

## METODE ISPITIVANJA BRZIH HEMIJSKIH REAKCIJA

Merenje brzina hemijskih reakcija i njihovih kinetičkih parametara je moguće praćenjem koncentracija hemijskih komponenata (ili neke fizičke osobine koja je proporcionalna koncentraciji (apsorbancija, provodljivost, fluorescencija, ugao optičke rotacije...)) u vremenu.

Klasičnim metodama moguće je pratiti samo reakcije kod kojih je vreme mešanja reaktanata mnogo kraće od poluvremena reakcije  $\tau_{1/2}$ . Ovo podrazumeva reakcije sa  $\tau_{1/2}$  većim od nekoliko desetina sekundi u najboljem slučaju.

Veliki broj reakcija odvija se na milisekundnoj vremenskoj skali ili brže i na njih se moraju primeniti specijalne tehnike.

1923. Hartridge and Roughton su razvili **protočne tehnike** (flow techniques) sa mogućnošću praćenja procesa sa trajanjem od nekoliko milisekundii.

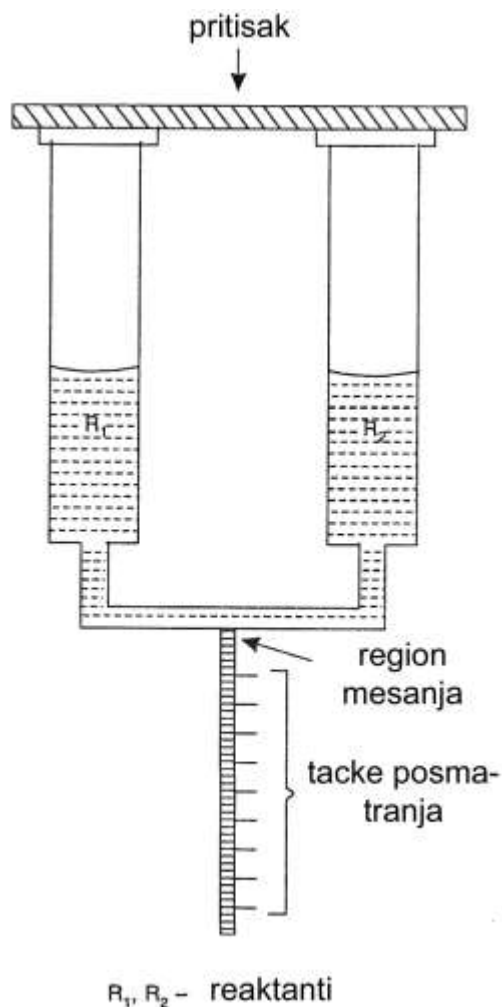
U periodu 1923-1950. razvijane su **tehnike sa zaustavljenim protokom** (stopped flow) radi poboljšanog mešanja i smanjene potrošnje reaktanata.

1954. Eigen je uveo pojam hemijske **relaksacije** u kinetičkim merenjima kojima se omogućilo praćenje reakcija i daleko ispod milisekunde. Ove metode su zasnovane na praćenju relaksacije sistema koji je izveden iz ravnoteže nekim spoljašnjim uticajem, npr. naglom promenom pritiska, temperature, električnog polja...

## Metoda protoka

Ove metode su najbližnje klasičnim metodama praćenja koncentracije sa tom razlikom da je poboljšana brzina mešanja komponenti.

Komponente se drže u pogodnim rezervoarima odakle se mehaničkim dejstvom klipova transportuju do mesta mešanja. Od ovog mesta se reakciona smeša kreće duž odgovarajuće merne cevi. **Ukoliko je protok kroz cev konstantan, postavljanje detektora na određenoj dužini cevi je ekvivalentno praćenju reakcije u određenom vremenskom trenutku.**



Slika 1. Aparatura za merenje kinetičkih parametara protočnom metodom

Ukoliko je brzina toka fluida  $v$  i detektor je postavljen na rastojanje  $d$  od mesta mešanja rastvora onda će detektor dati informaciju o koncentraciji posle vremena  $t=d/v$ .

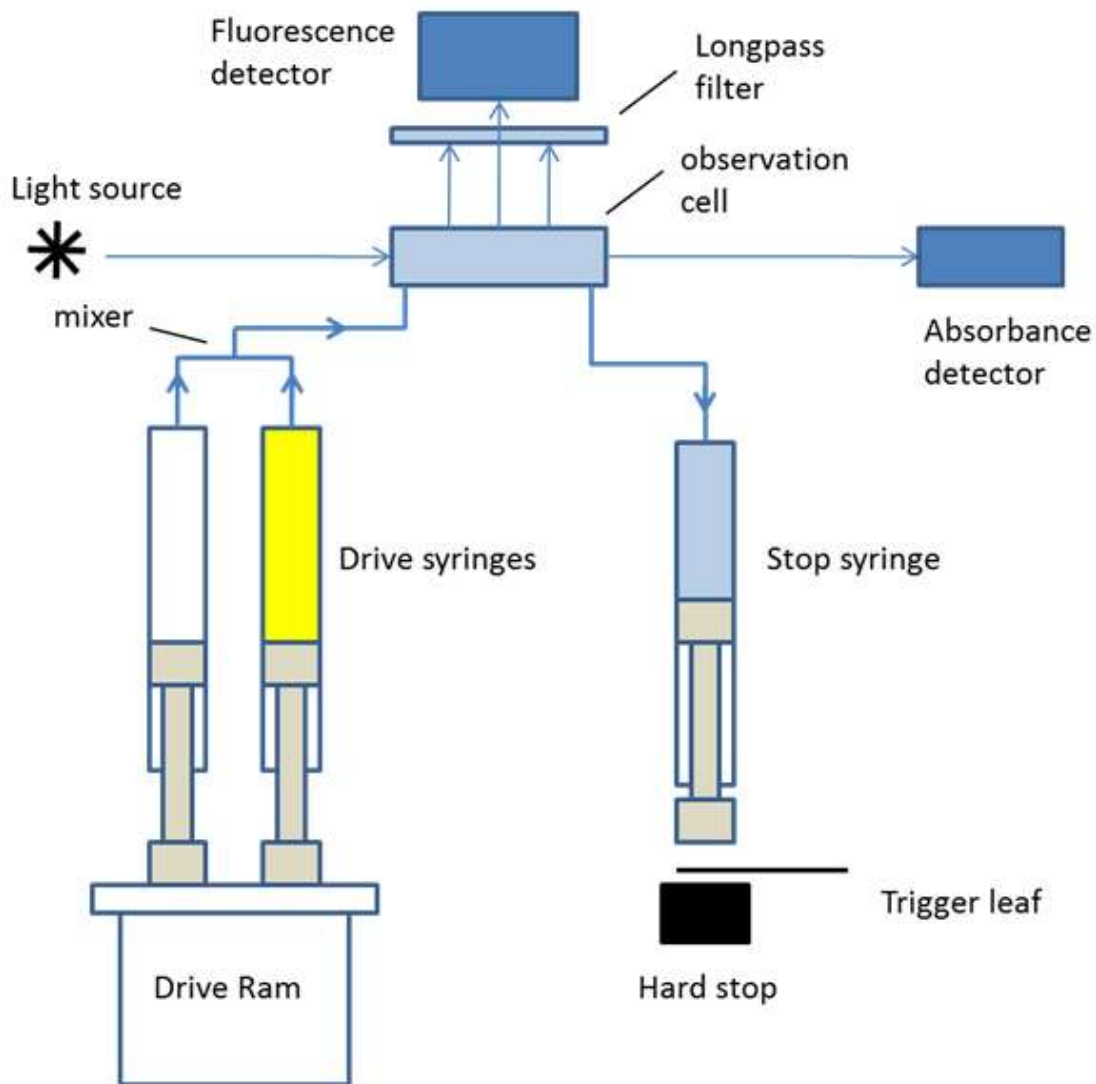
Pomeranjem detektora ili postavljanjem više detektora, moguće je dobiti koncentracioni profil reakcije u vremenu.

Modifikacija ove osnovne metode podrazumeva da se podešava zapreminski protok na različite vrednosti, a detektor drži na fiksiranoj poziciji. U ovom slučaju, ukoliko je zapreminski protok  $\bar{v}$  i poprečni presek merne cevi  $A$ , brzina kretanja fluida postaje  $v = \bar{v} / A$ , a odgovarajuće vreme posmatranja procesa  $t = d / v = dA / \bar{v}$ .

Moguće je i kontinuirano menjati zapreminski protok što bi odgovaralo kontinuiranom menjanju vremena posmatranja reakcije. U ovom slučaju metoda se naziva ubrzani protočni metod (accelerated flow method). Ovaj metod je primenio Chance za praćenje brzih enzimskih reakcija.

## Metoda zaustavljenog protoka (stopped flow method)

Ovo je takođe vrsta protočne metode, ali kod nje postoji i treći prihvatni rezervoar sa klipom koji ograničava ukupnu zapreminu koja prolazi kroz sistem. Time se znatno smanjuje potrošnja potencijalno skupih reagenasa. Do mesta posmatranja stižu prethodno pomešani rastvori, a početak snimanja počinje kad se protok zaustavi u prihvatnom cilindru. Obično je klip prihvatnog cilindra povezan sa odgovarajućim prekidačem koji u momentu zaustavljanja protoka aktivira sistem za detekciju.



Slika 2. Aparatura za eksperimente sa zaustavljenim protokom

Obično su linearne brzine kretanja tečnosti podešene na 10-20 m/s, a udaljenost kivete za snimanje od tačke mešanja je na nekoliko cm, što daje mogućnost praćenja procesa na

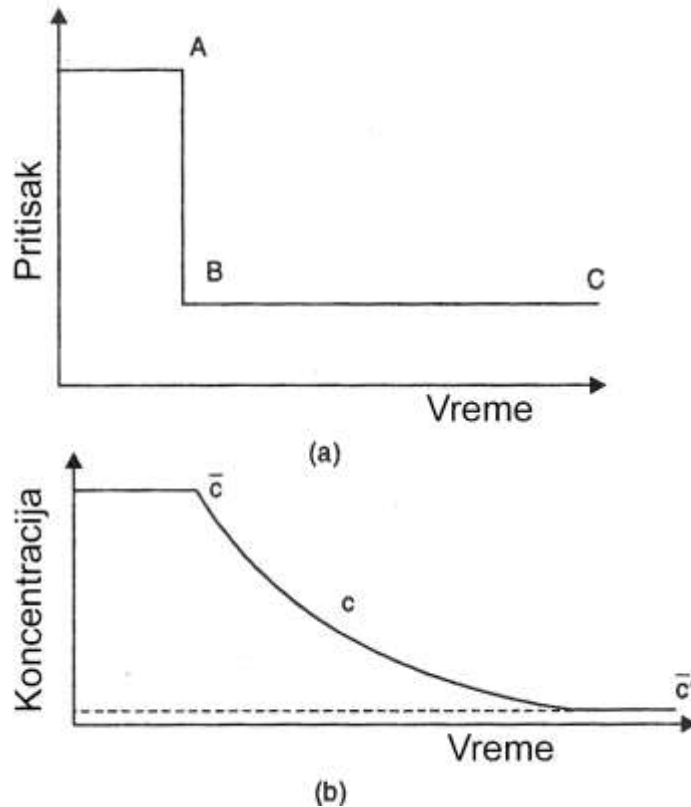
milisekundnoj vremenskoj skali. Korišćenjem malih dimenzija sudova (kiveta sa malom zapreminom) na mestu merenja, potrošnja rastvora se može smanjiti i na 0.5 ml.

### **Prednosti i nedostaci protočnih metoda**

Zajednička osobina svih protočnih metoda je korišćenje **relativno velike zapremine** rastvora **i postojanje „mrtvog” vremena**, odnosno vremena koje prođe od tačke mešanja do tačke posmatranja. Ovo vreme se u savremenim eksperimentima može smanjiti na nekoliko milisekundi što predstavlja znatno poboljšanje u odnosu na klasične kinetičke metode. Pogodnost ovih metoda ogleda se i u mogućnost praćenja i praktično ireverzibilnih procesa.

## Relaksacione metode

Relaksacione metode se zasnivaju na brzom perturbovanju hemijske ravnoteže (naglom promenom temperature, pritiska, električnog polja...) i posmatranjem vremenske evolucije sistema u novo ravnotežno stanje. Ovim metodama je moguće pratiti vrlo brze procese (i do  $10^{-8}$  s) u zavisnosti koliko je brza perturbacija sistema. Na slici 3a je prikazana promena pritiska koja prevodi sistem iz jednog ravnotežnog stanja  $\bar{c}$  u drugo ravnotežno stanje  $\bar{c}'$  sl.3b.



Slika 3 . Promena spoljašnjeg parametra a) i odgovarajuća promena koncentracije iz jednog u drugo ravnotežno stanje b)

Za opisivanje koncentracionih promena kao referentno stanje se može uzeti ili početno ili krajnje ravnotežno stanje, jer su u ovim stanjima koncentracije nepromenljive u vremenu.

Ako se sa  $\bar{c}_i$  i  $\bar{c}'_i$  označe koncentracije i-te komponente u početnom i finalnom ravnotežnom stanju, onda je funkcionalna veza između ove dve ravnotežne vrednosti:

$$\bar{c}_i = \bar{c}'_i + \Delta c_i \quad (0.1)$$

Kao i u hemijskoj kinetici, brzina promene koncentracije je srazmerna aktivnoj koncentraciji. S obzirom na to da je krajnja ravnotežna koncentracija nepromenljiva u

vremenu (tj. ne smatra se kinetički aktivnom) aktivna koncentracija komponente pri prelasku u drugo ravnotežno stanje posle perturbacije biće  $(c_i - \bar{c}_i')$ . Tako uzimajući krajnje ravnotežno stanje kao referentno, osnovne kinetičke jednačine za promenu koncentracije komponente  $i$  u vremenu postaju

$$-\frac{\Delta(c_i - \bar{c}_i')}{\Delta t} = \frac{1}{\tau}(c_i - \bar{c}_i') \quad (0.2)$$

Ili, za male promene

$$-\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\tau}(c_i - \bar{c}_i') \quad (0.3)$$

Gde  $\tau$  predstavlja karakteristično vreme relaksacije.

Integracija jednačine 1.3 je jednostavna i daje:

$$\begin{aligned} -\int \frac{dc_i}{(c_i - \bar{c}_i')} &= \frac{1}{\tau} \int dt \\ -\ln(c_i - \bar{c}_i') &= \frac{t}{\tau} + const \end{aligned} \quad (0.4)$$

U početnom stanju  $t=0$ , sistem se nalazi u prvom ravnotežnom stanju  $\bar{c}_i$  pa integraciona konstanta postaje,  $const = -\ln(\bar{c}_i - \bar{c}_i')$ . Jednačina 1.4 uz uvođenje trenutne razlike koncentracije  $i$ -te komponenta od drugog ravnotežnog stanja

$$\Delta c_i = c_i - \bar{c}_i' \quad (0.5)$$

i razlike ravnotežnih koncentracija

$$\Delta \bar{c}_i = \bar{c}_i - \bar{c}_i' \quad (0.6)$$

postaje:

$$\Delta c_i = \Delta \bar{c}_i e^{-t/\tau} \quad (0.7)$$

Ova jednačina je fundamentalna jednačina za sve relaksacione procese. Iz nje se vidi da amplituda promene  $\Delta c$  zavisi od relaksacionog vremena  $\tau$  po kinetičkoj jednačini za prvi red reakcije.  $\tau$  predstavlja vreme za koje se maksimalna promena koncentracija za date uslove (promena ravnotežnih koncentracija  $\Delta \bar{c}_i$ ), smanji  $e$  puta.

### Parametri koji utiču na $\tau$

U opštem slučaju  $\tau$  zavisi od reakcionog mehanizma koji se prati odnosno od konstanti brzina, konstanti ravnoteža, a može da zavisi i od koncentracija.

$$\tau = \tau(k_i, K_j, c_i, \text{mehanizam}) \quad (0.8)$$

### Parametri koji utiču na amplitude promene ravnotežnih koncentracija $\Delta\bar{c}_i$

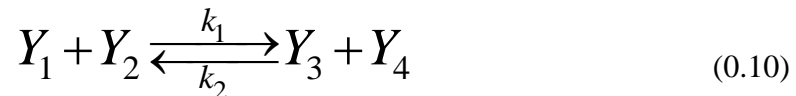
Ovaj parameter jednačine 1.7 povezan sa dva ravnotežna stanja (jedn 1.6) i lakoćom sa kojom se sistem može pomeriti iz ravnoteže. Zbog toga će on zavisi od od istih parametara kojima se opisuju ravnoteže kao i od ispitivanog mehanizma:

$$\Delta\bar{c}_i = \Delta\bar{c}_i(K_j, \Delta H_j, \Delta V_j, \text{mehanizam}) \quad (0.9)$$

Na osnovu prikazanih zavisnosti, analiza relaksacije može da pruži pored kinetičkih i važne termodinamičke veličine.

### Primer analize relaksacije za jednostepenu transformaciju

Kao primer za analizu će poslužiti proces koji se odvija u jednom stupnju:



Brzina procesa izražena preko promene koncentracije komponente 1 bila bi:

$$\frac{dc_1}{dt} = k_2 c_3 c_4 - k_1 c_1 c_2 \quad (0.11)$$

Vremenski zavisne koncentracije posle perturbacije se mogu predstaviti kao:



$$\begin{aligned}
c_1 &= \bar{c}_1' + \Delta c_1 \\
c_2 &= \bar{c}_2' + \Delta c_2 \\
c_3 &= \bar{c}_3' + \Delta c_3 \\
c_4 &= \bar{c}_4' + \Delta c_4
\end{aligned}
\tag{0.12}$$

Na osnovu stehiometrije može se zaključiti da je:

$$\Delta c_1 = \Delta c_2 = -\Delta c_3 = -\Delta c_4 \tag{0.13}$$

Takođe, zamenom koncentracija 1.12 u 1.11 dobija se:

$$\begin{aligned}
\frac{d(\bar{c}_1' + \Delta c_1)}{dt} &= \frac{d(\bar{c}_2' + \Delta c_2)}{dt} = k_2(\bar{c}_3' + \Delta c_3)(\bar{c}_4' + \Delta c_4) \\
&\quad - k_1(\bar{c}_1' + \Delta c_1)(\bar{c}_2' + \Delta c_2)
\end{aligned}
\tag{0.14}$$

Imajući na umu da su ravnotežne koncentracije nepromenljive u vremenu 1.14 postaje:

$$\begin{aligned}
\frac{d\Delta c_1}{dt} = \frac{d\Delta c_2}{dt} &= k_2\bar{c}_3'\bar{c}_4' + k_2\bar{c}_3'\Delta c_4 + k_2\Delta c_3\bar{c}_4' + k_2\Delta c_3\Delta c_4 \\
&\quad - k_1\bar{c}_1'\bar{c}_2' - k_1\bar{c}_1'\Delta c_2 - k_1\Delta c_1\bar{c}_2' - k_1\Delta c_1\Delta c_2
\end{aligned}
\tag{0.15}$$

Zbog malih perturbacija se članovi tipa  $\Delta c_i\Delta c_j$  mogu zanemariti jer je  $\Delta c_i \ll c_i$ .

Takođe, u ravnoteži je:

$$k_2\bar{c}_3^{\bar{}}\bar{c}_4^{\bar{}} - k_1\bar{c}_1^{\bar{}}\bar{c}_2^{\bar{}} = 0 \tag{0.16}$$

Uzimajući u obzir i stehiometriju 1.13, jednačina 1.15 se može napisati po promenljivoj  $\Delta c_1$ :

$$\frac{d\Delta c_1}{dt} = -\Delta c_1[(k_2(\bar{c}_3^{\bar{}} + \bar{c}_4^{\bar{}}) + k_1(\bar{c}_1^{\bar{}} + \bar{c}_2^{\bar{}}))] \tag{0.17}$$

Jednačina 1.17 je diferencijalna jednačina po  $\Delta c_1$  i s obzirom na to da su ravnotežne koncentracije konstante (nezavisne od vremena) integracija je jednostavna. Slično kao i

kod 1.7 uz uvodjenje 1.5 i 1.6 dobija se isti oblik jednačine karakteristične za reakciju prvog reda:

$$\Delta c_i = \Delta \bar{c}_i e^{-t/\tau} \quad (0.18)$$

s tim da je relaksaciono vreme definisano preko:

$$\frac{1}{\tau} = (k_2(\bar{c}_3 + \bar{c}_4) + k_1(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)) \quad (0.19)$$

Kao što je i napomenuto, u ovom primeru relaksaciono vreme zavisi i od konstanti brzina i ravnotežnih koncentracija.

### Primer 2 (Relaksaciono vreme nezavisno od koncentracija)

Posmatrajmo jednostepeni proces dat kao:



Analognim pristupom kao u prethodnom primeru dobija se:

$$\frac{dc_1}{dt} = k_2 c_2 - k_1 c_1 \quad (0.21)$$

pri čemu je

$$c_1 = \bar{c}_1 + \Delta c_1; \quad c_2 = \bar{c}_2 + \Delta c_2; \quad \Delta c_2 = -\Delta c_1 \quad (0.22)$$

Diferencijalna jednačina koja opisuje vremensku promenu perturbacije postaje:

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{d(\bar{c}_1 + \Delta c_1)}{dt} = \frac{d\Delta c_1}{dt} = k_2(\bar{c}_2 + \Delta c_2) - k_1(\bar{c}_1 + \Delta c_1) \quad (0.23)$$

Imajući opet u vidu da je u ravnoteži  $k_2\bar{c}_2 - k_1\bar{c}_1 = 0$ , jednačina 1.23 (uz 1.22) postaje:

$$\frac{d\Delta c_1}{dt} = k_2\Delta c_2 - k_1\Delta c_1 = -k_2\Delta c_1 - k_1\Delta c_1 = -(k_1 + k_2)\Delta c_1 \quad (0.24)$$

Integracija 1.24 opet daje jednačinu karakterističnu za reakciju prvog reda (1.7 odnosno 1.18) ali sa relaksacionim vremenom definisanim izrazom:

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2 \quad (0.25)$$

Za razliku od prethodnog primera 1.19, relaksaciono vreme za ovaj mehanizam ne zavisi od ravnotežnih koncentracija.

### Primer 3 (Prvo ravnotežno stanje kao referentno)

U prethodnim primerima kao referentno stanje za koncentracije je uzeto krajnje ravnotežno stanje,  $\bar{c}_i'$ . Potpuno analogno je moguće uzeti i prvo ravnotežno stanje,  $\bar{c}_i$ . Za mehanizam, uzimajući prvo ravnotežno stanje kao referentno stanje:



$$c_1 = \bar{c}_1 + \Delta c_1; \quad c_2 = \bar{c}_2 + \Delta c_2; \quad c_3 = \bar{c}_3 + \Delta c_3 \quad (0.27)$$

$$-\Delta c_1 = -\Delta c_2 = \Delta c_3 \quad (0.28)$$

Oblik kinetičkih jednačina i rešavanje diferencijalne jednačine po  $\Delta c_1$  je potpuno isti kao i u prethodnim primerima. Vremenska promena perturbacije se i dalje ponaša po jednačini za prvi red reakcije 1.7 ili 1.18:

$$\Delta c_i = \Delta \bar{c}_i e^{-t/\tau} \quad (0.29)$$

pri čemu je sada:

$$\Delta c_i = c_i - \bar{c}_i \quad i \quad \Delta \bar{c}_i = \bar{c}_i' - \bar{c}_i \quad (0.30)$$

u odnosu na 1.5 i 1.6 gde je drugo ravnotežno stanje uzeto kao referentno.

Za ovaj mehanizam, relaksaciono vreme sistema je moguće dobiti iz izraza:

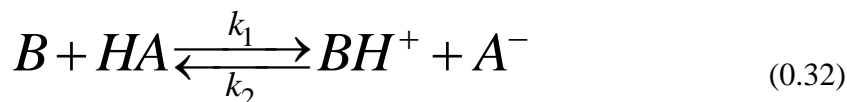
$$\frac{1}{\tau} = k_1(\bar{c}_1 + \bar{c}_2) + k_2 \quad (0.31)$$

I u izrazu za ovaj mehanizam pojavljuju se ravnotežne koncentracije. Iako je formalni oblik 1.29 isti, treba obratiti pažnju da se sad pojavljuju ravnotežne koncentracije prvog ravnotežnog stanja.

### Odredjivanje konstanti brzina iz relaksacionih vremena.

Kao što se vidi iz prethodnih primera, odgovarajućom eksperimentalnom postavkom je moguće odrediti vremena relaksacije. Obično ova vremena zavise od ravnotežnih koncentracija i potrebno je uraditi nekoliko eksperimenata, odnosno relaksacionih vremena za razne ravnotežne sastave ukoliko se žele odrediti i konstante brzina.

Procesi supstitucije i reakcije kiselo-baznih parova mogu se predstaviti preko opšte šeme 1.10. U slučaju kiselo-bazne ravnoteže:



Tada je relaksaciono vreme određeno jednačinom 1.19:

$$\frac{1}{\tau} = k_1(\bar{c}'_1 + \bar{c}'_2) + k_2(\bar{c}'_3 + \bar{c}'_4)$$

U slučaju da se npr. HA i A<sup>-</sup> nalaze u velikom višku, odnosno malo se menjaju u vremenu, (mogu predstavljati i puferski par) jednačina 1.32 se svodi na jednostavniji slučaj 1.20, ( $Y_1 \xrightleftharpoons[k_2[A^-]_0]{k_1[HA]_0} Y_2$ ) pri čemu se konstantne koncentracije „kombinuju” sa konstantama brzina u nove pseudokonstante, a relaksaciono vreme 1.25, ( $1/\tau = k_1 + k_2$ ) postaje:

$$\frac{1}{\tau} = k_1[HA]_0 + k_2[A^-]_0 \quad (0.33)$$

gde su [HA]<sub>0</sub> i [A<sup>-</sup>]<sub>0</sub> stehiometrijske koncentracije komponentata u eksperimentu. Crtanjem 1/τ u funkciji [HA]<sub>0</sub> pri konstantnim vrednostima [A<sup>-</sup>]<sub>0</sub> može se dobiti konstanta brzine k<sub>1</sub> iz nagiba prave linije a k<sub>2</sub> iz odsecka. Sličnim postupkom se može dobiti i k<sub>2</sub> iz nagiba prave linije menjanjem [A<sup>-</sup>]<sub>0</sub> dok bi se k<sub>1</sub> dobila iz odsecka.

Za mehanizme koji se mogu predstaviti šemom 1.26 i relaksacionim vremenom 1.31 konstanta k<sub>1</sub> bi se mogla dobiti iz nagiba zavisnosti 1/τ u funkciji ( $\bar{c}'_1 + \bar{c}'_2$ ) dok bi se k<sub>2</sub> dobila iz odsečka odgovarajuće prave.

U Tabeli 1. su prikazani izrazi za 1/τ za razne vrste jednostepenih mehanizama.

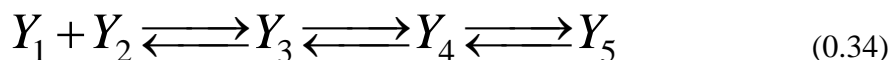
Tabela 1. Relaksaciona vremena za neke tipove procesa

Reakcija	Jednacina za $1/\tau$
(1) $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$	$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2$
(2) $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$	$\frac{1}{\tau} = k_1(\bar{c}'_A + \bar{c}'_B) + k_2$
(3) $A + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$ (C = Katalizator)	$\frac{1}{\tau} = k_1\bar{c}'_C + k_2\bar{c}'_C$
(4) $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$ (B u visku)	$\frac{1}{\tau} = k_1\bar{c}'_B + k_2$
(5) $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$	$\frac{1}{\tau} = 4k_1\bar{c}'_A + k_2$
(6) $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$	$\frac{1}{\tau} = k_1(\bar{c}'_A + \bar{c}'_B) + k_2(\bar{c}'_C + \bar{c}'_D)$

## RELAKSACIONA VREMENA U MEHANIZMIMA SA VIŠE STUPNJEVA

Ukoliko se mehanizam sastoji iz više stupnjeva, perturbovanje ravnoteže dovodi do relaksacije kroz više relaksacionih procesa odnosno kinetika relaksacije će biti okarakterisana sa više relaksacionih vremena. Ova relaksaciona vremena formiraju relaksacioni spektar. Broj relaksacionih vremena zavisi od broja nezavisnih jednačina koje opisuju sistem. Ovo uzrokuje komplikovanije izraze za relaksaciona vremena.

Za konsektivni mehanizam



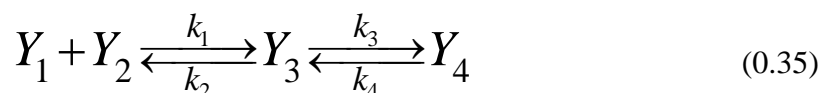
su moguća tri relaksaciona vremena.

Mehanizam koji bi imao dva paralelna procesa od A do B (stehiometrijske jednačine su linearno zavisne) postojalo bi samo jedno relaksaciono vreme:



### Primer:

Iako je procedura za pronalaženje relaksacionog vremena kompleksnija, u višestepenim konsektivnim procesima je moguć jednostavniji tretman ukoliko neki od stupnjeva ulazi u brzu ravnotežu. Tada je relaksacija određena samo sporim stupnjem i može se predstaviti samo jednim relaksacionim vremenom:



Ukoliko prvi stupanj ulazi u brzu ravnotežu:

$$K = \frac{\bar{c}_3}{\bar{c}_1 \bar{c}_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (0.36)$$

$$\partial \log K = 0 = \partial \log \bar{c}_3 - \partial \log \bar{c}_2 - \partial \log \bar{c}_1 \quad (0.37)$$

$$= \frac{d\bar{c}_3}{\bar{c}_3} - \frac{d\bar{c}_2}{\bar{c}_2} - \frac{d\bar{c}_1}{\bar{c}_1} \quad (0.38)$$

Brzina po komponenti 4 je:

$$\frac{dc_4}{dt} = k_3 c_3 - k_4 c_4 \quad (0.39)$$

Znajući da je

$$c_4 = \bar{c}_4' + \Delta c_4 \quad i \quad c_3 = \bar{c}_3' + \Delta c_3 \quad (0.40)$$

jednačinu 1.39 možemo napisati:

$$\frac{d(\bar{c}_4' + \Delta c_4)}{dt} = \frac{d\Delta c_4}{dt} = k_3(\bar{c}_3' + \Delta c_3) - k_4(\bar{c}_4' + \Delta c_4) \quad (0.41)$$

U ravnoteži mora važiti:

$$k_3 \bar{c}_3' = k_4 \bar{c}_4' \quad (0.42)$$

pa 1.41 postaje:

$$\frac{d\Delta c_4}{dt} = k_3 \frac{\Delta c_3}{\Delta c_4} \Delta c_4 - k_4 \Delta c_4 \quad (0.43)$$

Takođe, zbog zakona o održanju mase važi:

$$c_1 + c_3 + c_4 = \text{ukupna početna konc. } c_1 \quad (0.44)$$

odnosno

$$\Delta c_4 = -(\Delta c_1 + \Delta c_3) \quad (0.45)$$

Uz navedene veze 1.44 i 1.45, jednačina 1.43 postaje:

$$\frac{d\Delta c_4}{dt} = -k_3 \frac{\Delta c_3}{(\Delta c_1 + \Delta c_3)} \Delta c_4 - k_4 \Delta c_4 \quad (0.46)$$

Za dalji razvoj formule iskoristiće se jedn.1.38:

$$\frac{\Delta\bar{c}_3}{\bar{c}_3} = \frac{\Delta\bar{c}_2}{\bar{c}_2} + \frac{\Delta\bar{c}_1}{\bar{c}_1} = \Delta\bar{c}_1 \left( \frac{1}{\bar{c}_2} + \frac{1}{\bar{c}_1} \right) \quad (0.47)$$

(iz stehiometrije sledi da je  $\Delta c_1 = \Delta c_2$ )

odnosno

$$\Delta\bar{c}_3 = \Delta\bar{c}_1 \left( \frac{\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{\bar{c}_2 \bar{c}_1} \right) \bar{c}_3 = \Delta\bar{c}_1 K (\bar{c}_1 + \bar{c}_2) \quad (0.48)$$

$$\frac{\Delta\bar{c}_1}{\Delta\bar{c}_3} = \frac{1}{K(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)} \quad (0.49)$$

Sada se u izrazu 1.46 može zameniti

$$\frac{\Delta c_3}{(\Delta c_1 + \Delta c_3)} = \frac{1}{\frac{\Delta c_1}{\Delta c_3} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{K(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)} + 1} = \frac{K(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)}{1 + K(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)} \quad (0.50)$$

i dobiti:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta c_4}{dt} &= -k_3 \frac{K(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)}{1 + K(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)} \Delta c_4 - k_4 \Delta c_4 \\ &= -\Delta c_4 \left[ k_3 \frac{K(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)}{1 + K(\bar{c}_1 + \bar{c}_2)} + k_4 \right] = -\frac{1}{\tau} \Delta c_4 \end{aligned} \quad (0.51)$$

Pošto je izraz u srednjoj zagradi konstanta (može se na osnovu prethodnih primera reći da je on odgovara  $1/\tau$ ), integracija je jednostavna. Dobijeni izraz opet odgovara promeni  $\Delta c_4$  po reakciji prvog reda kao što je i karakteristično za relaksacione procese:

$$\Delta c_4 = \Delta\bar{c}_4 e^{-t/\tau} \quad (0.52)$$

Zbog pretpostavljene brze ravnoteže u prvom stupnju relaksacija se može povezati samo sa komponentom  $Y_4$ . Ovo je, takođe, primer kad relaksaciono vreme zavisi i od konstante ravnoteže. Tretiranje kompleksnijeg slučaja kad se sve ravnoteže uspostavljaju uporedivim brzinama dalo bi relaksaciju kroz dva karakteristična procesa relaksacije.



Integraljeni izrazi bi bili još kompleksniji kao i dobijanje konstanti brzina iz relaksacionog vremena.

Iz navedenih primera se vidi da dobijeni rezultati jako zavise od mehanizma reakcije koji se ispituje. Kako ovaj mehanizam često nije poznat, potrebno je uraditi više serija eksperimenata za različite ravnotežne koncentracije u sistemu. Najverovatniji mehanizam je onaj koji daje najbolje slaganje sa teorijski dobijenim izrazima za relaksaciono vreme, kao što je npr. navedeno u Tabeli 1.