

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 ^a, Yari Jaguey-Hernández ^b

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 min^{-1}) es el factor pre-exponencial, E_a (in 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

^a Autor de Correspondencia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0002-8660-4993>, Email: cecilio_tapia@uaeh.edu.mx

^b Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0002-3381-0208>, Email: 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(α) 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(α) 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(α) = (1 - α)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≠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:

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

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

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:

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

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 (ΔH), la energía libre de Gibbs (ΔG) y la entropía (ΔS).

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)