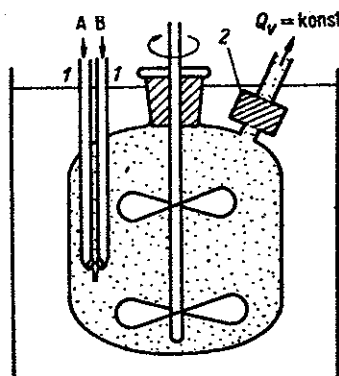


Od tohoto okamžiku celé zařízení pracuje jako vsádkový reaktor s kontinuální detekcí změn složení reakční směsi. Získá se normální konverzní křivka, která se dále zpracovává již uvedenými postupy. Tímto způsobem se odstraňuje největší nevýhoda průtokových reaktorů, tj. vysoká spotřeba reaktantů.

3.3 DOKONALE PROMÍCHÁVANÝ PRŮTOKOVÝ REAKTOR

Dokonale promíchávaný průtokový reaktor (*stirred flow reactor*), nazývaný též diferenciální reaktor (*differential reactor*), je schématicky znázorněn na obr. 3-9.

- Do malého reaktoru o objemu V opatřeného účinným míchadlem jsou přívody 1 konstantní rychlostí Q_V kontinuálně přiváděny reaktanty A a B.
- Z reaktoru, přes čidlo koncentračního detektoru 2, trvale vytéká homogenizovaná reakční směs. Nemění-li se reakční hustota reakční směsi, jsou Q_V na vstupu a výstupu reaktoru shodné.



Obr. 3-9. Dokonale promíchávaný průtokový reaktor.

REAKCE S KONSTANTNÍ HUSTOTOU REAKČNÍ SMĚSI

Je-li míchání účinné, pak je v celém objemu reaktoru, a tím i na jeho výstupu, jednotná koncentrace všech složek. To znamená, že v místě nástřiku reaktantů do reaktoru je skoková změna složení reakční směsi: $\Delta c_B = c_B - c_{B,0}$. Udržíme-li dostatečně dlouho konstantní průtokovou rychlost, ustaví se v reaktoru stacionární stav. To poznáme tak, že složení roztoku vytékajícího z reaktoru se již dále nemění s časem. Kdyby reaktorem protékala nereagující směs, bylo by $\Delta c_B = 0$ pro všechny složky směsi. Aktuální změna složení je tedy způsobena výhradně chemickou reakcí.

Pro bilanci tohoto typu reaktorů můžeme vyjít z rovnice (3-12) pro stacionární stav v trubkovém reaktoru, neboť se v zásadě jedná o naprosto stejný problém. Rozdíl je jen v tom, že objemový element dV je v tomto případě roven objemu reaktoru V a diferenciální změna koncentrace je rovna aktuální hodnotě Δc_B . Bilanční rovnice diferenciálního reaktoru má tedy tvar:

$$\Delta c_B \cdot Q_V = \nu_B \cdot v \cdot V \quad (3-15)$$

odkud pro reakční rychlost dostaneme jednoduchý vztah:

$$v = (\Delta c_B / \nu_B) / (V / Q_V) \quad (3-16)$$

Podíl V/Q_V se v tomto případě nazývá **dotykový čas**, protože udává průměrnou dobu, po kterou se mohou reaktanty dostat uvnitř reaktoru do vzájemného kontaktu a spolu zreagovat.

Výsledkem měření diferenciálním reaktorem je přímo hodnota reakční rychlosti odpovídající složení směsi uvnitř reaktoru. Nejedná se však o skutečné diferenciální rychlosti $v = (1/\nu_B) \cdot dc_B/dt$, nýbrž o **průměrné rychlosti** $\langle v \rangle = (1/\nu_B) \cdot \Delta c_B/\Delta t$, kde $\Delta t = V/Q_V$ (je rovno dotykovému času). Tyto reaktory jsou vhodné zejména pro kinetické studie prováděné metodou počátečních rychlostí, a to pro nepříliš rychlé reakce s poločasy od 10 do 1000 s.

BILANCE PRO REAKCE SE ZMĚNOU HUSTOTY REAKČNÍ SMĚSI. Mění-li se reakcí hustota reakční směsi, pak objemový tok v místě nástřiku, $Q_{V,0}$, je jiný než v místě výstupu do detektoru, Q_V . Proto musíme provést novou bilanci změn látkového množství n_B způsobených tokem reakční směsi (viz kap. 3.2.1).

- na vstupu do reaktoru bude $(dn_B/dt)_{do} = c_{B,0} \cdot Q_{V,0}$
- na výstupu z reaktoru bude $(dn_B/dt)_{ven} = c_B \cdot Q_V$

Dosazením těchto vztahů do základní bilanční rovnice (3-11a) a aplikací podmínky stacionárního stavu získáme odpovídající bilanční rovnici pro diferenciální průtokový reaktor:

$$c_B \cdot Q_V - c_{B,0} \cdot Q_{V,0} = \nu_B \cdot v \cdot V \quad \Rightarrow \quad v = (c_B \cdot Q_V - c_{B,0} \cdot Q_{V,0}) / (\nu_B \cdot V) \quad (3-17)$$

K vyhodnocení dat podle rovnice (3-17) tedy musíme vedle změřit oba objemové toky, což obvykle nečiní problémy.

Poznámka: REAKCE SE ZMĚNOU HUSTOTY V TRUBKOVÝCH REAKTORECH

V případě trubkového reaktoru, bilanční rovnici pro reakce doprovázené změnou hustoty tak snadno neodvodíme, protože v tehdy musíme pro účely integrace znát profil Q_V podél celé reaktorové trubky. Jinou možností je převedení objemového toku na hmotnostní tok, Q_m , protože hmotnost reakční směsi se chemickou reakcí nemění, takže ani hmotnostní tok reaktorem nezávisí na změnách hustoty reakční směsi. Tehdy platí:

$$Q_m = m/t = \rho \cdot Q_V \quad (3-18)$$

kde m je hmotnost a ρ hustota reakční směsi. Pak ovšem získáme vztah s hmotnostními zlomky w_B složek reakční směsi, neboť:

$$dn_B/dt = c_B \cdot Q_V = c_B \cdot Q_m / \rho = n_B \cdot Q_m / m = m_B \cdot Q_m / m \cdot M_B = w_B \cdot Q_m / M_B \quad (3-19)$$

kde m_B je hmotnost složky B v reakční směsi a M_B je její molární hmotnost. Bilanční rovnice pro reaktor ve stacionárním stavu má potom následující tvar, který nelze obecně integrovat:

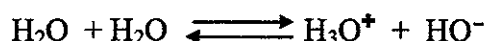
$$dw_B \cdot Q_m = \nu_B \cdot M_B \cdot v \cdot dV = \nu_B \cdot M_B \cdot v \cdot S \cdot dd \quad \Rightarrow \quad v = (Q_m / \nu_B \cdot M_B \cdot S) \cdot (dw_B/dd) \quad (3-20)$$

Proto se používá ve tvaru vyřešeném pro v , do kterého dosazujeme hodnoty derivace experimentální křivky w_B vs. d . To ale stejně předpokládá stanovení hmotnostních zlomků složky B podél reaktorové trubky, což se vesměs neobejde bez znalosti jejího axiálního hustotního profilu.

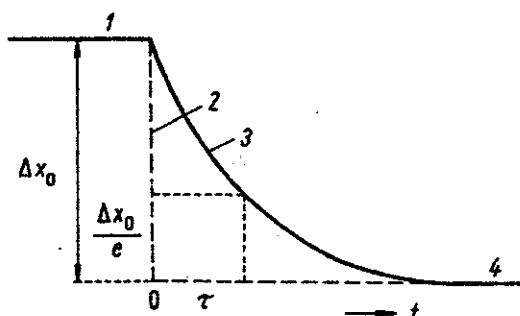
3.4 RELAXAČNÍ METODY

CHEMICKÁ RELAXACE

Probíhá-li chemická reakce velmi rychle, dospěje reakční směs do stádia chemické rovnováhy dříve, než o její kinetice stačíme cokoli zjistit běžnými metodami i pomocí průtokových reaktorů. Např., klasickými metodami zřejmě příliš mnoho nezjistíme o rychlosti ustavování autoionizační rovnováhy:



Kolem r. 1950 Manfred Eigen přišel s nápadem studovat takové reakce tak, že vyjdeme z reakční směsi, v níž je za určitých podmínek ustavena rovnováha, a vlastní reakci indukujeme (zahájíme) skokovou změnou rovnovážných podmínek: teploty, tlaku, vnějšího elektrického pole. Po změně těchto podmínek se soustava ocitne mimo rovnovážný stav, protože novým podmínkám odpovídá nový rovnovážný stav, a experimentátor vybavený rychlým detektorem pak může sledovat časový průběh změn složení soustavy spojené s jejím přechodem do nového rovnovážného stavu (viz obr. 3-10).



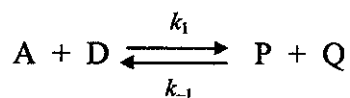
Obr. 3-10. Chemická relaxace.

1 - soustava v původním rovnovážném stavu; 2 - náhlá změna rovnovážných podmínek; 3 - chemická odezva soustavy na změnu vnějších podmínek; 4 - nově ustavený rovnovážný stav odpovídající novým vnějším podmínkám; Δx_0 - počáteční výchylky soustavy vzhledem k budoucímu novému rovnovážnému stavu; τ - relaxační doba.

Po změně vnějších podmínek se systém ocitne v nerovnovážném stavu, kdy je v něm určité vnitřní napětí, které se posléze chemickou reakcí uvolňuje. Tehdy systém vlastně "relaxuje", a jelikož se tak děje chemickou cestou, nazýváme tento proces **chemická relaxace**.

KINETIKA CHEMICKÉ RELAXACE

- Protože skokové změny vnějších podmínek nemohou být příliš velké, je relaxující soustava vždy blízko novému rovnovážnému stavu. To znamená, že při relaxaci se významným způsobem uplatňují obě protisměrné reakce participující na dané chemické rovnováze.
- Uvažujme soustavu, v níž se rovnováha ustavuje dvěma protisměrnými bimolekulárními reakcemi:



- V takových případech je nejvhodnější provádět kinetickou analýzu reakční soustavy pomocí odchylek soustavy od rovnovážného stavu, Δx . (Tato zásada platí i pro pomalé reakce.)
- Stav původní chemické rovnováhy bude pro nás výchozím stavem. proto koncentrace odpovídající tomuto stavu označíme indexem 0: $[A]_0$ $[Q]_0$, obecně $[B]_0$.
- Koncentrace složek reakční směsi po dosažení nového rovnovážného stavu si označíme indexem r: $[A]_r$ $[Q]_r$, obecně $[B]_r$; jsou to konstanty charakteristické pro novou rovnováhu.
- $[A]$ $[Q]$, obecně $[B]$, jsou koncentrace složek reakční směsi v průběhu chemické relaxace.
- Počáteční výchylku od nového rovnovážného stavu potom bude $\Delta x_0 = ([B]_r - [B]_0)/\nu_B$ a aktuální výchylka od nové rovnováhy v průběhu relaxace $\Delta x = ([B]_r - [B])/\nu_B$. Odtud pro aktuální koncentraci složky reakční směsi dostaneme vztah:

$$[B] = [B]_r - \Delta x \cdot \nu_B$$

- V našem případě je $\nu_A = \nu_D = -1$ a $\nu_P = \nu_Q = 1$, takže bude platiti:

$$[A] = [A]_r + \Delta x; \quad [D] = [D]_r + \Delta x; \quad [P] = [P]_r - \Delta x; \quad [Q] = [Q]_r - \Delta x;$$

$$v = -d[A]/dt = \dots\dots\dots = d[Q]/dt = -d(\Delta x)/dt$$

protože $[A]_r$ až $[Q]_r$ jsou konstanty (jsou to rovnovážné koncentrace).

- Do rychlostní rovnice celkového zvrátého děje:

$$v = -d[A]/dt = k_1 \cdot [A] \cdot [D] - k_{-1} \cdot [P] \cdot [Q]$$

dosadíme výše uvedené vztahy, a rovnici roznásobíme a upravíme:

$$-d(\Delta x)/dt = k_1 \cdot ([A]_r + \Delta x) \cdot ([D]_r + \Delta x) - k_{-1} \cdot ([P]_r - \Delta x) \cdot ([Q]_r - \Delta x)$$

$$-d(\Delta x)/dt = \underbrace{k_1 \cdot [A]_r \cdot [D]_r - k_{-1} \cdot [P]_r \cdot [Q]_r}_{\text{rovnovážná podmínka}} + \underbrace{\{k_1 \cdot ([A]_r + [D]_r) + k_{-1} \cdot ([P]_r + [Q]_r)\}}_{\text{člen složený z konstant; označíme ho } 1/\tau} \cdot \Delta x + \underbrace{(k_1 - k_{-1}) \cdot (\Delta x)^2}_{\text{zanedbatelný člen}}$$

První dva členy se vyruší - je to podmínka nové rovnováhy; poslední člen: pro malé Δx limituje $(\Delta x)^2$ k nule, navíc je vynásoben rozdílem rychlostních konstant. Výsledkem úpravy je rovnice:

$$-d(\Delta x)/dt = \Delta x/\tau$$

- Její integrací získáme vztah popisující chemickou relaxaci:

$$\Delta x = \Delta x_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (3-21)$$

Tabulka 3-4. Zvratné elementární chemické reakce; rychlostní rovnice a doby chemické relaxace \square ; c_A^0 je počáteční a c_A^r rovnovážná koncentrace reaktantu A.

Chemická rovnice	Rychlostní rovnice	Integrovaná rychlostní rovnice doba chemické relaxace, τ
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_P$	$\frac{c_A^0 - c_A^r}{c_A - c_A^r} = e^{t/\tau}$ $\square = 1/(k_1 + k_{-1})$
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P + Q$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_P c_Q$	$\frac{c_A^0 - c_A^r}{c_A - c_A^r} = e^{t/\tau} - k_{-1} \square (c_A^0 - c_A^r) (e^{t/\tau} - 1)$ $\square = 1/\{k_1 + k_{-1}(c_P^r + c_Q^r)\}$
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2P$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_P^2$	$\frac{c_A^0 - c_A^r}{c_A - c_A^r} = e^{t/\tau} - 4k_{-1} \square (c_A^0 - c_A^r) (e^{t/\tau} - 1)$ $\square = 1/(k_1 - 4k_{-1} c_P^r)$
$2A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$	$-\frac{dc_A}{2dt} = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_P$	$\frac{c_A^0 - c_A^r}{c_A - c_A^r} = e^{t/\tau} + 2k_1 \square (c_A^0 - c_A^r) (e^{t/\tau} - 1)$ $\square = 1/(4k_1 c_A^r + k_{-1})$
$2A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P + Q$	$-\frac{dc_A}{2dt} = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_P c_Q$	$\frac{c_A^0 - c_A^r}{c_A - c_A^r} = e^{t/\tau} + (4k_1 - k_{-1}) \square \frac{c_A^0 - c_A^r}{2} (e^{t/\tau} - 1)$ $\square = 1/\{4k_1 c_A^r + k_{-1}(c_P^r + c_Q^r)\}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_P$	$\frac{c_A^0 - c_A^r}{c_A - c_A^r} = e^{t/\tau} + k_1 \square (c_A^0 - c_A^r) (e^{t/\tau} - 1)$ $\square = 1/\{k_1(c_A^r + c_B^r) + k_{-1}\}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_P^2$	$\frac{c_A^0 - c_A^r}{c_A - c_A^r} = e^{t/\tau} + (k_1 - 4k_{-1}) \square \frac{c_A^0 - c_A^r}{2} (e^{t/\tau} - 1)$ $\square = 1/\{k_1(c_A^r + c_B^r) + 4k_{-1} c_P^r\}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P + Q$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_P c_Q$	$\frac{c_A^0 - c_A^r}{c_A - c_A^r} = e^{t/\tau} + (k_1 - k_{-1}) \square (c_A^0 - c_A^r) (e^{t/\tau} - 1)$ $\square = 1/\{k_1(c_A^r + c_B^r) + k_{-1}(c_P^r + c_Q^r)\}$

Pro rychlé reakce platí integrovaná rychlostní rovnice: $(c_A^0 - c_A^r)/(c_A - c_A^r) = e^{t/\tau}$, člen za $e^{t/\tau}$ se v jejich kinetice prakticky neuplatňuje.

Rovnice (3-21) ukazuje zajímavou skutečnost. Přestože jsme vyšli ze dvou bimolekulárních reakcí řídících se kinetikou reakcí druhého řádu, výsledkem je vztah typický pro kinetiku reakcí prvního řádu, neboť výchylka soustavy z rovnovážného stavu, Δx , se snižuje exponenciálně s časem! Rychlostní konstantou tohoto děje 1. řádu je výraz:

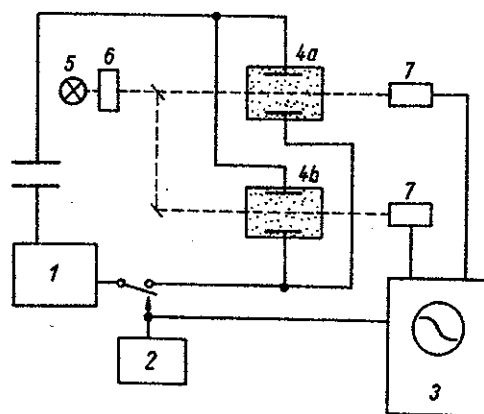
$$k_1 \cdot ([A]_r + [D]_r) + k_{-1} \cdot ([P]_r + [Q]_r) = 1/\tau \quad (3-22)$$

kde τ je **relaxační doba** (*relaxation time*) dané chemické reakce. Naprosto stejnou rychlostní rovnici (3-21) získáme pro jakoukoliv další kombinaci zvratných elementárních reakcí! Jednotlivé reakční systémy se budou lišit pouze tím, že pro jejich relaxační doby budou platit různé vztahy, které jsou vždy kombinací rychlostních konstant a rovnovážných koncentrací složek reakčního systému. Tyto vztahy jsou uvedeny v Tabulce 3-4, kde jsou také uvedeny integrované rychlostní rovnice platné pro případy, kdy jsou počáteční výchylky z rovnováhy velké a rovnováha se ustavuje pomaleji. Tehdy nelze zanedbat vyšší členy.

Rychlostní konstanty dílčích protisměrných reakcí získáme z experimentálně stanovené rovnovážné konstanty, $K_r = k_1/k_{-1}$, a vztahu pro τ platného pro daný reakční systém. Tyto vztahy tvoří soustavu dvou rovnic o dvou neznámých, k_1 a k_{-1} , která je vždy řešitelná.

METODY MĚŘENÍ CHEMICKÝCH RELAXACÍ klasifikujeme podle způsobu vychylování reakční soustavy z původního rovnovážného stavu. Přehled těchto metod je uveden v Tab. 3-3.

METODA TEPLOTNÍHO SKOKU (*temperature jump method*). V případě elektricky vodivých reakčních směsí se teplotní skok o 2 až 10 °C během asi 10^{-6} s realizuje vybitím vysokonapěťového kondenzátoru přes tuto směs (viz. obr. 3-11). Reaktorem je kyveta rychlého spektrometru, který registruje následující chemickou relaxaci. Pro elektricky nevodivé reakční směsi se používají intenzivní mikrovlnné pulzy. Dosahované teplotní skoky jsou však asi o řád nižší, takže musí být k dispozici vysoce citlivé spektrometry (detektory).



Obr. 3-11. Schéma aparatury pro měření metodou teplotního skoku. 1 - zdroj vysokého napětí, 2 - synchronizátor činnosti spektrometru s okamžikem pulzu, 3 - vyhodnocovací zařízení, 4 - měrná (a) a referenční (b) kyveta, 5 - zdroj záření spektrometru, 6 - monochromátor 7 - fotonásobiče.

METODA SKOKOVÉ ZMĚNY VNĚJŠÍHO ELEKTRICKÉHO POLE je využívána zejména při studiích kinetiky disociačních rovnováh slabých elektrolytů. Jejich rovnovážný disociační stupeň totiž stoupá s rostoucím elektrickým polem.

METODA TLAKOVÉHO SKOKU (*pressure jump method*) využívá vychýlení soustavy z rovnováhy náhlým zvýšením tlaku v reakční směsi. Aby tato metoda měla efekt, musí být tlakový skok realizován během cca. 10^{-4} s. To se docílí zejména řízenými explozemi.

METODA ABSORPCE ULTRAZVUKU (*ultrasonic absorption method*). Působí-li na reakční směs ultrazvuk, periodicky ji stlačuje a v zóně stlačení současně i ohřívá. Takto vyvolané lokální teplotní poruchy jsou nepatrné, řádově 10^{-4} K, takže se zdají být nepoužitelné pro kinetické studie. Nicméně, i tyto změny mohou v reakční soustavě vyvolat chemické relaxace, v tomto případě periodické. Je-li chemická odezva reakčního systému velmi rychlá, relaxuje ve fázi s ultrazvukem a prakticky ho netlumí. Relaxuje-li systém tak pomalu, že se během periody ultrazvuku prakticky nepohne, ultrazvuk také neabsorbuje. Je-li ale rychlost relaxace srovnatelná s frekvencí ultrazvuku, reakční systém osciluje s určitým zpožděním (fázovým posuvem) za ultrazvukem který je proto soustavou absorbován. Tato absorpce, μ , se řídí vztahem:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{2\omega \cdot \tau}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad (3-23)$$

kde μ_{\max} je maximální amplituda a ω kruhová frekvence ultrazvuku ($\omega = 2\pi f$). Z této rovnice vyplývá, že absorpce ultrazvuku je maximální pro hodnotu součinu $\omega \cdot \tau = 1$. Měření je tedy relativně jednoduché, neboť spočívá v nalezení frekvence ω , při které je absorpce ultrazvuku reakční soustavou nejvyšší a jejím triviálním přepočtu na relaxační dobu $\tau = 1/\omega$. Z podstaty metody vyplývá, že její rozsah je omezen na relaxační doby dané frekvenčním rozsahem ultrazvuku.

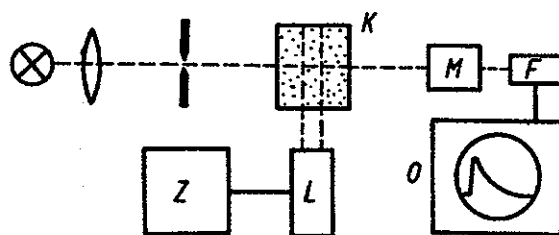
3.5 DALŠÍ METODY STUDIA RYCHLÝCH REAKCÍ

FOTOLYTICKÉ METODY. Historicky první zavedenou fotolytickou metodou je ZÁBLESKOVÁ FOTOLÝZA (*flash photolysis*), kterou v roce 1949 zavedli Norrish a Porter. Krátkodobým (10^{-5} s a méně) ozářením intenzivním světelným výbojem (bleskem) se v reakční soustavě generují velká množství elektronově excitovaných molekul a různých reaktivních částic známých jako aktivní centra řetězových reakcí: radikálů, kation-radikálů, anion-radikálů apod. Částice jsou generovány přímo v kyvetě rychlého spektrometru, který po odeznění budícího pulzu registruje kinetiku jejich zániku nebo celé spektrum reakční směsi.

V současnosti se tato metoda provádí jako LASEROVÁ FOTOLÝZA (*laser photolysis*) - tehdy jsou reaktivní částice generovány krátkým pulsem koherentního záření z laseru (místo výbojky). Procesy prostudované touto metodou jsou nejrychlejšími, dosud kineticky pro-

zkoumanými ději, protože dnešní lasery generují pulsy trvající 10^{-15} s i méně. V této souvislosti je zajímavé uvědomit si, že za dobu 10^{-15} s urazí světlo ve vakuu pouze 300 nm, tj. vzdálenost srovnatelnou s jeho vlnovou délkou. To ale znamená, že výsledky takových experimentů jsou již významně ovlivňovány Heisenbergovými relacemi neurčitosti.

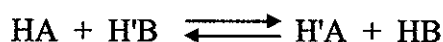
Další moderní variantou je PULSNÍ RADIOLÝZA, při které jsou částice generovány krátkým pulsem tvrdého záření. Všechny fotolytické metody mají v zásadě stejné experimentální uspořádání (viz. obr. 3-12).



Obr. 3-12. Schéma aparatur pro fotolytické kinetické studie. *Z* je zdroj laseru *L*, kterým se v kvetě *K*, naplněné studovanou reakční soustavou generují reaktivní částice. Záření ze zdroje spektrometru prochází přes monochromátor *M* do fotonásobiče (nebo fotodiody) *F*, jejíž signál je zpracován osciloskopem nebo jiným elektronickým zařízením *O*.

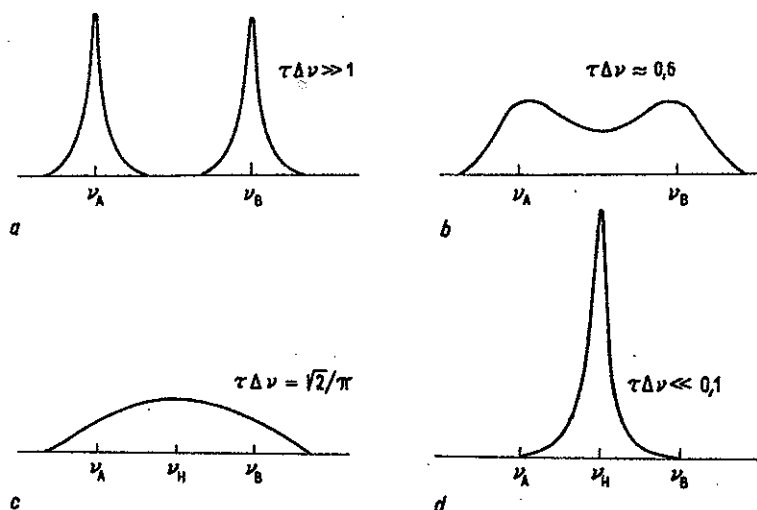
DYNAMICKÁ SPEKTROSKOPIE NMR (nukleární magnetická rezonance) se používá především ke studiím protolytických reakcí, tj. výměn protonů mezi reaktanty. Ve spektru $^1\text{H-NMR}$ jsou rozlišeny signály protonů nacházejících se v chemicky odlišných prostředích.

Mějme soustavu obsahující vodíky vázané ve dvou chemicky rozdílných místech A a B (různých molekulách, různých skupinách téže molekuly, popř i různých míst téže funkční skupiny), která si své protony vzájemně vyměňují:



Čárka u H' je pro rozlišení protonů. Je-li výměna protonů pomalá v porovnání s dobou periody magnetické rezonance, jsou populace skupin HA a HB vysoké a ve spektru NMR pozorujeme dva ostré oddělené signály o souřadnicích (chemických posunech) ν_A a ν_B (viz. obr. 3-13a). Urychlíme-li výměnu protonů, např. zvýšením teploty nebo dodáním katalyzátoru, klesnou populace skupin HA a HB a zřetelně se projeví populace protonů, které jsou právě na mezi místa A a B. To se projeví rozšiřováním linií ν_A a ν_B a vyplňováním prostoru mezi nimi rezonancí ν_H příslušející protonům "na cestě" (3-13b). Dalším urychlováním výměn protonů původní linie zaniknou a splynou v jediný pás (3-13c). Ten se dalším růstem teploty (rychlostí) zužuje a mění v úzký signál (obr. 3-13d). Je-li totiž výměna protonů velmi rychlá, většina jich během jedné rezonanční periody několikrát vymění svoji pozici (budou převážně na cestě

mezi místy A a B). Populace skupin HA a HB pak budou zanedbatelné a ve spektru NMR bude dominovat jediný ostrý signál (linie) s chemickým posunem ν_H - průměrem posunů ν_A a ν_B statisticky váženým populacemi míst A a B (obr. 3-13d).



Obr. 3-13. Princip metody dynamické spektroskopie NMR; výklad v textu.

Teorie popsaných změn poskytuje vztah pro stanovení relaxační doby výměny protonů. Když je při urychlování reakce právě dosažen stav kdy dva signály ν_A a ν_B splynou v jediný signál ν_H , pak platí (viz. obr. 3-13c):

$$\tau(\nu_A - \nu_B) = \tau \cdot \Delta\nu = \sqrt{2}/\pi \quad (3-24)$$

Z této rovnice vyplývá, že metodou dynamické NMR jsou reálně měřitelné relaxační doby, jejichž reciproká hodnota je srovnatelná s rozdílem frekvencí ($\nu_A - \nu_B$).

Na stejném principu je založeno měření rychlostí výměn elektronů metodou DYNAMICKÉ ESR (elektronové spinové rezonance).