

# Deducción de la ecuación de Coats-Redfern utilizada para calcular la energía de activación en mediciones calorimétricas

## Derivation of the Coats-Redfern equation used to calculate the activation energy in calorimetric measurements

*Cecilio Tapia-Ignacio<sup>a</sup>, Yari Jaguey-Hernández<sup>b</sup>*

### Abstract:

We explain how the Coats-Redfern equation, which is widely used to calculate activation energies in thermogravimetry measurements, is derived.

### Keywords:

Coats-Redfern, equation, activation energy

### Resumen:

Explicamos cómo se deriva la ecuación de Coats-Redfern, que se usa ampliamente para calcular las energías de activación en las mediciones de termogravimetría.

### Palabras Clave:

Coats-Redfern, ecuación, energía de activación

## Introducción

Diversas ecuaciones se han utilizado para calcular los parámetros termodinámicos a partir de mediciones calorimétricas, como, por ejemplo: La ecuación de Broido [1] y la ecuación de Horowitz-Metzger [2]. Sin embargo, la ecuación de Coats-Redfern (CR) [3] es una de las más utilizadas para calcular la energía de activación, dicha energía se utiliza para calcular parámetros termodinámicos como la variación de la entalpía, la variación de la entropía y la energía libre de Gibbs; los cuales proporcionan información física del sistema que se está estudiando, es por ello, que es importante conocer la deducción que en 1964 Coats y Redfern propusieron.

## Deducción

Los estudios cinéticos se basan en la siguiente expresión cinética general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

Esta expresión indica que la tasa de reacción o conversión  $da/dt$  es directamente relacionado a una constante  $k$  y a una función de conversión  $f(\alpha)$ , el cual es representativa del modelo de reacción, La constante  $k$  es dependiente de la temperatura y se supone que sigue la ecuación de Arrhenius en reacciones activadas térmicamente en estado sólido:

$$k(T) = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

donde  $A$  (in  $\text{min}^{-1}$ ) es el factor pre-exponencial,  $E_a$  (in  $\text{Jmol}^{-1}$ ) es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases ( $8.314472 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), y  $T$  es la temperatura absoluta (en K). Sustituyendo la Ec. (2) en la Ec. (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (3)$$

Existen varios métodos para calcular  $E_a$  con cierta precisión por medio de la Ec. (3). Para una tasa de calentamiento lineal:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

La combinación de las ecuaciones (4), y (3) nos llevan a la Ec. (5). Esta ecuación dependiente de la temperatura es aplicable a procesos térmicos y dinámicos

<sup>a</sup> Autor de Correspondencia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0002-8660-4993>, Email: [cecilio\\_tapia@uaeh.edu.mx](mailto:cecilio_tapia@uaeh.edu.mx)

<sup>b</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0002-3381-0208>, Email: [yari\\_jaguey@uaeh.edu.mx](mailto:yari_jaguey@uaeh.edu.mx)

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (5)$$

La ecuación (5) puede ser representado en su forma integral Ec. (6) el cual es la base para los métodos integrales. Esta forma integral,  $G(\alpha)$  para el modelo isoconversional se puede expresar con respecto a la tasa de conversión y la cinética de reacción.

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (6)$$

La integral de temperatura (lado derecho) no tiene solución analítica.

La determinación de los factores preexponenciales y la velocidad de reacción se complica ligeramente con el modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ya que la expresión  $G(\alpha)$  no tiene una solución exacta. Sin embargo, el método CR sugiere una expresión matemática general para el análisis de la cinética de degradación térmica y la determinación del factor preexponencial. Coats y Redfern propusieron  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , donde  $n$  es el orden de reacción.

Así, la Ec. (6) puede escribirse como:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (7)$$

La integral del lado izquierdo de la ecuación (A.7) es inmediata. Para el caso  $n \neq 1$ ,

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad (8)$$

y para el caso  $n=1$ ,

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = -\ln(1-\alpha) \quad (9)$$

Mientras que la forma integral del lado derecho de la ecuación (7) no tiene integral exacta, pero haciendo la sustitución  $x = E/RT$  y usando la relación:

$$\int_x^\infty x^{-2} e^{-x} dx \simeq x^{-1} e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2)_n}{x^{n+1}} = \frac{e^{-x}}{x} \left[ 1 - \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} - \frac{4!}{x^3} + \dots \right]$$

$$= \frac{e^{-x}}{x^2} \left[ 1 - \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} - \frac{4!}{x^3} + \dots \right]$$

Puede ser escrita como:

$$\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT = \frac{AE_a}{\beta R} \frac{e^{-x}}{x^2} \left[ 1 - \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} - \frac{4!}{x^3} + \dots \right] \quad (10)$$

Y a segundo orden:

$$\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT \simeq \frac{AE_a}{\beta R} \frac{e^{-x}}{x^2} \left[ 1 - \frac{2}{x} \right] = \frac{ART^2}{\beta E_a} \left[ 1 - \frac{2RT}{E_a} \right] e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (11)$$

Igualando las ecuaciones (8) con (11) y la ecuación (9) con (11), después de tomar logaritmos, se obtienen las ecuaciones de Coats-Redfern:

$$\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

Una gráfica de  $\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right]$  contra  $1/T$  o donde  $n=1$ ,  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$  contra  $1/T$  nos proporciona una línea recta de pendiente  $-E_a/R$  para el correcto valor de  $n$ . A Segundo orden, de la Ec. (A.12) cuando  $n = 2$  se tiene

$$\ln \left[ \frac{\alpha}{(1-\alpha)T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

donde  $\ln \left[ \frac{\alpha}{(1-\alpha)T^2} \right]$  contra  $1/T$  nos proporciona una línea recta de pendiente  $-E_a/R$ .

## Conclusión:

A partir de las ecuaciones (12), (13) y (14) se puede obtener el factor preexponencial  $A$ .  $A$  es importante porque permite obtener algunos parámetros termodinámicos como la entalpía ( $\Delta H$ ), la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y la entropía ( $\Delta S$ ).

## Referencias

- [1] Broido, A. (1969). A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 7(10), 1761-1773.
- [2] Horowitz, H. H., & Metzger, G. (1963). A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical chemistry*, 35(10), 1464-1468.
- [3] Coats, A.W., & Redfern, J. P. (1964) Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201, 68-69. [https:// doi. org/ 10. 1038/20106 8a0](https://doi.org/10.1038/201068a0)