➢ Rate of R_x^n को निम्न प्रकार भी दर्शाया जा सकता है –

	A	→	C
प्रा. सा.	a		0
अ.सा.	(a-x)		x

x – degree of dissociation

$$\upsilon = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt}$$

$$\upsilon = \frac{dc_C}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

➢ यदि reactants व products gaseous state में हो तो सान्द्रता को partial pressure के रूप में व्यक्त करते हैं –

eg. $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

$$\upsilon = -\frac{dp_{H_2}}{dt} = -\frac{dp_I}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dp_{HI}}{dt}$$

Rate of R_x^n को प्रभावित करने वाले कारक –

(1) Reactant की प्रकृति –

Chemical R_x^n दो steps में होती है। 1st step में bond टूटता है व 2nd step में bond बनता है

➢ यदि bond आसानी से टूटेगा तो R_x^n की गति forward direction में अधिक होगी क्योंकि bond टूटकर नये bond बनने के कारण product ज्यादा बनेंगे।

eg. (a) $5\ C_2O_4^{2-} + 2M_nO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2M_n^{2+} + 8H_2O$

(b) $5\ Fe^{2+} + M_nO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

Eq^n (a) Slow जबकि **(b) fast** है। जबकि दोनों में **oxidising agent** समान है। **[$M_nO_4^-$ + H^+]**

कारण – **Eq^n** (a) में $C_2O_4^{2-}$ ions weak acid से प्राप्त होते हैं जिसका (acid का) वियोजन धीमी गति से होता है।

जबकि

Eq^n (b) में Fe^{2+} ions salt से प्राप्त होते हैं जिसका (salt का) वियोजन तीव्र गति से होता है।

(2) Conc^n. of Reactants -

Conc^n more
Rate of r_x^n more
} in general

(3) Temp^r. -

Temp^r more
Rate of R_x^n more
} in general

(4) Catalyst -

Catalyst की presence में Rate of R_x^n बढ़ जाती है।

eg. $2H_2 + O_2 \xrightarrow{Pt} 2H_2O$

(5) Nature of Medium-

Polar solvent होने पर rate of R_x^n more
Non Polar solvent होने पर rate of R_x^n less

Specific Rate of R_x^n

$aA + bB + cC + \ldots\ldots\ldots\ldots \longrightarrow$ Products

Law of mass action के अनुसार –

$$\text{Rate of } R_x^n \propto [A]^a [B]^b [C]^c \ldots\ldots\ldots$$
$$= k\,[A]^a [B]^b [C]^c \ldots\ldots\ldots$$

Where

k ⟶ Rate const. या
Velocity const. या
Velocity coefficient

यदि [A] = [B] = [C] = 1 हो तो

Rate = K या k_r [Specific rate const.]

अतः "R_x^n की वह **rate** जब **reactants** की सान्द्रता इकाई हो" **sp. rate of** r_x^n कहलाती है।

Dimensions –

$$\text{Rate of } R_x^n = \frac{dc}{dt} = \frac{\text{Change in conc}^n}{\text{Change in time}}$$

$$= \text{conc}^n \text{ time}^{-1} \text{ या Mole/lit time}^{-1}$$
$$= \text{Mole lit}^{-1} \text{ time}^{-1}$$

यदि [A] = [B] = [C] = 1 हो तो Sp. rate const. (K) की dimension भी उपर्युक्त होगी किन्तु A, B, C की सान्द्रता भिन्न–भिन्न हो तो –

$$\text{Rate} = K [A]^a [B]^b [C]^c \ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\text{conc}^n \text{ time}^{-1} = K(\text{conc}^n)^a (\text{conc}^n)^b (\text{conc}^n)^c \ldots\ldots\ldots$$

$$K = \frac{(\text{conc}^n)\ \text{time}^{-1}}{(\text{conc}^n)^{(a+b+c.....)}}$$

$$K = \text{conc}^{n\ [1-(a+b+c.....)]}\ \text{time}^{-1}$$

$$\mathbf{K = \left(\frac{mole}{lit}\right)^{[1-(a+b+c.....)]}\ time^{-1}}$$

Master formula – Unit of K

$$K = [\text{conc}^n]^{1-n}\ [\text{time}]^{-1}$$

$$= \left(\frac{\text{mole}}{\text{lit}}\right)^{1-n}\ [\text{time}]^{-1}$$

Where

n ⇨ order of r_x^n

Order of R_x^n (n)

❖ $aA + bB + cC + \ldots\ldots\ldots\ldots \longrightarrow$ Product

Rate of $R_x^n = k\ C_A^a\ C_B^b\ C_C^c \ldots\ldots\ldots$

इसका order of $r_x^n = n = a + b + c + \ldots\ldots\ldots\ldots$

अर्थात्

Reactants की सान्द्रता की घातों का योग **order of r_x^n** कहलाता है।

❖ n का मान R_x^n की stoichiometry से प्रदर्शित नहीं करते, बल्कि Experimental Conc^n से प्रदर्शित करते हैं।

eg. (1)

$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

इस r_x^n का order of r_x^n 2 होना चाहिए क्योंकि –

$$\text{Rate} = k\,[N_2O_5]^2$$

किन्तु order of r_x^n को Expt. के Slow Step से Calculate करने पर –

$$N_2O_5 \xrightarrow{\text{Slow}} N_2O_3 + O_2$$

$$\text{Rate} = k\,[N_2O_5]^1$$

अतः **order of r_x^n = One**

eg. (2)

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

$$\text{Rate} = k\,[H_2]^1\,[I_2]^1$$

अतः **order of r_x^n = Two**

eg. (3)

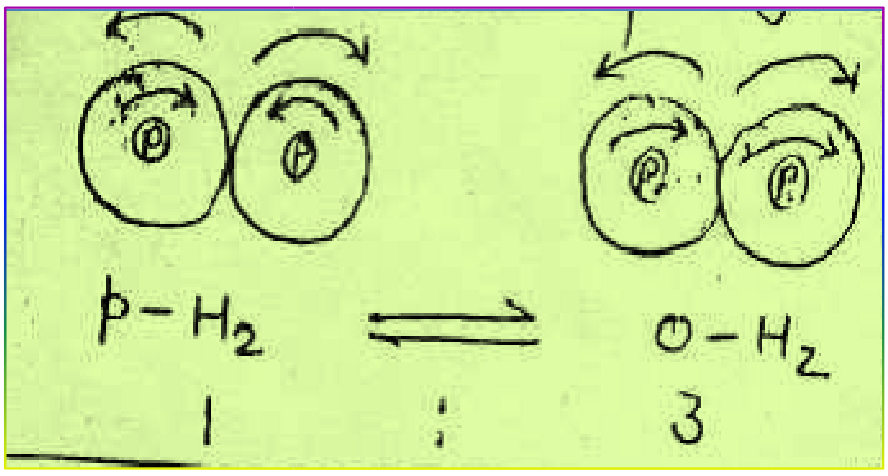
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

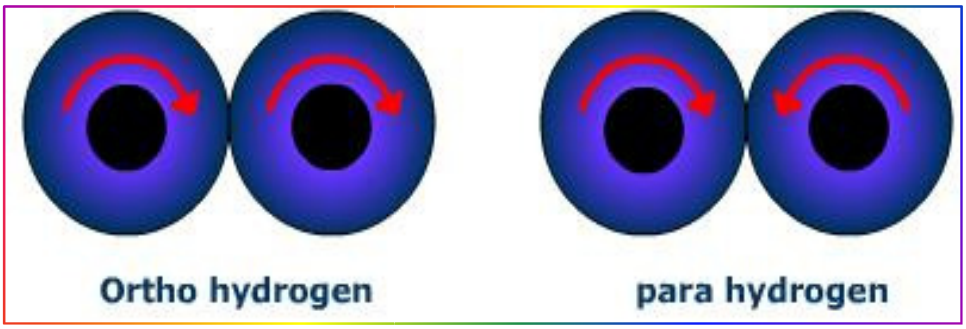
$$\text{Rate} = k\,[NO]^2\,[O_2]^1$$

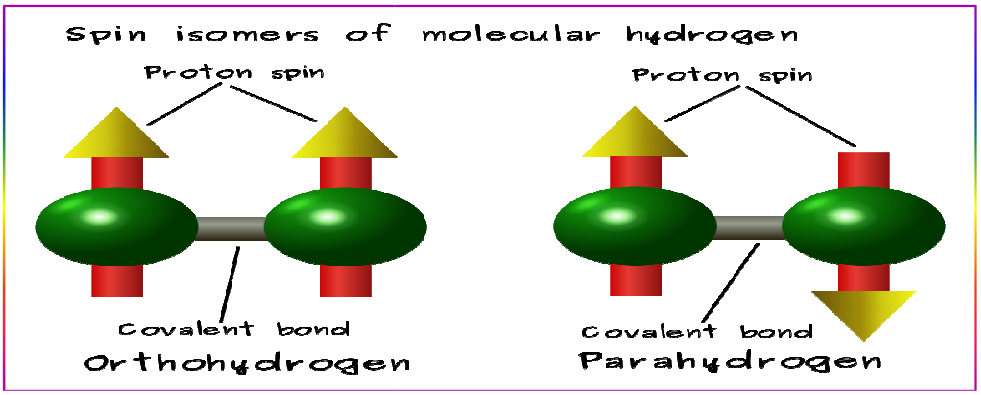
अतः **order of r_x^n = Three**

Note - यह जरूरी नहीं है कि **order of r_x^n** हमेशा पूर्णांक में हो। यह **fraction** (भिन्न) या **Zero** भी हो सकता है।

eg. Para Hydrogen $\xrightarrow[\text{Change}]{\text{Thermal}}$ Ortho Hydrogen







$$\text{Rate} = k\,[C_{H_2}]^{3/2} = k\,[p_{H_2}]^{3/2}$$

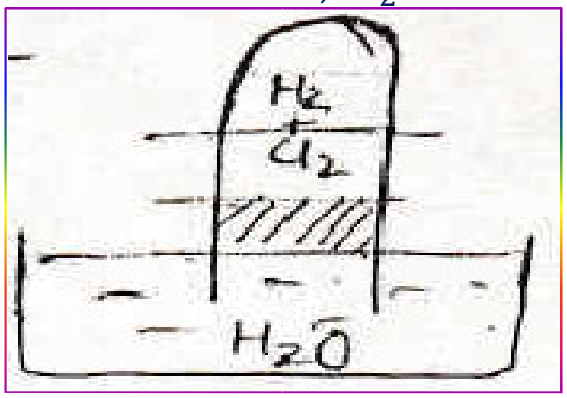
अतः order of $r_x^n = \frac{3}{2}$

eg. Zero Order R_x^n –

वह r_x^n जिसमें n=0 हो

$$\frac{dx}{dt} = k\,[C]^o = k$$

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{Const.P; } H_2O]{h\upsilon} 2HCl$$



Determination of order of R_x^n

(1) Use of Integrated Rate eq^n -

इसे Hit & trial method भी कहते हैं। दिये गये data की सहायता से 1st, 2nd व 3rd order के लिए eq^n से k के मान ज्ञात करते हैं। जिस eq^n से k के Const. मान प्राप्त हों वही r_x^n का order होगा।

Note –

Homogeneous R_X^n – वह R_x^n जिसमें reactants तथा products की अवस्था समान हो।

Heterogeneous R_X^n – वह R_x^n जिसमें reactants तथा products की अवस्था असमान हो।

(2) Fractional Change Method –

यदि r_x^n n^{th} order की हो तो -

$$\boxed{t \propto \frac{1}{a^{n-1}}}$$

यदि reactants की भिन्न-भिन्न Conc.^{n} a_1 व a_2 से , t_1 व t_2 समय में products प्राप्त हों तो –

$$t_1 \propto \frac{1}{a_1^{n-1}} \quad ....(1)$$

$$t_2 \propto \frac{1}{a_2^{n-1}} \quad ....(2)$$

eq^n. $(2)/(1)$ करने पर –

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}}$$