

EXPRESIONES ANALÍTICAS DE LOS MODELOS CINÉTICOS PARA LA REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA EN LA ECUACIÓN GENERALIZADA DE KISSINGER

Analytical expressions of kinetical models for the temperature programmed reduction in the generalized Kissinger's equation

María Magdalena Romero Ramírez

E-mail: mmromero@ismm.edu.cu
Instituto Superior Minero Metalúrgico

RESUMEN

Se extienden a 27 modelos cinéticos las expresiones analíticas de la cinética de estado sólido para la Reducción a Temperatura Programada, lo que permite ampliar el campo de las investigaciones a fin de establecer la influencia de la velocidad de calentamiento en la velocidad de reducción de la muestra o, lo que es lo mismo, emplear la ecuación generalizada de Kissinger como un método de investigación cinética. Se dan las expresiones analíticas de las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$, previa verificación de su correspondencia, y las respectivas funciones dependientes de la temperatura a la cual la velocidad de la reducción es máxima. Se ejemplifica el uso del método en la investigación cinética de óxidos no estequiométricos de níquel.

PALABRAS CLAVE: cinética, modelos cinéticos, reducción a temperatura programada, ecuación de Kissinger.

ABSTRACT

In the present work it was extended to 27 kinetic models the analytical expressions of solid state kinetics for the Temperature Programmed Reduction technique that

allowed to wide the field of investigations for to establish the influence of heating rate on the maximum of reduction rate or that is the same, to use the generalized Kissinger equation as a method of kinetics investigation. It are given the expressions for the $f(\alpha)$ and $g(\alpha)$ functions previously verified its agree and also it are given the respective functions depending of temperature at which reduction rate is maximum. The use of the method it is presented in the kinetic investigation of non stochiometric nickel oxides.

KEY WORDS: kinetic, kinetic models, temperature programmed reduction, Kissinger equation.

INTRODUCCIÓN

La reducción con un gas se enmarca dentro de las reacciones heterogéneas, las que presentan uno o más de los siguientes pasos limitantes de la velocidad de la reacción:

- adsorción (y desorción) de las especies gaseosas en la superficie del sólido
- reacción a escala atómica
- nucleación de una nueva fase
- fenómenos de transporte a través de los sólidos

De acuerdo con estos pasos limitantes, existen leyes de nucleación y/o crecimiento de los núcleos y de difusión de los productos gaseosos de la descomposición o de los reaccionantes y, al mismo tiempo, estas leyes pueden combinarse, pero los procesos de difusión y de reacción química se ponen siempre de manifiesto (Šestak, 1984).

El propósito de este artículo es mostrar los resultados de verificación de la correspondencia entre las funciones integral y diferencial que describen los modelos cinéticos en reacciones heterogéneas, y la obtención, a partir de la generalización de la ecuación de Kissinger, de las expresiones analíticas para la Reducción a Temperatura Programada (RTP), técnica termoanalítica que permite obtener información acerca de los parámetros cinéticos, aunque para este fin ha sido usada sólo en casos muy aislados (Arnoldy *et al.*, 1985; Gentry S.J., 1984; Wimmers, 1985; Xiaoding *et al.*, 1986; Romero, 1991; Romero y Llopiz, 2000).

Wimmers (1985) obtiene las expresiones analíticas de la RTP solamente para 5 modelos cinéticos y se da también el caso de la no correspondencia entre las funciones integral y diferencial; por ejemplo, el modelo R3.

METODOLOGÍA

Se presentan 27 expresiones de las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ que representan las diferentes interpretaciones de las leyes de nucleación, crecimiento y difusión (Anexos 1 y 2). La correspondencia entre las funciones fue verificada (Romero, 1991) compatibilizando los diferentes criterios para sus expresiones analíticas debido a la existencia, en numerosos trabajos, de falta de concordancia entre las funciones diferencial $f(\alpha)$ e integral $g(\alpha)$, que describen el modelo cinético de acuerdo con la definición (Elder, 1985; Fatemi *et al.*, 1986; Gadalla y Hegg, 1989; Jerez *et al.*, 1987; Ribas *et al.*, 1984; Šestak, 1984):

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (1)$$

Se ha usado la notación de Šestak (1984) por ser la más coincidente con la mayoría de las denominaciones en los artículos revisados. Los modelos denotados con la letra G cumplen con la ecuación de Avrami-Erofeev, que considera la nucleación aleatoria y el crecimiento de los núcleos aislados, y pueden expresarse por la fórmula general:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1-1/n} \quad (\text{Romero y Llopiz, 1989}).$$

Algunos de los modelos de crecimiento pueden describir, tanto procesos donde el paso limitante de la velocidad sea la reacción química, como otros controlados por la difusión de la fase gaseosa a través de la interfase. Los modelos donde el paso limitante es la nucleación, se denotan iniciando con la letra N. Aquellos controlados por la reacción química en la frontera se nominan con la letra R. Si la difusión de la especie gaseosa controla la velocidad del proceso, estamos en presencia de los mecanismos difusivos que se representan por la letra D. Así N2, N3 y NL corresponden a la nucleación por ley exponencial; el NL describe un proceso con un crecimiento lineal de los núcleos de la nueva fase en forma de cadena y puramente químico. N4 y N5 representan la nucleación por ley potencial. La fórmula general para estos modelos la proporciona Šestak (1984): $f(\alpha) = \alpha^{(1-n)}$.

PT: La ecuación de Prout-Tompkins describe un proceso de autocatálisis, donde se considera que el crecimiento ocurre por un mecanismo de rompimiento de cadena.

R-S: Ecuación de Roginstki-Schultz, también describe un proceso de autocatálisis.

G1: Crecimiento lineal de los núcleos de la fase en formación por ramificación. Se denota también (Elder, 1984) por B1, del inglés *branching*.

G2: Crecimiento bidimensional: la velocidad de nucleación es cero, con lo cual el número de núcleos resultantes del crecimiento no aumenta.

G3: Crecimiento bidimensional, pero la velocidad de nucleación es constante y produce un incremento lineal del número de núcleos.

G4: Crecimiento tridimensional con igual característica que el anterior.

R: Conocido como ley de nucleación de Avrami, aquí la densidad de núcleos de la nueva fase es constante y el crecimiento ocurre unidimensionalmente, es decir, el movimiento de la interfase es en una sola dirección.

R1: Modelo de contracción tridimensional (Mu y Perlmuter, 1981).

R2: Modelo de contracción bidimensional. Simetría cilíndrica.

R3: Modelo de contracción del volumen del grano. Simetría esférica (Elder, 1984).

Los modelos hasta aquí mencionados corresponden a procesos en los que es determinante la velocidad de reacción química de los productos reaccionantes en la interfase, aunque se ponga de manifiesto una ley u otra en ellos o se combinen, con excepción de los modelos G1, G2 y G3 que pueden también

describir un proceso donde el paso limitante sea la difusión. En el caso del G1, si la difusión controla el proceso entonces se pone de manifiesto un crecimiento bidimensional, pero el número de núcleos resultante del crecimiento no aumenta (Šestak, 1984).

En los restantes modelos, el paso limitante es la velocidad de difusión de los productos gaseosos de la descomposición del reactante a través de la capa del nuevo producto sólido en la interfase (Šestak, 1984) o de los productos reaccionantes, como en los procesos de reducción con una fase gaseosa. Ellos se describen a continuación:

D: Difusión unidimensional, donde ocurre una nucleación por ley parabólica.

D1: Difusión bidimensional.

D2: Difusión tridimensional; modelo conocido como ecuación de Jander.

D3: Difusión tridimensional; ecuación de Ginstling-Brounstein.

D4: Ecuación anti Jander, modelo conocido también como de contradifusión.

D5: Difusión con actividad decreciente del reactante.

G5: Nucleación-cristalización. Ecuación de Johnson-Mell-Avrami-Erofeev-Kolgomorov.

G6: Crecimiento tridimensional; la velocidad de nucleación es cero, con lo cual el número de núcleos resultante del crecimiento no aumenta.

G7: Crecimiento tridimensional; la velocidad de nucleación es constante y se produce un incremento lineal del número de núcleos.

G8: Crecimiento bidimensional; la velocidad de nucleación es constante y produce un incremento lineal del número de núcleos.

S: Segundo orden de descomposición (Fatemi *et al.*, 1986).

T: Tercer orden de descomposición (Fatemi *et al.*, 1986).

Las expresiones analíticas que se muestran en el Anexo 1 tienen particular importancia para las investigaciones cinéticas, ya que en ellas, resulta una prioridad la determinación del modelo cinético o, lo que es lo mismo, las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ que describe el proceso de transformación y dependen del paso limitante de la velocidad de éste. Lo anterior, desde el punto de vista práctico, permite tomar decisiones acerca de cómo lograr, de forma más eficiente, determinada transformación en beneficio de los intereses particulares definidos, en correspondencia con la tecnología disponible, e incluso la decisión de utilizar una diferente.

Uno de los métodos más usados, entre múltiples existentes para la determinación de los parámetros

cinéticos, es el de Kissinger (1957), en el que se calcula la energía aparente de activación a partir del ancho del pico como una función de la velocidad de calentamiento. Este método considera una función de primer orden aparente de la reacción $f(a) = (1-a)$, donde α es el grado de transformación, que mide el avance de la transformación de la muestra, magnitud asociada al avance de la reacción, que es numéricamente igual a la fracción del reactante que se ha transformado hasta el instante t , por lo que también se le conoce como conversión fraccional. La expresión para la velocidad de la reacción queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

donde E es la energía aparente de activación (kJ/mol), A - factor de Arrhenius (s^{-1}), T - temperatura (Kelvin).

Derivando la expresión (2) se obtiene:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = A(1-\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\frac{dT}{dt} + A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(-\frac{d\alpha}{dt}\right) \quad (3)$$

Aquí $\frac{dT}{dt}$ es la velocidad de calentamiento programada para aumentar la temperatura linealmente: β (grados/segundos).

Igualando la ecuación (3) a cero se obtiene el punto extremo, es decir, la velocidad máxima de la reacción, para la cual la temperatura $T = T_{\max}$ y quedará la expresión siguiente:

$$A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{E}{RT^2}\beta \quad (4)$$

Sustituyendo en (4) la ecuación (2) se obtiene:

$$\frac{AR}{E}\exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) = \beta/RT_{\max} \quad (5)$$

Aplicando logaritmo a (5) y reordenando la ecuación, se tiene que:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (6)$$

Este método ha sido criticado (Guler *et al.*, 1983) porque al aplicarlo a ATD se atribuye el máximo de la velocidad de la reacción a la temperatura del pico. Si se determina con exactitud la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de la reacción a

partir de los valores de $\frac{d\alpha}{dT}$ (Romero, 1991) se obtienen buenos resultados en ATD, si la transformación no es afectada por la velocidad de calentamiento.

Teniendo en cuenta que en la RTP el máximo del pico se corresponde con el máximo consumo de hidrógeno, es decir, con la velocidad máxima de la reducción, la aplicación del método de Kissinger ofrece buenos resultados al aplicarlo a la cinética del estado sólido por reducción con hidrógeno a temperatura programada (Romero, 1991) para el cálculo de parámetros cinéticos.

Xiaoding *et al.*, 1986 plantean para el cálculo de E en un proceso de reducción la ecuación:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + C \quad (7)$$

Donde C es un término que depende del mecanismo de reducción y que bajo ciertas condiciones puede considerarse constante.

Wimmers (1985) también demuestra que C, en la ecuación (7), depende del modelo, del gas empleado en la reducción y del valor de temperatura a la cual la velocidad de reducción es máxima, y llega a una expresión generalizada de la ecuación de Kissinger válida para la reducción a temperatura programada:

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{E}\right] - \frac{E}{RT_{\max}} + C(S(T_{\max})) \quad (8)$$

La ecuación (7) expresa la relación entre la velocidad de calentamiento y T_{\max} de la reducción.

$C(S(T_{\max}))$ es una función de $S(T_{\max})$ solamente y se halla igualando:

$$S(T) = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (9)$$

para obtener la expresión de α en función de S (T), ya que de (9):

$$\frac{dS}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

y

$$\frac{d^2S}{dT^2} = \frac{E}{RT^2} \frac{dS}{dT} \quad (11)$$

Operando para cada modelo del Anexo 1 se puede

obtener $\frac{d\alpha}{dT}$ (velocidad de la reducción), y evaluando para la temperatura a la cual se alcanza el máximo grado de transformación se obtiene el término dependiente de T_{\max} (Anexo 2).

El valor de S (T) o integral de Arrhenius, se puede obtener a partir de una de las aproximaciones conocidas (Gorbachev, 1982; Zsakó, 1975; Šestak y Berggreen, 1981; Coats y Redfern, 1964; Senung y Yang, 1977; Wanjun, *et al.*, 2003) para el cálculo del mismo si no se conoce el modelo cinético. Aunque se ha demostrado (Romero y Llópiz, 1989; Romero y Llópiz, 1990; Romero y Llópiz, 1994; Romero y Llópiz, 1996) que para la determinación del modelo cinético en las investigaciones cinéticas, el método de Jerez es poderoso.

Con la ecuación (8) se pueden calcular los parámetros cinéticos de la termorreducción; del valor de la pendiente de la recta se calcula la energía aparente de activación, mientras que el factor pre-exponencial se obtiene a partir del valor del intercepto.

El Anexo 2 ofrece las expresiones para el término dependiente de T_{\max} en la ecuación (8) para todos los modelos recopilados en los cuales la generalización de Wimmers es válida.

El método de Wimmers (Wimmers, 1985) se aplicó en la reducción de óxidos no estequiométricos de níquel con hidrógeno (Romero y Llópiz, 2000), y en el cálculo de los parámetros cinéticos de la reducción del Ni (III) a níquel metálico. Para esta transformación el modelo más probable, determinado con la utilización del método de Jerez *et al.* (1987), es el de crecimiento bidimensional a partir de los núcleos del metal producto de la reducción G1, para el cual $C(S(T_{\max})) = 0$ en la ecuación (8).

CONCLUSIONES

Las 27 funciones analíticas de modelos cinéticos que se ofrecen, previa verificación de su correspondencia a partir de su definición, enriquecen el campo de las investigaciones cinéticas de reacciones heterogéneas, ya que en ellas resulta una prioridad la determinación del modelo cinético o, lo que es lo mismo, las funciones f (α) y g (α) que describen el proceso de transformación y dependen del paso limitante de la velocidad de éste. Lo anterior, desde el punto de vista práctico, permite tomar decisiones acerca de cómo lograr, de forma más eficiente, determinada transformación en beneficio de los intereses particulares definidos en correspondencia con la tecnología disponible o tomar decisiones para utilizar una diferente.

La ecuación generalizada de Kissinger se extiende a la Reducción a Temperatura Programada (RTP), para un amplio número de modelos cinéticos y quedan establecidas las expresiones analíticas de la función dependiente de temperatura para todos los

modelos recopilados, en los cuales la generalización de la ecuación es válida para aplicar el método de Wimmers.

Nomenclatura

α : grado de transformación.

β : velocidad de calentamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARNOLDY, P., J.C.M. DE JORGE, J.A. MOULYN (1985): "TPR study of MoO₃ and MoO₂", *J. of Physical Chemistry*, 89:4517-4526.
- COATS, A. W. Y I.P. REDFERN (1964): "Kinetic parameters from thermogravimetric data", *Nature* (London) 4914, 201-207.
- ELDER J. P. (1984): "Integral-differential relationships in thermal analysis", *Analytical Calorimetry*, Ed. Julian F. Johnson and Philip S. Gill. Plenum Publishing Corporation.
- (1985): "The general applicability of Kissinger equation in thermal analysis", *J. Thermal Analysis*, 30: 657-669.
- FATEMI, N., R. WHITEHEAD, D. PRICE Y D. DOLLIMORE (1986): "Some comments on the use of Avrami-Erofeev expressions and solid state decomposition rate constants", *Thermochimica Acta*, 104: 93-100.
- GADALLA, AHMED M. Y TURI HEGG (1989): "Kinetics and reactions mechanisms for formation and decomposition of Ba₂YCu₃O_x", *Thermochimica Acta*, 145: 149-163.
- GENTRY, S.J. (1984): "TPR of copper ions in zeolites", *J. of Chem. Society Faraday Trans. I* (75): 118-128.
- GORBACHEV V. M. (1982): "The problem of identifying an adequate kinetic equation for a chemical transformation in thermal analysis", *J. Thermal Analysis*, 23: 161-166.
- GULER, C., D. DOLLIMORE Y G.R. HEAL (1983): "The investigation of the decomposition kinetics of calcium carbonates alone and in the presence of some clays using the rising temperature technique", *Thermochimica Acta*, 54, 187-199.
- JEREZ, A., E. RAMOS, M. GAITÁN Y M.L. VEIGA (1987): "A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids", *Thermochimica Acta*, 115: 175-180.
- KISSINGER, H.E. (1957): "Determination of activation energies by differential thermal analysis", *Analytical Chemistry*, 21: 1702-1715.
- MU Y D.D. PERLMUTER (1981): "Thermal decomposition of inorganic sulfates and their hydrates", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20: 640-646.
- RIBAS, J., M. SERRA, A. ESENER (1984): "Kinetics of thermal dehydration of transfluoroaquo bis (ethyleudiamina) chromiun (III) tetraeyanometallate (II) [metal (II)].
- ROMERO, M. M. (1991): "Cinética de reacciones topoquímicas y la caracterización de productos intermedios de la industria níquelífera", Tesis de Doctorado, Universidad de La Habana, IMRE, Ciudad de La Habana.
- ROMERO, M. M., J.C. LLÓPÍZ (1989): "Expresiones analíticas para los modelos de crecimiento por nucleación y nucleación-cristalización", *Revista Cubana de Física*, vol. IX (1): 21-26.
- (1989): "La generalización de la ecuación de Kissinger y el cálculo del factor pre exponencial", *Revista Cubana de Química*, 3: 47-55.
- (1990): "Kinetics study by MS of thermal decomposition of basic cobalt carbonate", *Thermochimica Acta*, 168: 53-57.
- ROMERO, M. M. Y J.C. LLÓPÍZ (1994): "Investigación cinética y termodinámica del carbonato básico de níquel purificado por Calorimetría Diferencial de Barrido", *Minería y Geología*, 11 (1): 25-38.
- ROMERO, M. M. Y J.C. LLÓPÍZ (1996): "Cinética de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial", *Minería y Geología*, 13 (3): 61- 67.
- ROMERO M. M. Y J.C. LLÓPÍZ (2000): "Investigación cinética de óxidos no estequiométricos de níquel por reducción a temperatura programada", *Minería y Geología*, vol. XVII, nos. 3-4, 39-46.
- ROMERO, M. M., J.C. LLÓPÍZ, A. JEREZ, C. PICO, M.L. VEIGA (1989): "Kinetics study by mass spectrometry and the calculation of the enthalpy of decomposition of basic nickel carbonate", *Thermochimica Acta*, 152: 329-334.
- SENUMG, G.I. Y R.T. YANG (1977): "Steam catalysis of limestone calcination: literature review", *J. Thermal Analysis*, 11: 445-452.
- ŠESTAK J. (1984): *Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis*, Ed. Academia, Praga.
- ŠESTAK J. (1971): "Study of the kinetics of the mechanism of solid state reactions at increasing temperatures", *Thermochimica Acta*, 3: 1-12.
- ŠESTAK J. Y G. BERGGREEN (1981): "Applicability of the p(x) function to the determination of reaction kinetic under non isothermal conditions", *Thermochimica Acta*, 48: 125-131.
- WIMMERS, O. J. (1985): "Analytical expressions for TPR patterns using solid state kinetics", *Thermochimica Acta*, 95: 67-72.
- XIAODING, XU, D. VONK Y J.C. MOL (1986): "Rhenium oxide containing metathesis catalysis: A study of TPR and thermal analysis", *Thermochimica Acta*, 105: 135-148.

Anexo 1

Expresiones analíticas de las funciones f(a) y g(a) para las diferentes interpretaciones de las leyes de nucleación, crecimiento y difusión de acuerdo con la definición (1).

No.	Modelo	f(α)	g(α)
1	N2	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
2	N3	$\alpha^{1/3}$	$\frac{3}{2}\alpha^{2/3}$
3	NL	α	$\ln \alpha$
4	N4	$\alpha^{3/4}$	$4\alpha^{1/4}$
5	N5	$\alpha^{2/3}$	$3\alpha^{1/3}$
6	PT	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln(\alpha / 1-\alpha)$
7	R-S	$\alpha^{2/3}(1-\alpha)^{2/3}$	$1,14 \left(\frac{1}{2} \ln \frac{(1 + \frac{2}{3}\alpha^{1/3})^2}{1 - \frac{2}{3}\alpha^{1/3} + \frac{4}{9}\alpha^{2/3}} + \frac{3}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{\frac{4}{3}\alpha^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} \right)$
8	G1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
9	G2	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$2(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
10	G3	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$3(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
11	G4	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	$4(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$
12	G5	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{4/5}$	$5(-\ln(1-\alpha))^{1/5}$
13	G6	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	$\frac{3}{2}(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$
14	G7	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/5}$	$\frac{5}{2}(-\ln(1-\alpha))^{2/5}$
15	G8	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	$\frac{4}{3}(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$
16	R	1	α

17	R1	$(1-\alpha)^{1/3}$	$\frac{3}{2}\left(1-(1-\alpha)^{2/3}\right)$
18	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2\left(1-(1-\alpha)^{1/2}\right)$
19	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3\left(1-(1-\alpha)^{1/3}\right)$
20	D	α^{-1}	$\frac{\alpha^2}{2}$
21	D1	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
22	D2	$(1-\alpha)^{2/3}\left(1-(1-\alpha)^{1/3}\right)^{-1}$	$\frac{3}{2}\left(1-(1-\alpha)^{1/3}\right)^2$
23	D3	$\left((1-\alpha)^{-1/3}-1\right)^{-1}$	$\frac{3}{2}\left(\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{2/3}\right)$
24	D4	$(1+\alpha)^{2/3}\left((1+\alpha)^{1/3}-1\right)^{-1}$	$\frac{3}{2}\left((1+\alpha)^{1/3}-1\right)^2$
25	D5	$(1-\alpha)^{4/3}\left((1-\alpha)^{-1/3}-1\right)^{-1}$	$\frac{3}{2}\left((1-\alpha)^{1/3}-1\right)^2$
26	S	$(1-\alpha)^2$	$\frac{1}{(1-\alpha)}$
27	T	$(1-\alpha)^3$	$\frac{1}{2(1-\alpha)^2}$

Anexo 2

Expresiones de $g(\alpha)$ y del término dependiente de la temperatura a la cual la velocidad de reducción es máxima.

Modelo	$g(\alpha)$	$C(S(T_{\max}))$
P-T	$\ln(\alpha / (1-\alpha))$	$\ln\left(\frac{\exp(S(T_{\max})) + 2}{1 + \exp(S(T_{\max}))}\right)$
G 1	$-\ln(1-\alpha)$	0
G 2	$2(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$\ln\left(\frac{S(T_{\max})}{2} - (S(T_{\max}))^{-1}\right)$
G3	$3(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	$\ln\left(\left(\frac{S(T_{\max})}{3}\right)^2 - 2(S(T_{\max}))^{-1}\right)$
G4	$4(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	$\ln\left(\left(\frac{S(T_{\max})}{4}\right)^3 - 3(S(T_{\max}))^{-1}\right)$
G5	$5(-\ln(1-\alpha))^{1/5}$	$\ln\left(\left(\frac{S(T_{\max})}{5}\right)^4 - 4(S(T_{\max}))^{-1}\right)$
G6	$3/2(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$\ln\left(\left(\frac{2}{3}S(T_{\max})\right)^{1/2} - \frac{1}{2}(S(T_{\max}))^{-1}\right)$
G7	$5/2(-\ln(1-\alpha))^{2/5}$	$\ln\left(\left(\frac{2}{5}S(T_{\max})\right)^{3/2} - \frac{3}{2}(S(T_{\max}))^{-1}\right)$
G8	$4/3(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	$\ln\left(\left(\frac{3}{4}S(T_{\max})\right)^{1/3} - \frac{1}{3}(S(T_{\max}))^{-1}\right)$
R	α	0
R1	$3/2(1 - (1-\alpha)^{2/3})$	$\ln\left(\frac{1}{3}\left(1 - \frac{2}{3}S(T_{\max})\right)^{-1}\right)$

$$\mathbf{R2} \quad 2(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) \quad - \ln(2 - S(T_{\max}))$$

$$\mathbf{R3} \quad 3(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) \quad \ln(2(3 - S(T_{\max}))^{-1})$$

$$\mathbf{Modelo} \quad \mathbf{g}(\alpha) \quad \mathbf{C(S(T_{\max}))}$$

$$\mathbf{D} \quad \frac{\alpha^2}{2} \quad - \ln 2S(T_{\max})$$

$$\mathbf{D2} \quad \frac{3}{2} \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 \quad \ln \left(\frac{2}{3} \left(1 - \left(\frac{2}{3} S(T_{\max})\right)^{1/2}\right)^{-1} \left(\frac{2}{3} S(T_{\max})\right)^{-1/2} + (2S(T_{\max}))^{-1} \right)$$

$$\mathbf{D4} \quad \frac{3}{2} \left((1 + \alpha)^{1/3} - 1\right)^2 \quad \ln \left((2S(T_{\max}))^{-1} - \frac{2}{3} \left(\left(\frac{2}{3} S(T_{\max})\right)^{1/2} + 1\right)^{-1} \left(\frac{2}{3} S(T_{\max})\right)^{-1/2} \right)$$

$$\mathbf{D5} \quad \frac{3}{2} \left((1 - \alpha)^{-1/3} - 1\right)^2 \quad \ln \frac{1}{3} \left(\frac{5 + \left(\frac{2}{3} S(T_{\max})\right)^{-1/2}}{\left(\frac{2}{3} S(T_{\max}) + \left(\frac{2}{3} S(T_{\max})\right)^{1/2}\right)} \right)$$

$$\mathbf{S} \quad 1 / (1 - \alpha) \quad \ln 2(S(T_{\max}))^{-1}$$

$$\mathbf{T} \quad 1 / 2(1 - \alpha)^2 \quad \ln 3(S(T_{\max}))^{-1}$$