

# Laborprotokoll

## Reaktionskinetik

Samuel Frey

Noëmi Eberhard

Irène Roesle

Michel Rickhaus

Cédric Birrer

Anna-Caterina Senn

Juni 2007

## Inhaltsverzeichnis

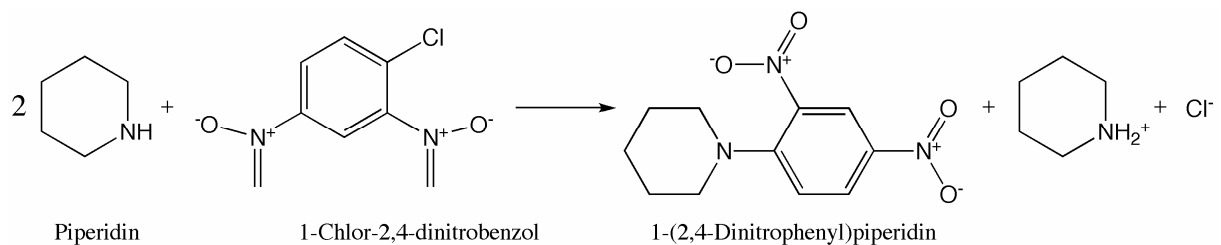
1. Versuchsziel .....	1
2. Reagenzien .....	1
2.1 Dinitrochlorbenzol .....	1
2.2 Piperidin .....	1
3. Lösungen .....	2
4. Vorgehen .....	2
4.1 Einleitung .....	2
4.2 Serie 1.....	3
4.3 Serie 2.....	4
4.4 Serie Temperatur .....	4
5. Resultate, Diskussion .....	5
5.1 Erste Messserie.....	5
5.1.1 Schlussfolgerungen für die erste Messserie: .....	7
5.1.2 Spektren:.....	8
5.2 Zweite Messserie.....	10
5.2.1 Spektren.....	11
5.3 Dritte Messserie: Temperaturserie .....	12

# Reaktionskinetik

## 1. Versuchsziel

Ziel der folgenden Versuche ist die Bestimmung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Dinitrochlorbenzol mit Piperidin. Ausserdem soll die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante näher untersucht sowie die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt werden.

Die Reaktion von Dinitrochlorbenzol mit Piperidin gehorcht folgender Reaktionsgleichung:



Dabei ist das Dinitrochlorbenzol wie auch das Piperidin farblos, das entstandene Dinitrophenylpiperidin hingegen kräftig gelb.

## 2. Reagenzien

### 2.1 Dinitrochlorbenzol

Summenformel:	$C_6H_3ClN_2O_4$
Molekulargewicht:	202,493g/mol
Gehalt:	min. 99%
Smp.	50-52°C
Gefahrenhinweise:	Giftig beim Einatmen, Verschlucken, Berühren Gefahr kumulativer Wirkung

### 2.2 Piperidin

Summenformel:	$C_5H_{11}N$
Molekulargewicht:	85,1489g/mol
Gehalt:	min. 99%
Dichte:	0,861-0,863kg/m <sup>3</sup>
Gefahrenhinweise:	Giftig beim einatmen und bei Berührung mit der Haut Wirkt ätzend

### 3. Lösungen

	Dinitrochlorbenzol (A) <i>M</i>	Piperidin (B) <i>M</i>
$A_0$	$4 \cdot 10^{-3}$ (0,04091g auf 50ml)	
$A_1$	$1 \cdot 10^{-3}$ (12,5ml $A_0$ auf 50ml)	
$A_{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$ (0,4083g auf 50ml)	
$A_{-2}$	0,175 (1,7693g auf 50ml)	
$B_0$		$4 \cdot 10^{-2}$ (0,2ml $B_{\text{pur}}$ auf 50ml)
$B_1$		0,4 (2ml $B_{\text{pur}}$ auf 50ml)
$B_{\text{pur}}$		10,12

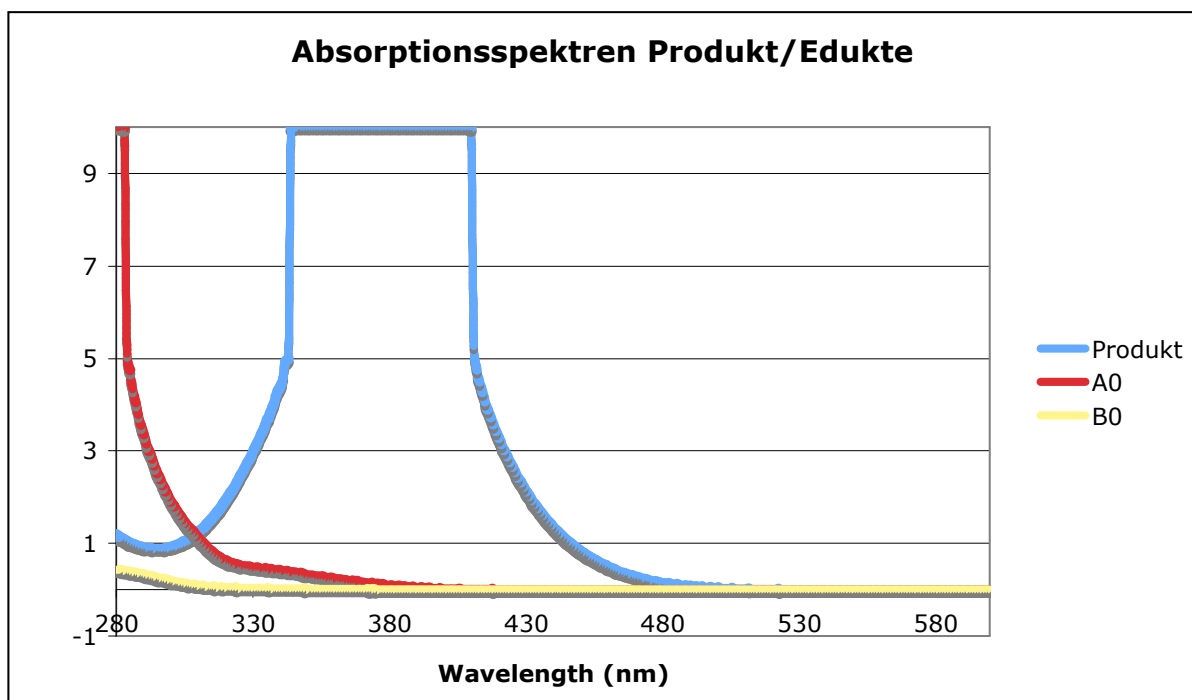
### 4. Vorgehen

#### 4.1 Einleitung

Für jede Reaktion wurde die Absorption des Dinitrophenylpiperidin gegen die Zeit mit einem UV-Vis Gerät gemessen.

Dazu wurden zuerst zwei QS Küvetten mit Ethanol gefüllt und eine Baseline gemessen.

Danach wurde, um die Kinetikmessungen sauber durchführen zu können, eine 1:1 Mischung von  $A_1$  mit  $B_0$  angefertigt und bei 440nm und bei 25°C verfolgt. Am nächsten Tag wurden ein Spektrum des Produktes sowie die beiden Spektren der Edukte aufgenommen:

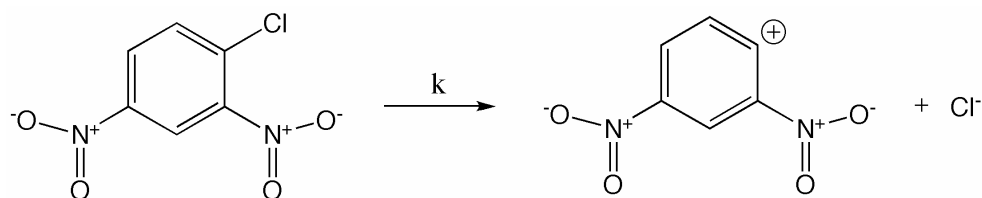


An den Spektren kann man leicht erkennen, dass das Produkt der Reaktion in einem anderen Bereich absorbiert als die Edukte.

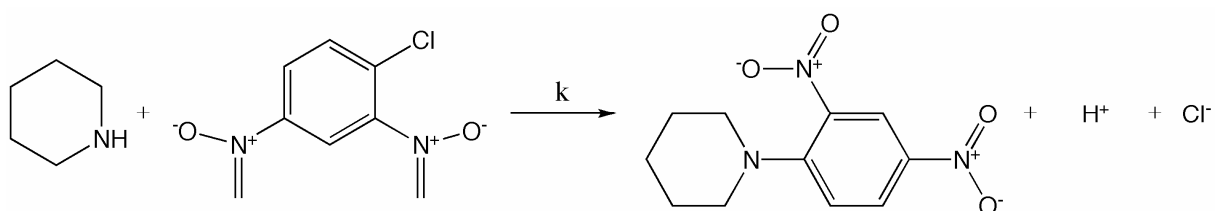
Die meisten kinetischen Messungen wurden deshalb bei  $470\text{nm}$  durchgeführt, die Edukte absorbieren bei dieser Wellenlänge nicht und das Produkt absorbiert nicht so stark, dass die Messwerte ungenau werden. Bei erhöhten Eduktkonzentrationen wurde entsprechend die Wellenlänge nach oben korrigiert.

## 4.2 Serie 1

Um zu bestimmen, welche Ordnung die Reaktion hat, wählten wir unterschiedliche Konzentrationen für die Piperidin-Lösung, während die Dinitrochlorbenzol-Lösung gleich konzentriert blieb (Serie 1). Wenn es sich um eine Monomolekulare Reaktion, also einer Reaktion erster Ordnung handelt, so wird dies keine Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, denn sie ist dann nur von der Dinitrochlorbenzol Konzentration abhängig. Bei der Annahme einer Monomolekularen Reaktion ist nur der Zerfall von Dinitrochlorbenzol geschwindigkeitsbestimmend.



Handelt es sich bei dieser Reaktion aber um eine Bimolekulare Reaktion, wird sich die Reaktion beschleunigen, wenn man die Piperidinkonzentration erhöht, da sich die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens von einem Dinitrochlorbenzolmolekül mit einem Piperidinmolekül erhöht. Im umgekehrten Fall läuft die Reaktion langsamer ab, wenn man die Piperidinkonzentration verringert.



Für die Regression wurde das Modell pseudoerster Ordnung verwendet. Bei diesem Modell wird eine Pseudogeschwindigkeitskonstante  $k'$  berechnet, die später in die echte Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit Hilfe der Formel  $k = \frac{k'}{[B]_0}$  umgerechnet werden kann.

Für diese nichtlineare Regression wurden die Absorptionen gegen die Zeit aufgetragen und in Grace (Matheprogramm für Linux) mit folgender Formel gefittet:  $y = A_0 \cdot (1 - e^{-k' \cdot t})$ .

$A_0$  sowie  $k'$  wurden dabei als unbekannt angenommen. Die erhaltenen  $k'$  Werte wurden umgerechnet und verglichen.

### 4.3 Serie 2

Hängt die Geschwindigkeit der Reaktion von beiden Edukten ( $A$  und  $B$ ) ab, ist die Reaktion bimolekular. Somit gilt folgendes differentielles Zeitgesetz:  $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A][B]$

Für den Sonderfall, dass  $2 \cdot [A] = [B]$ , vereinfacht sich die Lösung der Differentialgleichung zu:

$$[C] = [A]_0 \cdot \left( 1 - \frac{1}{2 \cdot [A]_0 \cdot kt + 1} \right)$$

In der Serie 2 wurden, basierend auf den Erkenntnissen der Serie 1, weitere Reaktionsverläufe beobachtet, immer unter der Bedingung  $2 \cdot [A] = [B]$ .

### 4.4 Serie Temperatur

Nach der Bestimmung der Reaktionsordnung und deren Parameter in den Serien 1 und 2 sollte hier die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante näher untersucht werden.

Grundsätzlich gehorcht die Geschwindigkeitskonstante der Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}}$$

Misst man nun den Reaktionsverlauf unter verschiedenen Temperaturen und hält dabei die Wellenlänge wie auch die Konzentrationen konstant, so kann für jede Messung eine Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Diese trägt man nun in einen sogenannten Arrheniusplot ein, wobei die x-Achse  $1/T$  beschnreibt, die y-Achse  $\ln(k)$ . Nun kann normal mit einer linearen Funktion der Form  $a*x+b$  gefittet werden. Die erhaltenen Werte für entsprechen:  $a=\ln(A)$ ,  $b=E_A$ .  $A$  und  $E_A$  sind die so genannten Arrhenius-Parameter und können direkt in die Arrhenius-Gleichung eingesetzt werden.

## 5. Resultate, Diskussion

Die Messungen erfolgten in drei Serien, wobei jede Serie zur Bestimmung von einem (oder zwei) Parameter diente.

### 5.1 Erste Messserie

Die Bedingungen der ersten Serie waren ein klarer Überschuss von Piperidin über Dinitrochlorbenzol. Dadurch wird die Dinitrochlorbenzol-Konzentration zum limitierenden Faktor und die Geschwindigkeitsgleichung vereinfacht sich auf  $y=A_0*(1-e^{(-k*x)})$ , egal, ob sie erster oder zweiter (wird damit zu pseudoerster) Ordnung ist.

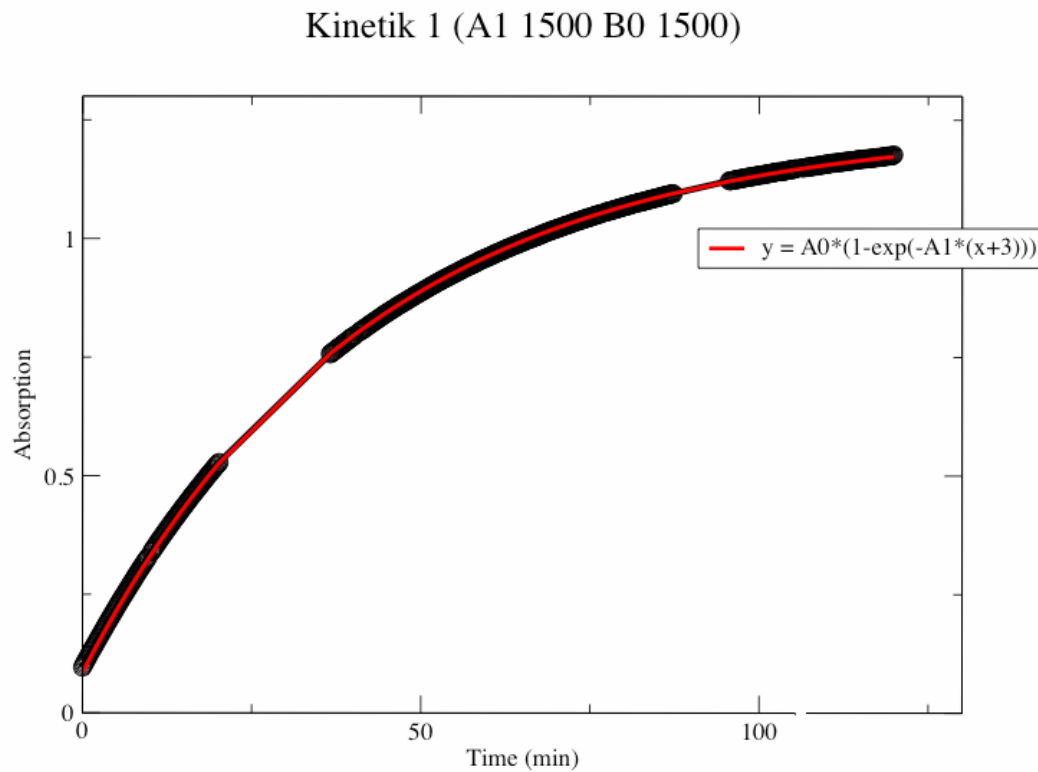
Die erste Messung war vorgegeben und diente dazu, die Messbedingungen für die restlichen Messungen der Serie festzulegen. Die Spektren der Ausgangsstoffe ergaben, dass keines der Edukte oberhalb  $460\text{nm}$  absorbiert, weshalb die Wahl von  $470\text{nm}$  als Beobachtungswellenlänge der Kinetik sinnvoll schien.

Bedingungen der ersten Messung:

Piperidin:  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ( $1500\mu\text{l } B_0$ )

Dinitrochlorbenzol:  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ( $1500\mu\text{l } A_1$ )

Wellenlänge:  $470\text{nm}$



Schwarze Kreise: Messpunkte

Rote Linie: Fitkurve

Um diese erste Probe zu mischen und in die Küvette abzufüllen brauchten wir etwa 3 Minuten. Dies wurde berücksichtigt, indem in der Fitformel zu allen Messzeiten 3 Minuten addiert wurde.

Resultate des Fits:	Fitformel:	$y = A_0 * (1 - e^{(-A_1 * (x+3))})$
	Fitwerte:	$a_0 = 1.23896$
		$a_1 = 0.0238841 (= k')$
	Korrelationskoeffizient:	0.999976

### 5.1.1 Schlussfolgerungen für die erste Messserie:

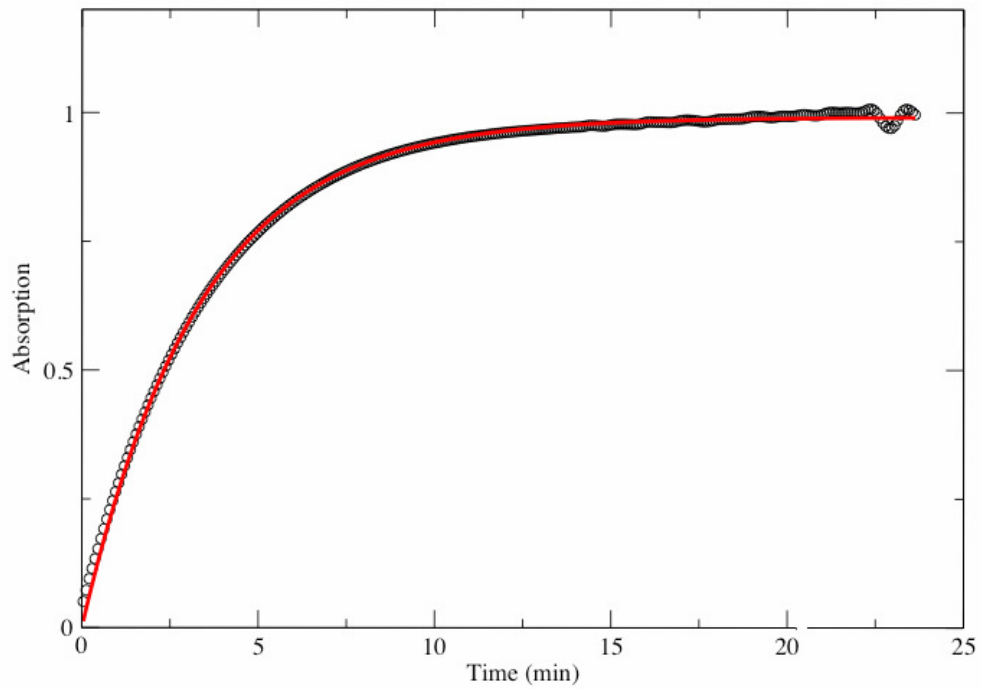
- Die Messungen dauern lange. Um die Messdauer zu beschränken, muss mit höheren Konzentrationen von Dinitrochlorbenzol (und damit auch von Piperidin) gemessen werden.
- Damit schnellere Messungen möglich sind, muss die Mischzeit drastisch verkürzt werden. Die Messungen müssen also mit vortemperierten Lösungen durchgeführt werden, welche in der Küvette gemischt werden (Zugabe des zweiten Stoffes mit einer Mikropipette, kurz auf- und abpipettieren). Dadurch konnten wir die Mischzeit von 3 Minuten auf rund 3 Sekunden reduzieren.

Aus der ersten Messung legten wir folgende Messbedingungen für die weiteren Messungen fest:

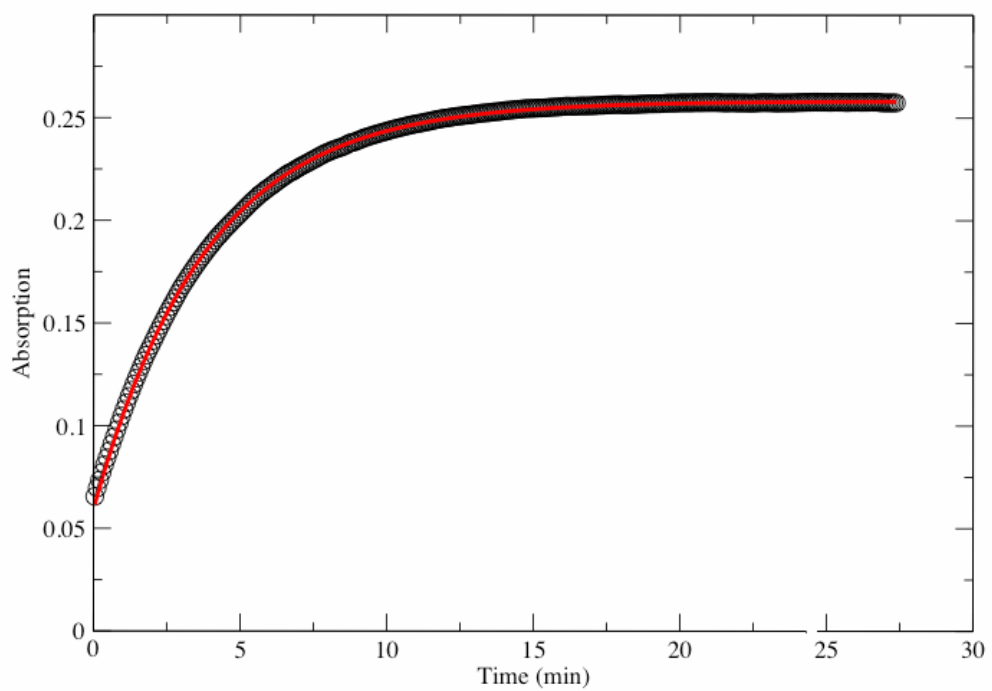
2. Messung:	Piperidin	0.2M (1500 $\mu$ l B <sub>1</sub> )
	Dinitrochlorbenzol	2·10 <sup>-3</sup> M (1500 $\mu$ l A <sub>0</sub> )
	Wellenlänge	470nm
3. Messung:	Piperidin	0.2M (1500 $\mu$ l B <sub>1</sub> )
	Dinitrochlorbenzol	5·10 <sup>-4</sup> M (1500 $\mu$ l A <sub>1</sub> )
	Wellenlänge	470nm
4. Messung:	Piperidin	0.1M (750 $\mu$ l B <sub>1</sub> )
	Dinitrochlorbenzol	5·10 <sup>-4</sup> M (1500 $\mu$ l A <sub>1</sub> )
	Wellenlänge:	470nm

### 5.1.2 Spektren:

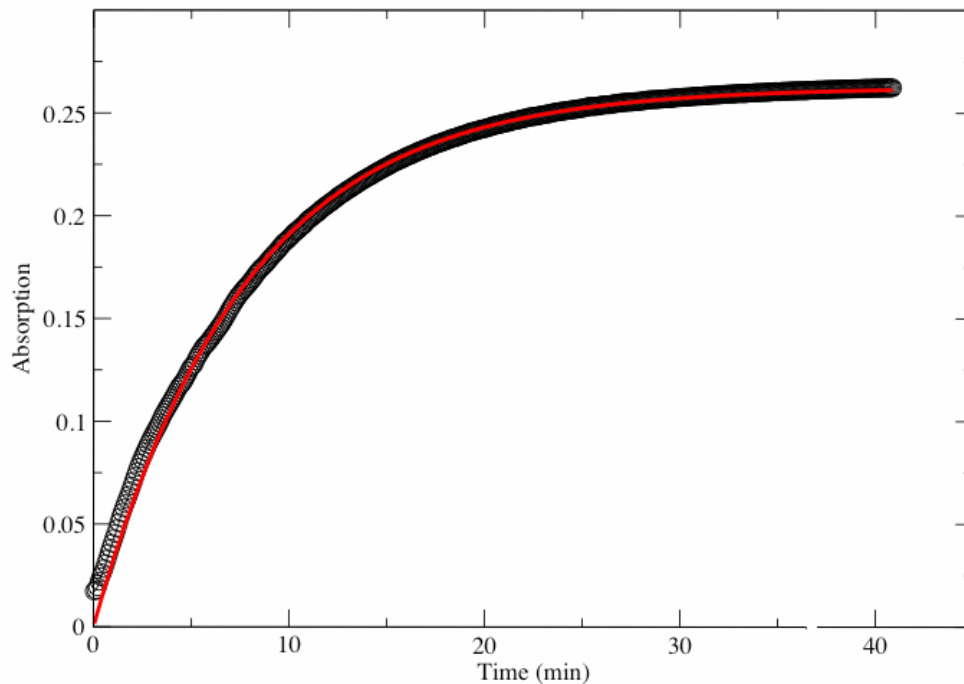
Kinetik 1 (A0 1500 B1 1500)



Kinetik 2 (A1 1500 B1 1500)



## Kinetik 3 (A1 1500 - B1 750)



	<b>2. Messung</b>	<b>3. Messung</b>	<b>4. Messung</b>
<b>Fitformel</b> $y=$	$A_0 \cdot (1 - e^{-A_1 \cdot x})$	$A_0 \cdot (1 - e^{-A_1 \cdot (x+1)})$	$A_0 \cdot (1 - e^{-A_1 \cdot x})$
<b>Fitwerte</b> $a_0$	0.991187	0.258114	0.262604
<b>Fitwerte</b> $k'$	0.301388	0.261763	0.130104
<b>Korrelationskoeffizient</b>	0.999580	0.999921	0.999314

Wegen einer Verzögerung beim Mischen korrigierten wir die Zeitachse um 1 Minute.

Falls die Reaktion erster Ordnung wäre, müsste der Wert von  $k$  bei gleicher Konzentration von Dinitrochlorbenzol (Messungen 1,3 und 4) gleich sein, unabhängig von der Konzentration von Piperidin. Dies ist offensichtlich nicht der Fall.

Bei einer reaktion pseudoerster Ordnung gälte:

$$k = \frac{k'}{[B_0]}$$

$$\frac{0.0239}{2 \cdot 10^{-2}} = 1.19$$

$$\frac{0.262}{0.2} = 1.31$$

$$\frac{0.130}{0.1} = 1.30$$

Die  $k$ -Werte sind ziemlich konstant, vor allem wenn man berücksichtigt, dass die erste Messung noch von geringerer Qualität war als die folgenden. Wir beobachten also eine Reaktion pseudoerster Ordnung. Dieses Resultat unterstützt einen  $S_N2$ -Reaktionsmechanismus.

## 5.2 Zweite Messserie

Um die Beobachtung aus der ersten Messserie zu überprüfen, wurden Messungen unter der Bedingung durchgeführt, dass die Konzentration von Piperidin doppelt so hoch wie die des Dinitrochlorbenzols ist. Dadurch vereinfacht sich die Geschwindigkeitsgleichung zu:

$$y = A_0 (1 - (1 / (2 \cdot A_0 \cdot A_1 \cdot x + 1)))$$

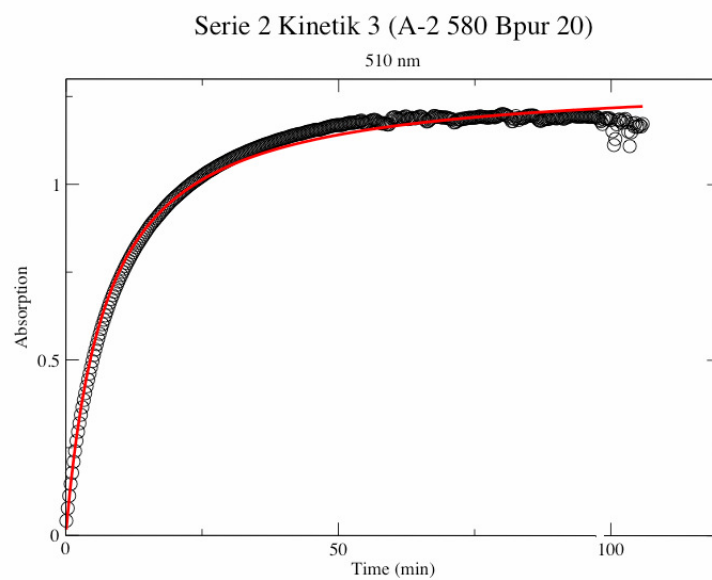
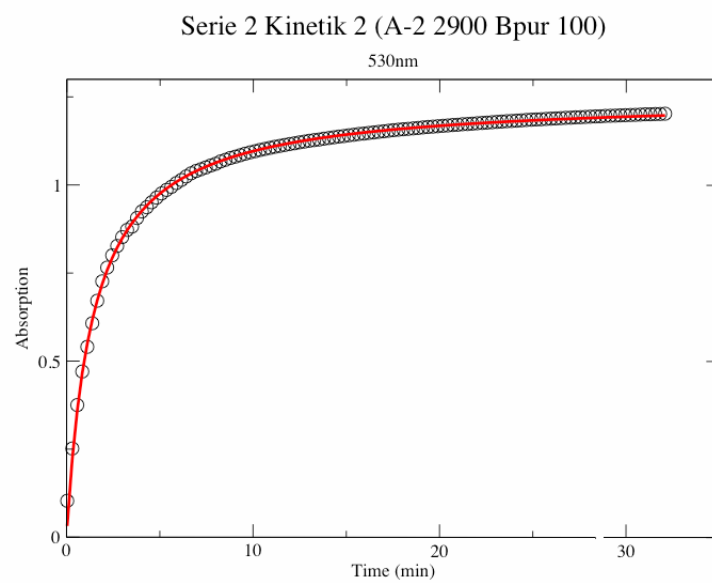
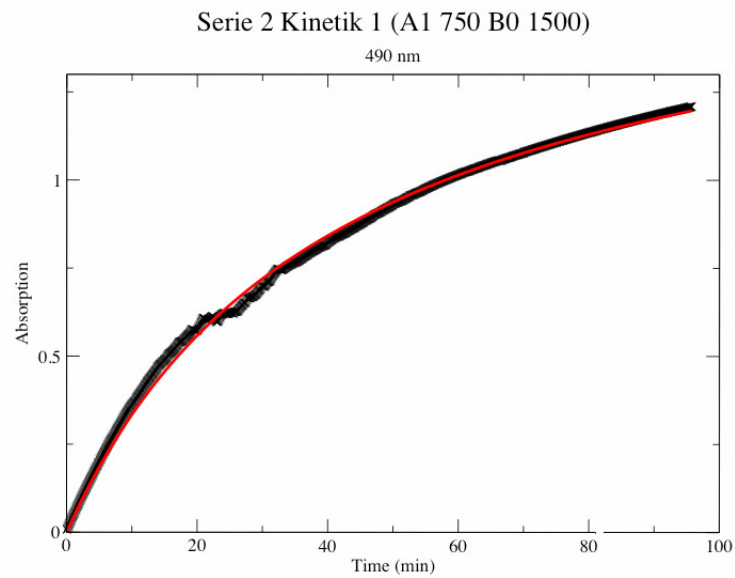
Um vernünftige Reaktionszeiten zu erhalten wählten wir hohe Konzentrationen der Edukte.

	5. Messung	6. Messung	7. Messung
<b>Piperidin</b>	$1 \cdot 10^{-2} M$	$0.337 M$	$0.0674 M$
<b>Dinitrochlorbenzol</b>	$2.5 \cdot 10^{-4} M$	$0.169 M$	$0.0337 M$
<b>Wellenlänge</b>	$490 nm$	$530 nm$	$510 nm$
<b><math>\epsilon</math> (Wellenlänge des Produktes)</b>	$169.24 cm^{-1} M^{-1}$	$7.62 cm^{-1} M^{-1}$	$39.34 cm^{-1} M^{-1}$
$A_0$	1.715	1.251	1.307
$A_1$	0.0070	0.283	0.053
$A_1 / \epsilon = k$	1.18	2.16	2.08

Bei der Auswertung stellte sich heraus, dass die Messbedingungen der Serie bei der 5. Messung nicht eingehalten wurden. Die Dinitrochlorbenzol-Konzentration ist zu klein. Dies erklärt das abweichende Verhalten dieser Messung von den beiden anderen. Zudem ist diese Messung auch die qualitativ schlechteste Messung, da wegen hoher Aussentemperaturen die Messtemperatur von  $25^\circ C$  nicht konstant gehalten werden konnte. Zudem musste die Messung zu früh abgebrochen werden.

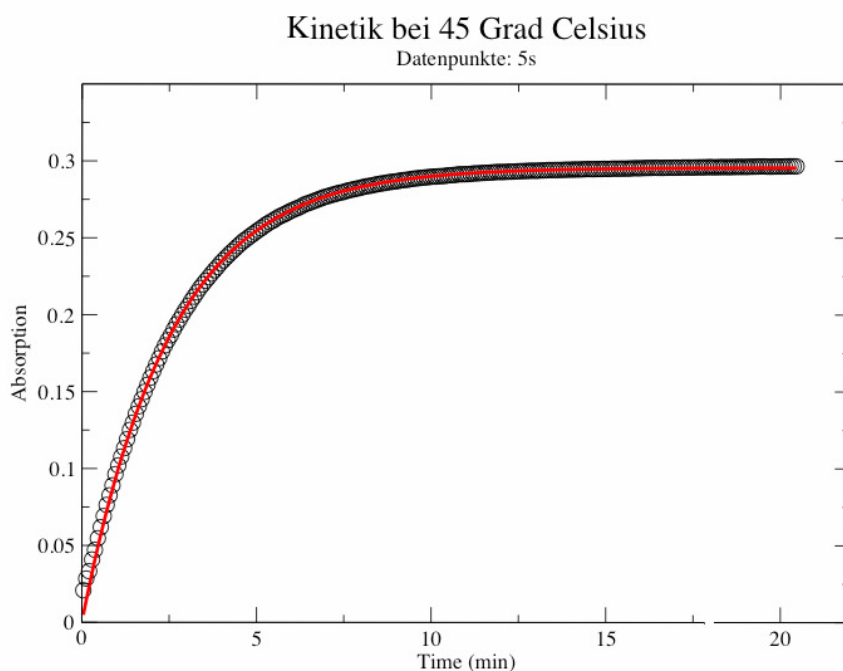
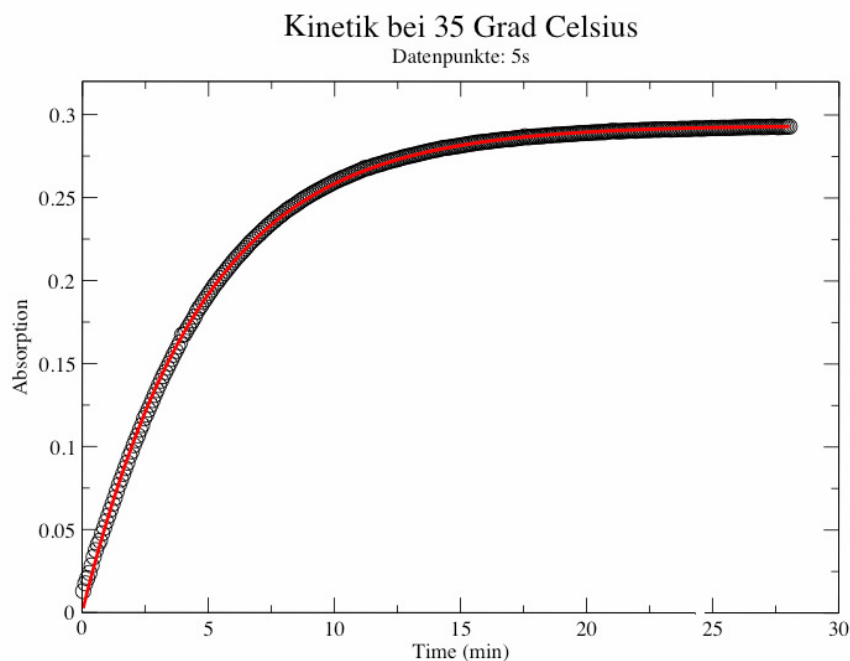
Die beiden anderen Messungen ergeben einen sehr ähnlichen Wert für  $k$ , der sich aber von dem bei der 1. Messserie unterscheidet. Die Fits sind auch hier nicht perfekt, es gibt eine systematische Abweichung. Der wahre Grund für den Unterschied bleibt jedoch im Dunkeln.

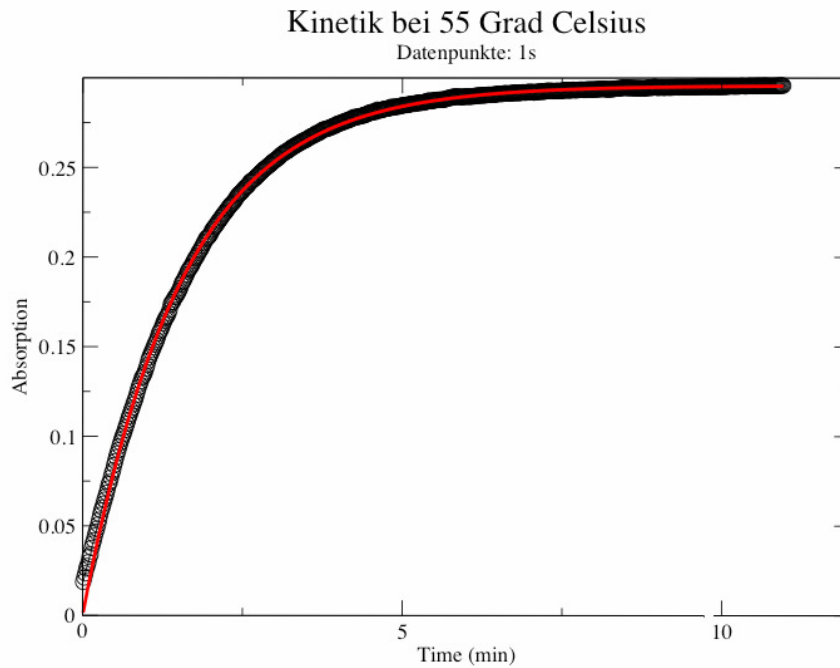
## 5.2.1 Spektren Serie 2



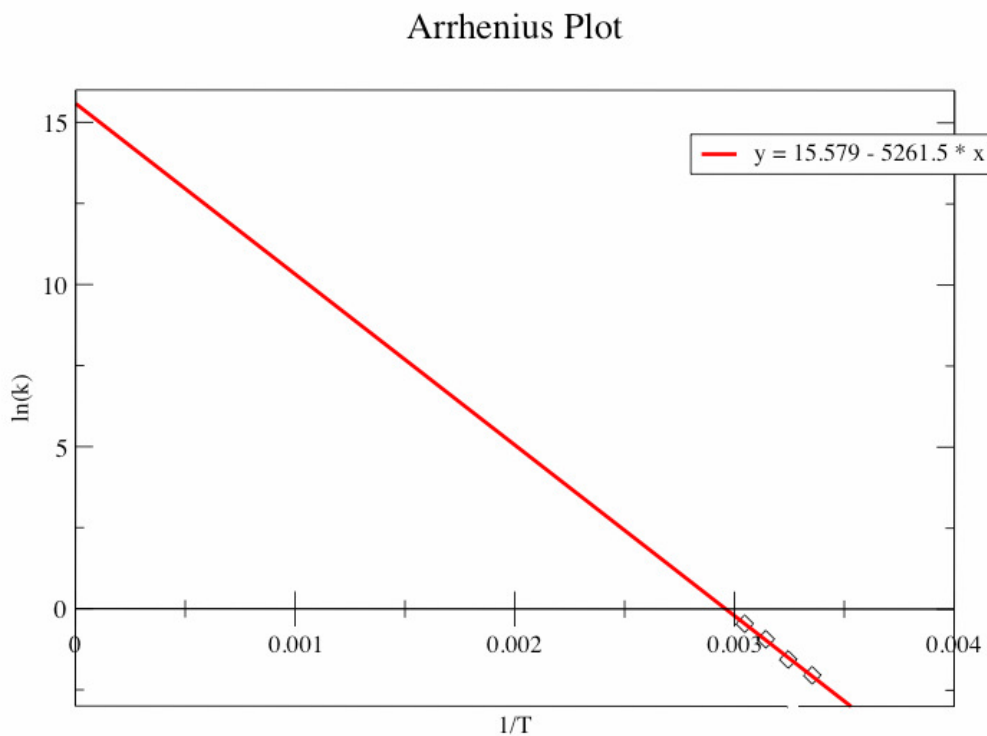
### 5.3 Dritte Messserie: Temperaturserie

Für die Bestimmung der Arrhenius-Parameter wurden die Konzentrationen der 4. Messung verwendet (Piperidin  $0.1M$  ( $750\mu l B_I$ ), Dinitrochlorbenzol  $5 \cdot 10^{-4}M$  ( $1500\mu l A_I$ )). Dort dauerte die Messung rund 30 Minuten, so dass die erwartete Dauer bei  $55^\circ C$  (+  $30^\circ C$ ) nach der Temperatur-Schätzregel noch rund 5 Minuten dauern würde, was bei einer Mischzeit von wenigen Sekunden eine sinnvolle Messung ermöglichen sollte. Es wurden zusätzlich zur Messung bei  $25^\circ C$  noch solche bei  $35^\circ C$ ,  $45^\circ C$  und  $55^\circ C$  gemacht.





Auftragen der inversen absoluten Temperaturen gegen den natürlichen Logarithmus der gefitteten  $k$ -Werte führte zum Arrhenius-Plot, aus dessen y-Achsenabschnitt der präexponentielle Faktor  $A$  und aus der Steigung die Aktivierungsenergie  $E_a$  bestimmt werden kann.



$$E_a = 5261.5 \cdot 8.314 = 43,7 \text{ kJ/mol} \quad A = e^{(15.579)} = 5.83 \cdot 10^6$$