29	4.27	4.22	4.14	4.04	3.94	3.83	3.72	3.62	3.52	3.42	3.32	3.23	3.13
-0.11	3.84	4	4.05	4.04	3.98	3.9	3.8	3.7	3.6	3.49	3.38	3.28	3.18	3.09	2.99	2.9
-0.09	3.65	3.81	3.86	3.85	3.79	3.71	3.62	3.51	3.41	3.3	3.2	3.1	3	2.9	2.81	2.72
-0.07	3.5	3.66	3.71	3.7	3.64	3.56	3.47	3.36	3.26	3.15	3.05	2.95	2.85	2.75	2.66	2.57
-0.04	3.38	3.54	3.59	3.58	3.52	3.44	3.35	3.24	3.14	3.03	2.93	2.83	2.73	2.63	2.54	2.45
-0.02	3.28	3.44	3.5	3.48	3.43	3.35	3.25	3.15	3.05	2.95	2.84	2.74	2.64	2.55	2.45	2.36
0	3.21	3.37	3.43	3.41	3.36	3.28	3.18	3.08	2.98	2.88	2.77	2.67	2.58	2.48	2.39	2.3
0.02	3.15	3.31	3.37	3.35	3.3	3.22	3.13	3.03	2.92	2.82	2.72	2.62	2.52	2.43	2.33	2.24
0.04	3.1	3.26	3.31	3.3	3.25	3.17	3.08	2.98	2.88	2.77	2.67	2.57	2.47	2.38	2.29	2.2

0.07	3.06	3.22	3.28	3.26	3.21	3.13	3.04	2.94	2.84	2.74	2.64	2.54	2.44	2.35	2.25	2.17
0.09	3.03	3.19	3.25	3.23	3.18	3.1	3.01	2.91	2.81	2.71	2.61	2.51	2.42	2.32	2.23	2.14
0.11	3.01	3.17	3.23	3.21	3.16	3.08	2.99	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5	2.4	2.31	2.22	2.13
0.13	3	3.16	3.21	3.2	3.15	3.07	2.98	2.89	2.79	2.69	2.59	2.49	2.4	2.3	2.21	2.13
0.16	2.99	3.15	3.21	3.2	3.14	3.07	2.98	2.89	2.79	2.69	2.59	2.49	2.4	2.31	2.22	2.13
0.18	2.99	3.15	3.21	3.19	3.14	3.07	2.98	2.89	2.79	2.69	2.59	2.5	2.4	2.31	2.22	2.14
0.2	2.99	3.15	3.21	3.2	3.15	3.08	2.99	2.9	2.8	2.7	2.6	2.51	2.42	2.32	2.24	2.15
0.22	3	3.16	3.22	3.21	3.16	3.09	3	2.91	2.81	2.72	2.62	2.53	2.43	2.34	2.25	2.17
$\Delta S$	-2.74	-2.74	-2.73	-2.73	-2.72	-2.71	-2.7	-2.69	-2.68	-2.66	-2.66	-2.64	-2.64	-2.64	-2.63	-2.62

Coord	Energia livre de Gibbs k42															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
max	73.76	73.43	73.1	72.76	72.43	72.1	71.78	71.48	71.18	70.9	70.62	70.36	70.11	69.87	69.63	<b>69.41</b>
-0.2	71.56	70.97	70.38	69.79	69.2	68.61	68.04	67.47	66.92	66.37	65.84	65.32	64.81	64.3	63.81	<b>63.33</b>
-0.18	72.23	71.73	71.23	70.72	70.22	69.73	69.24	68.77	68.3	67.85	67.41	66.97	66.55	66.14	65.73	<b>65.34</b>
-0.16	72.64	72.2	71.74	71.28	70.82	70.37	69.93	69.5	69.09	68.68	68.28	67.89	67.51	67.15	66.79	<b>66.44</b>
-0.13	72.96	72.55	72.12	71.69	71.27	70.85	70.44	70.04	69.65	69.27	68.91	68.55	68.2	67.87	67.54	<b>67.22</b>
-0.11	73.22	72.82	72.42	72.01	71.61	71.22	70.83	70.46	70.09	69.74	69.4	69.06	68.74	68.43	68.12	<b>67.83</b>
-0.09	73.42	73.04	72.66	72.27	71.89	71.51	71.15	70.79	70.44	70.11	69.78	69.47	69.16	68.87	68.58	<b>68.31</b>
-0.07	73.57	73.21	72.84	72.47	72.1	71.74	71.39	71.05	70.72	70.4	70.09	69.79	69.5	69.22	68.95	<b>68.68</b>
-0.04	73.67	73.33	72.97	72.61	72.26	71.91	71.57	71.24	70.92	70.61	70.31	70.03	69.75	69.48	69.22	<b>68.97</b>
-0.02	73.74	73.4	73.05	72.7	72.36	72.02	71.69	71.37	71.06	70.76	70.47	70.19	69.92	69.66	69.41	<b>69.17</b>
0	73.76	73.43	73.09	72.75	72.41	72.08	71.76	71.44	71.14	70.85	70.56	70.29	70.03	69.78	69.53	<b>69.3</b>
0.02	73.75	73.43	73.1	72.76	72.43	72.1	71.78	71.48	71.18	70.89	70.61	70.35	70.09	69.84	69.6	<b>69.38</b>
0.04	73.71	73.4	73.07	72.73	72.41	72.09	71.77	71.47	71.18	70.9	70.62	70.36	70.11	69.87	69.63	<b>69.41</b>

0.07	73.64	73.32	73	72.67	72.35	72.03	71.72	71.42	71.13	70.86	70.59	70.33	70.08	69.84	69.61	<b>69.39</b>
0.09	73.53	73.22	72.9	72.57	72.25	71.94	71.63	71.33	71.05	70.77	70.51	70.25	70	69.77	69.54	<b>69.32</b>
0.11	73.39	73.08	72.76	72.43	72.12	71.8	71.5	71.2	70.92	70.65	70.38	70.13	69.88	69.65	69.42	<b>69.2</b>
0.13	73.21	72.9	72.58	72.26	71.94	71.63	71.33	71.04	70.75	70.48	70.21	69.96	69.72	69.48	69.26	<b>69.04</b>
0.16	73	72.69	72.38	72.05	71.74	71.43	71.12	70.83	70.55	70.27	70.01	69.76	69.51	69.28	69.05	<b>68.83</b>
0.18	72.76	72.45	72.13	71.81	71.5	71.19	70.88	70.59	70.3	70.03	69.77	69.51	69.27	69.03	68.8	<b>68.59</b>
0.2	72.49	72.18	71.86	71.54	71.22	70.91	70.61	70.31	70.03	69.75	69.49	69.23	68.99	68.75	68.52	<b>68.3</b>
0.22	72.18	71.87	71.56	71.23	70.91	70.6	70.3	70	69.72	69.44	69.17	68.92	68.67	68.43	68.2	<b>67.98</b>
<b>ΔG</b>	0.62	0.9	1.18	1.44	1.71	1.99	2.26	2.53	2.8	3.07	3.33	3.6	3.86	4.13	4.39	<b>4.65</b>

Coord	Entalpia k51															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	91.97	92	91.98	91.92	91.84	91.75	91.64	91.53	91.4	91.27	91.13	90.99	90.84	90.69	90.53	90.37
0.29	91.78	91.8	91.78	91.73	91.65	91.56	91.46	91.34	91.22	91.09	90.96	90.82	90.67	90.52	90.37	90.21
0.26	91.8	91.83	91.81	91.76	91.68	91.59	91.48	91.37	91.25	91.12	90.98	90.84	90.7	90.55	90.39	90.24
0.23	91.83	91.86	91.84	91.78	91.7	91.61	91.51	91.39	91.27	91.14	91	90.86	90.72	90.57	90.42	90.26
0.2	91.86	91.88	91.86	91.81	91.73	91.64	91.53	91.42	91.29	91.16	91.03	90.89	90.74	90.59	90.44	90.28
0.17	91.88	91.91	91.88	91.83	91.75	91.66	91.55	91.44	91.31	91.18	91.05	90.91	90.76	90.61	90.46	90.3
0.15	91.9	91.93	91.91	91.85	91.77	91.68	91.57	91.46	91.33	91.2	91.07	90.93	90.78	90.63	90.47	90.32
0.12	91.92	91.95	91.92	91.87	91.79	91.7	91.59	91.48	91.35	91.22	91.08	90.94	90.79	90.64	90.49	90.33
0.09	91.94	91.96	91.94	91.89	91.81	91.71	91.61	91.49	91.37	91.23	91.1	90.96	90.81	90.66	90.5	90.35
0.06	91.95	91.98	91.95	91.9	91.82	91.73	91.62	91.5	91.38	91.25	91.11	90.97	90.82	90.67	90.51	90.36
0.03	91.96	91.99	91.97	91.91	91.83	91.74	91.63	91.51	91.39	91.26	91.12	90.98	90.83	90.68	90.52	90.36
0	91.97	92	91.97	91.92	91.84	91.74	91.64	91.52	91.4	91.26	91.13	90.98	90.84	90.68	90.53	90.37
-0.03	91.97	92	91.98	91.92	91.84	91.75	91.64	91.52	91.4	91.27	91.13	90.99	90.84	90.69	90.53	90.37



-0.06	91.97	92	91.98	91.92	91.84	91.75	91.64	91.53	91.4	91.27	91.13	90.99	90.84	90.69	90.53	90.37
-0.09	91.97	92	91.98	91.92	91.84	91.75	91.64	91.52	91.4	91.27	91.13	90.99	90.84	90.69	90.53	90.37
-0.12	91.97	92	91.97	91.92	91.84	91.75	91.64	91.52	91.4	91.26	91.12	90.98	90.83	90.68	90.53	90.37
-0.15	91.96	91.99	91.97	91.91	91.83	91.74	91.63	91.51	91.39	91.26	91.12	90.97	90.83	90.67	90.52	90.36
-0.17	91.95	91.98	91.96	91.9	91.82	91.73	91.62	91.5	91.38	91.25	91.11	90.96	90.82	90.66	90.51	90.35
-0.2	91.93	91.96	91.94	91.89	91.81	91.72	91.61	91.49	91.37	91.23	91.09	90.95	90.8	90.65	90.5	90.34
-0.23	91.92	91.95	91.93	91.87	91.79	91.7	91.59	91.48	91.35	91.22	91.08	90.94	90.79	90.64	90.48	90.32
-0.26	91.9	91.93	91.91	91.85	91.78	91.68	91.57	91.46	91.33	91.2	91.06	90.92	90.77	90.62	90.46	90.3
-0.29	91.87	91.9	91.88	91.83	91.75	91.66	91.55	91.44	91.31	91.18	91.04	90.9	90.75	90.6	90.44	90.28
$\Delta S$	0.09	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.09	0.1	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07

Coord	Entropia k51															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
min	4.98	5.03	4.99	4.92	4.83	4.73	4.63	4.53	4.43	4.33	4.23	4.14	4.05	3.97	3.88	3.8
0.29	5	5.06	5.03	4.95	4.86	4.77	4.67	4.57	4.47	4.38	4.28	4.19	4.1	4.02	3.94	3.86
0.26	5	5.05	5.02	4.95	4.86	4.76	4.66	4.56	4.47	4.37	4.28	4.19	4.1	4.01	3.93	3.85
0.23	5	5.05	5.02	4.94	4.85	4.76	4.66	4.56	4.46	4.36	4.27	4.18	4.09	4	3.92	3.84
0.2	4.99	5.04	5.01	4.94	4.85	4.75	4.65	4.55	4.45	4.36	4.26	4.17	4.08	4	3.91	3.83
0.17	4.99	5.04	5.01	4.93	4.84	4.74	4.64	4.54	4.44	4.35	4.25	4.16	4.07	3.99	3.91	3.82
0.15	4.99	5.04	5	4.93	4.84	4.74	4.64	4.54	4.44	4.34	4.25	4.16	4.07	3.98	3.9	3.82
0.12	4.98	5.03	5	4.92	4.83	4.73	4.63	4.53	4.43	4.34	4.24	4.15	4.06	3.97	3.89	3.81
0.09	4.98	5.03	5	4.92	4.83	4.73	4.63	4.53	4.43	4.33	4.24	4.15	4.06	3.97	3.89	3.81
0.06	4.98	5.03	4.99	4.92	4.83	4.73	4.63	4.53	4.43	4.33	4.23	4.14	4.05	3.97	3.88	3.8
0.03	4.98	5.03	5	4.93	4.83	4.73	4.63	4.53	4.43	4.33	4.24	4.15	4.06	3.97	3.89	3.81
0	4.99	5.04	5.01	4.93	4.84	4.74	4.64	4.54	4.44	4.34	4.24	4.15	4.06	3.97	3.89	3.81

-0.03	4.99	5.04	5.01	4.94	4.84	4.74	4.64	4.54	4.44	4.34	4.25	4.15	4.06	3.98	3.89	3.81
-0.06	4.99	5.05	5.01	4.94	4.85	4.75	4.64	4.54	4.44	4.34	4.25	4.16	4.07	3.98	3.9	3.81
-0.09	5	5.05	5.02	4.95	4.85	4.75	4.65	4.55	4.45	4.35	4.26	4.16	4.07	3.99	3.9	3.82
-0.12	5.01	5.06	5.03	4.96	4.86	4.76	4.66	4.56	4.46	4.36	4.27	4.17	4.08	4	3.91	3.83
-0.15	5.02	5.07	5.04	4.97	4.87	4.77	4.67	4.57	4.47	4.37	4.28	4.18	4.09	4.01	3.92	3.84
-0.17	5.03	5.08	5.05	4.98	4.88	4.79	4.68	4.58	4.48	4.38	4.29	4.19	4.1	4.02	3.93	3.85
-0.2	5.03	5.09	5.06	4.99	4.9	4.8	4.69	4.59	4.49	4.39	4.3	4.21	4.12	4.03	3.95	3.86
-0.23	5.04	5.1	5.07	5	4.91	4.81	4.71	4.6	4.5	4.41	4.31	4.22	4.13	4.04	3.96	3.88
-0.26	5.05	5.11	5.08	5.01	4.92	4.82	4.72	4.62	4.52	4.42	4.32	4.23	4.14	4.05	3.97	3.89
-0.29	5.06	5.12	5.09	5.02	4.93	4.83	4.73	4.63	4.53	4.43	4.33	4.24	4.15	4.06	3.98	3.9
$\Delta S$	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04

Coord	Energia livre de Gibbs k51															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
max	89.48	88.97	88.47	87.97	87.48	87	86.54	86.08	85.63	85.19	84.76	84.34	83.93	83.53	83.14	82.75
0.29	89.27	88.77	88.27	87.77	87.28	86.79	86.32	85.86	85.41	84.97	84.53	84.11	83.69	83.29	82.89	82.5
0.26	89.3	88.8	88.3	87.8	87.31	86.83	86.35	85.89	85.44	85	84.57	84.14	83.73	83.32	82.93	82.54
0.23	89.33	88.83	88.32	87.83	87.34	86.86	86.39	85.92	85.47	85.03	84.6	84.18	83.77	83.36	82.96	82.58
0.2	89.36	88.86	88.35	87.86	87.37	86.89	86.42	85.96	85.51	85.07	84.64	84.21	83.8	83.4	83	82.61
0.17	89.39	88.88	88.38	87.88	87.39	86.91	86.45	85.99	85.54	85.1	84.67	84.25	83.83	83.43	83.04	82.65
0.15	89.41	88.91	88.4	87.91	87.42	86.94	86.47	86.01	85.56	85.13	84.7	84.28	83.87	83.46	83.07	82.68
0.12	89.43	88.93	88.43	87.93	87.44	86.96	86.5	86.04	85.59	85.15	84.72	84.3	83.89	83.49	83.1	82.71
0.09	89.45	88.95	88.44	87.95	87.46	86.98	86.51	86.06	85.61	85.17	84.74	84.32	83.91	83.51	83.12	82.73
0.06	89.46	88.96	88.46	87.96	87.47	87	86.53	86.07	85.62	85.19	84.76	84.34	83.93	83.53	83.14	82.75
0.03	89.47	88.97	88.47	87.97	87.48	87	86.53	86.08	85.63	85.19	84.76	84.34	83.93	83.53	83.14	82.75

0	89.47	88.97	88.47	87.97	87.48	87	86.54	86.08	85.63	85.19	84.76	84.34	83.93	83.53	83.14	<b>82.75</b>
-0.03	89.48	88.97	88.47	87.97	87.48	87	86.54	86.08	85.63	85.19	84.76	84.34	83.93	83.53	83.13	<b>82.75</b>
-0.06	89.48	88.97	88.47	87.97	87.48	87	86.54	86.08	85.63	85.19	84.76	84.34	83.93	83.52	83.13	<b>82.75</b>
-0.09	89.47	88.97	88.46	87.97	87.48	87	86.53	86.07	85.62	85.18	84.74	84.32	83.91	83.51	83.11	<b>82.73</b>
-0.12	89.46	88.96	88.45	87.95	87.46	86.98	86.51	86.05	85.6	85.16	84.73	84.3	83.89	83.49	83.09	<b>82.71</b>
-0.15	89.45	88.94	88.44	87.94	87.45	86.96	86.49	86.03	85.58	85.14	84.7	84.28	83.87	83.46	83.06	<b>82.68</b>
-0.17	89.43	88.93	88.42	87.92	87.43	86.94	86.47	86.01	85.55	85.11	84.68	84.25	83.84	83.43	83.03	<b>82.64</b>
-0.2	89.42	88.91	88.4	87.9	87.4	86.92	86.44	85.98	85.53	85.08	84.65	84.22	83.81	83.4	83	<b>82.61</b>
-0.23	89.39	88.89	88.38	87.87	87.38	86.89	86.42	85.95	85.49	85.05	84.61	84.19	83.77	83.36	82.96	<b>82.57</b>
-0.26	89.37	88.86	88.35	87.85	87.35	86.86	86.38	85.92	85.46	85.01	84.58	84.15	83.73	83.32	82.92	<b>82.53</b>
-0.29	89.34	88.83	88.32	87.81	87.32	86.83	86.35	85.88	85.43	84.98	84.54	84.11	83.69	83.28	82.88	<b>82.48</b>
<b>ΔG</b>	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0	0	-0.01	-0.01	<b>-0.02</b>

Entalpia k52																
Coord	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
<b>max</b>	85.17	85.23	85.24	85.21	85.15	85.07	84.97	84.85	84.72	84.58	84.44	84.29	84.13	83.96	83.8	83.63
<b>0.23</b>	83.59	83.65	83.66	83.63	83.57	83.49	83.38	83.26	83.13	82.99	82.84	82.68	82.52	82.35	82.18	82.01
<b>0.21</b>	83.9	83.95	83.97	83.94	83.88	83.8	83.69	83.57	83.44	83.3	83.15	82.99	82.83	82.66	82.49	82.32
<b>0.18</b>	84.17	84.23	84.24	84.22	84.16	84.07	83.97	83.85	83.72	83.58	83.43	83.27	83.11	82.95	82.78	82.6
<b>0.16</b>	84.42	84.48	84.49	84.46	84.4	84.32	84.21	84.1	83.97	83.82	83.68	83.52	83.36	83.19	83.02	82.85
<b>0.14</b>	84.63	84.69	84.7	84.67	84.61	84.53	84.43	84.31	84.18	84.04	83.89	83.73	83.57	83.41	83.24	83.07
<b>0.11</b>	84.81	84.87	84.88	84.85	84.79	84.71	84.61	84.49	84.36	84.22	84.07	83.91	83.75	83.59	83.42	83.25
<b>0.09</b>	84.95	85.01	85.02	84.99	84.93	84.85	84.75	84.63	84.5	84.36	84.21	84.06	83.9	83.74	83.57	83.4
<b>0.07</b>	85.06	85.12	85.13	85.1	85.04	84.96	84.86	84.74	84.61	84.47	84.32	84.17	84.01	83.85	83.68	83.51
<b>0.05</b>	85.14	85.19	85.2	85.18	85.12	85.03	84.93	84.81	84.69	84.55	84.4	84.25	84.09	83.92	83.76	83.58

0.02	85.17	85.23	85.24	85.21	85.15	85.07	84.97	84.85	84.72	84.58	84.44	84.28	84.13	83.96	83.79	83.62
0	85.17	85.23	85.24	85.21	85.15	85.07	84.97	84.85	84.72	84.58	84.44	84.29	84.13	83.96	83.8	83.63
-0.02	85.13	85.19	85.2	85.17	85.11	85.03	84.93	84.81	84.69	84.55	84.4	84.25	84.09	83.93	83.77	83.6
-0.05	85.06	85.12	85.12	85.1	85.04	84.96	84.86	84.74	84.61	84.48	84.33	84.18	84.02	83.86	83.7	83.53
-0.07	84.95	85	85.01	84.99	84.93	84.85	84.75	84.63	84.51	84.37	84.23	84.07	83.92	83.76	83.59	83.42
-0.09	84.8	84.86	84.87	84.84	84.78	84.7	84.6	84.49	84.36	84.23	84.08	83.93	83.78	83.62	83.45	83.28
-0.11	84.62	84.67	84.68	84.66	84.6	84.52	84.42	84.31	84.18	84.04	83.9	83.75	83.6	83.44	83.27	83.11
-0.14	84.4	84.45	84.46	84.43	84.38	84.3	84.2	84.09	83.96	83.83	83.69	83.54	83.38	83.22	83.06	82.89
-0.16	84.14	84.19	84.2	84.18	84.12	84.04	83.94	83.83	83.71	83.57	83.43	83.28	83.13	82.97	82.81	82.64
-0.18	83.84	83.89	83.9	83.88	83.82	83.74	83.65	83.53	83.41	83.28	83.14	82.99	82.84	82.68	82.52	82.36
-0.21	83.51	83.56	83.57	83.54	83.49	83.41	83.31	83.2	83.08	82.95	82.81	82.67	82.52	82.36	82.2	82.04
-0.23	83.13	83.19	83.2	83.17	83.12	83.04	82.95	82.84	82.72	82.59	82.45	82.3	82.15	82	81.84	81.68
$\Delta S$	-0.46	-0.46	-0.46	-0.46	-0.45	-0.45	-0.43	-0.42	-0.41	-0.4	-0.39	-0.38	-0.37	-0.35	-0.34	-0.33

Entropia k52																
Coord	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
min	2.49	2.59	2.6	2.57	2.5	2.41	2.32	2.22	2.12	2.02	1.92	1.82	1.72	1.63	1.54	1.46
0.23	3.87	3.98	4	3.96	3.89	3.8	3.7	3.6	3.49	3.39	3.28	3.18	3.08	2.99	2.9	2.81
0.21	3.54	3.65	3.67	3.63	3.56	3.47	3.37	3.27	3.17	3.06	2.96	2.86	2.76	2.66	2.57	2.48
0.18	3.3	3.41	3.43	3.39	3.32	3.24	3.14	3.03	2.93	2.82	2.72	2.62	2.52	2.43	2.34	2.25
0.16	3.1	3.2	3.22	3.19	3.12	3.03	2.93	2.83	2.72	2.62	2.52	2.42	2.32	2.22	2.13	2.04
0.14	2.96	3.07	3.08	3.05	2.98	2.89	2.79	2.69	2.59	2.48	2.38	2.28	2.18	2.09	2	1.91
0.11	2.83	2.93	2.95	2.92	2.85	2.76	2.66	2.56	2.46	2.35	2.25	2.15	2.05	1.96	1.87	1.78
0.09	2.74	2.85	2.86	2.83	2.76	2.67	2.57	2.47	2.37	2.26	2.16	2.06	1.96	1.87	1.78	1.69
0.07	2.66	2.76	2.78	2.74	2.67	2.59	2.49	2.39	2.28	2.18	2.08	1.98	1.88	1.79	1.7	1.61

0.05	2.6	2.7	2.72	2.68	2.61	2.52	2.43	2.33	2.22	2.12	2.02	1.92	1.82	1.73	1.64	1.55
0.02	2.56	2.66	2.68	2.64	2.57	2.48	2.39	2.29	2.18	2.08	1.98	1.88	1.78	1.69	1.6	1.51
0	2.53	2.63	2.65	2.61	2.54	2.46	2.36	2.26	2.16	2.05	1.95	1.86	1.76	1.67	1.58	1.49
-0.02	2.51	2.61	2.63	2.59	2.52	2.44	2.34	2.24	2.14	2.04	1.94	1.84	1.74	1.65	1.56	1.47
-0.05	2.49	2.59	2.61	2.57	2.51	2.42	2.32	2.22	2.12	2.02	1.92	1.82	1.73	1.64	1.55	1.46
-0.07	2.49	2.59	2.6	2.57	2.5	2.41	2.32	2.22	2.12	2.02	1.92	1.82	1.72	1.63	1.54	1.46
-0.09	2.49	2.59	2.61	2.57	2.5	2.42	2.32	2.22	2.12	2.02	1.92	1.83	1.73	1.64	1.55	1.47
-0.11	2.5	2.6	2.61	2.58	2.51	2.42	2.33	2.23	2.13	2.03	1.93	1.84	1.74	1.65	1.56	1.48
-0.14	2.52	2.62	2.63	2.6	2.53	2.45	2.35	2.25	2.15	2.06	1.96	1.86	1.77	1.68	1.59	1.5
-0.16	2.55	2.65	2.67	2.63	2.56	2.48	2.39	2.29	2.19	2.09	2	1.9	1.81	1.72	1.63	1.54
-0.18	2.6	2.7	2.72	2.68	2.61	2.53	2.44	2.34	2.25	2.15	2.05	1.96	1.86	1.77	1.69	1.6
-0.21	2.66	2.76	2.77	2.74	2.67	2.59	2.5	2.41	2.31	2.21	2.12	2.02	1.93	1.84	1.75	1.67
-0.23	2.73	2.83	2.85	2.81	2.75	2.67	2.58	2.48	2.39	2.29	2.2	2.1	2.01	1.92	1.84	1.75
$\Delta S$	-1.14	-1.15	-1.15	-1.15	-1.14	-1.13	-1.12	-1.12	-1.1	-1.1	-1.08	-1.08	-1.07	-1.07	-1.06	-1.06

Coord	Energia livre de Gibbs k52															
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
max	83.91	83.65	83.38	83.12	82.86	82.61	82.37	82.14	81.92	81.71	81.51	81.32	81.14	80.97	80.8	80.65
0.23	81.65	81.26	80.86	80.46	80.07	79.69	79.31	78.94	78.59	78.25	77.91	77.59	77.28	76.97	76.68	76.39
0.21	82.13	81.77	81.4	81.03	80.67	80.32	79.98	79.65	79.33	79.01	78.71	78.42	78.14	77.87	77.61	77.36
0.18	82.52	82.19	81.84	81.5	81.17	80.84	80.52	80.21	79.91	79.62	79.35	79.08	78.82	78.58	78.34	78.11
0.16	82.87	82.55	82.23	81.91	81.6	81.29	80.99	80.7	80.42	80.16	79.9	79.65	79.42	79.19	78.97	78.76
0.14	83.15	82.85	82.54	82.23	81.93	81.64	81.35	81.08	80.82	80.56	80.32	80.09	79.86	79.65	79.45	79.25
0.11	83.39	83.11	82.81	82.52	82.23	81.95	81.68	81.42	81.17	80.92	80.69	80.47	80.26	80.06	79.87	79.69
0.09	83.58	83.3	83.02	82.73	82.45	82.18	81.92	81.67	81.43	81.19	80.97	80.76	80.56	80.37	80.19	80.01

0.07	83.73	83.46	83.18	82.91	82.64	82.37	82.12	81.88	81.64	81.42	81.21	81	80.81	80.63	80.45	<b>80.29</b>
0.05	83.84	83.57	83.3	83.03	82.77	82.51	82.26	82.02	81.8	81.58	81.37	81.18	80.99	80.81	80.64	<b>80.48</b>
0.02	83.89	83.63	83.37	83.1	82.84	82.59	82.34	82.11	81.88	81.67	81.47	81.28	81.09	80.92	80.75	<b>80.6</b>
0	83.91	83.65	83.38	83.12	82.86	82.61	82.37	82.14	81.92	81.71	81.51	81.32	81.14	80.97	80.8	<b>80.65</b>
-0.02	83.88	83.62	83.36	83.1	82.84	82.59	82.36	82.13	81.91	81.7	81.5	81.31	81.13	80.96	80.8	<b>80.65</b>
-0.05	83.81	83.56	83.3	83.04	82.78	82.54	82.3	82.07	81.86	81.65	81.45	81.26	81.09	80.92	80.76	<b>80.61</b>
-0.07	83.71	83.45	83.19	82.93	82.68	82.43	82.2	81.97	81.75	81.55	81.35	81.16	80.99	80.82	80.66	<b>80.51</b>
-0.09	83.56	83.3	83.04	82.78	82.53	82.28	82.05	81.82	81.6	81.39	81.2	81.01	80.83	80.66	80.5	<b>80.35</b>
-0.11	83.37	83.12	82.85	82.6	82.34	82.09	81.86	81.63	81.41	81.2	81	80.82	80.64	80.47	80.31	<b>80.16</b>
-0.14	83.14	82.88	82.62	82.36	82.1	81.85	81.61	81.38	81.16	80.95	80.75	80.56	80.38	80.2	80.04	<b>79.89</b>
-0.16	82.86	82.6	82.34	82.07	81.81	81.56	81.32	81.08	80.86	80.64	80.44	80.24	80.06	79.88	79.72	<b>79.56</b>
-0.18	82.54	82.27	82	81.73	81.47	81.21	80.96	80.72	80.49	80.27	80.06	79.86	79.67	79.49	79.32	<b>79.15</b>
-0.21	82.18	81.9	81.63	81.35	81.08	80.82	80.56	80.32	80.08	79.85	79.64	79.43	79.23	79.05	78.87	<b>78.69</b>
-0.23	81.77	81.49	81.2	80.92	80.64	80.37	80.11	79.86	79.61	79.38	79.15	78.94	78.73	78.54	78.35	<b>78.17</b>
<b><math>\Delta G</math></b>	0.12	0.23	0.34	0.46	0.57	0.68	0.8	0.92	1.02	1.13	1.24	1.35	1.45	1.57	1.67	<b>1.78</b>

### 7.4 ANEXO 3 – ENERGIA ELETRÔNICA AO LONGO DA COORDENADA DE REAÇÃO (BASE AUG-CC-PVDZ)

k11			k12		
coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)	coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)
-0.22	70.88	67.778	-0.62	2.887	1.743
-0.2	70.969	67.877	-0.56	3.059	1.914
-0.18	71.047	67.966	-0.5	3.217	2.068
-0.16	71.114	68.046	-0.44	3.357	2.209
-0.13	71.172	68.118	-0.37	3.481	2.359
-0.11	71.221	68.183	-0.31	3.586	2.51
-0.09	71.259	68.24	-0.25	3.672	2.643
-0.07	71.29	68.29	-0.19	3.739	2.747
-0.04	71.311	68.331	-0.12	3.788	2.812
-0.02	71.323	68.363	-0.06	3.817	2.834
0	71.328	68.383	0	3.827	2.823
0.02	71.325	68.395	0.06	3.817	2.783
0.04	71.313	68.398	0.12	3.788	2.715
0.07	71.295	68.395	0.19	3.741	2.62
0.09	71.268	68.385	0.25	3.675	2.51
0.11	71.234	68.369	0.31	3.591	2.392
0.13	71.194	68.347	0.37	3.49	2.265
0.16	71.146	68.318	0.44	3.372	2.125
0.18	71.092	68.283	0.5	3.239	1.97
0.2	71.032	68.24	0.56	3.089	1.798
0.22	70.966	68.191	0.62	2.926	1.61

---

	k21	
coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)
-0.11	67.158	63.774
-0.09	67.203	63.817
-0.07	67.238	63.851
-0.04	67.261	63.877
-0.02	67.275	63.899
0	67.279	63.908
0.02	67.274	63.91
0.04	67.261	63.901
0.07	67.239	63.885
0.09	67.209	63.863
0.11	67.172	63.836

---



---

	k22	
coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)
-0.51	39.827	36.311
-0.46	40.016	36.512
-0.41	40.186	36.69
-0.36	40.339	36.845
-0.31	40.473	36.974
-0.26	40.587	37.079
-0.2	40.681	37.159
-0.15	40.756	37.213
-0.1	40.808	37.241
-0.05	40.84	37.248
0	40.85	37.227
0.05	40.838	37.185
0.1	40.804	37.121
0.15	40.749	37.039
0.2	40.671	36.939
0.26	40.572	36.822
0.31	40.452	36.686
0.36	40.311	36.533
0.41	40.149	36.36
0.46	39.968	36.168
0.51	39.768	35.958

---



k31			k41		
coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)	coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)
-0.28	92.915	87.255	-0.22	88.692	85.088
-0.26	92.949	87.289	-0.2	88.746	85.16
-0.23	92.98	87.295	-0.18	88.795	85.227
-0.2	93.008	87.297	-0.15	88.838	85.289
-0.17	93.033	87.296	-0.13	88.875	85.346
-0.14	93.055	87.29	-0.11	88.908	85.399
-0.11	93.074	87.281	-0.09	88.933	85.447
-0.09	93.089	87.267	-0.07	88.953	85.49
-0.06	93.1	87.25	-0.04	88.968	85.527
-0.03	93.106	87.23	-0.02	88.977	85.554
0	93.109	87.208	0	88.98	85.577
0.03	93.107	87.184	0.02	88.978	85.592
0.06	93.101	87.157	0.04	88.971	85.601
0.09	93.089	87.124	0.07	88.958	85.601
0.11	93.073	87.084	0.09	88.941	85.595
0.14	93.052	87.039	0.11	88.919	85.582
0.17	93.026	86.99	0.13	88.891	85.563
0.2	92.995	86.939	0.15	88.859	85.54
0.23	92.959	86.888	0.18	88.822	85.512
0.26	92.917	86.834	0.2	88.781	85.479
0.28	92.87	86.776	0.22	88.736	85.444

---

k42		
coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)
-0.2	77.166	73.656
-0.18	77.394	73.897
-0.16	77.596	74.104
-0.13	77.772	74.28
-0.11	77.922	74.426
-0.09	78.045	74.542
-0.07	78.141	74.627
-0.04	78.21	74.68
-0.02	78.252	74.703
0	78.267	74.696
0.02	78.254	74.66
0.04	78.213	74.598
0.07	78.146	74.506
0.09	78.05	74.383
0.11	77.928	74.231
0.13	77.777	74.047
0.16	77.6	73.834
0.18	77.395	73.59
0.2	77.162	73.317
0.22	76.903	73.015

---



---

k51		
coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)
0.29	95.181	90.891
0.26	95.2	90.919
0.23	95.216	90.946
0.2	95.231	90.973
0.17	95.243	90.997
0.15	95.255	91.02
0.12	95.264	91.039
0.09	95.27	91.056
0.06	95.275	91.069
0.03	95.278	91.077
0	95.279	91.083
-0.03	95.278	91.085
-0.06	95.275	91.086
-0.09	95.27	91.082
-0.12	95.262	91.074
-0.15	95.252	91.062
-0.17	95.24	91.048
-0.2	95.227	91.031
-0.23	95.21	91.011
-0.26	95.191	90.988
-0.29	95.169	90.963

---

---

	k52	
coord s	E(kcal/mol)	E+epz(kcal/mol)
0.23	86.398	82.969
0.21	86.726	83.294
0.18	87.02	83.584
0.16	87.281	83.84
0.14	87.508	84.062
0.11	87.7	84.25
0.09	87.857	84.402
0.07	87.979	84.518
0.05	88.067	84.597
0.02	88.12	84.636
0	88.137	84.637
-0.02	88.119	84.601
-0.05	88.066	84.528
-0.07	87.978	84.418
-0.09	87.854	84.271
-0.11	87.695	84.087
-0.14	87.501	83.863
-0.16	87.273	83.601
-0.18	87.009	83.295
-0.21	86.712	82.953
-0.23	86.38	82.573

---

