

body

obtížnost

Můžete potřebovatAvogadrova konstanta: $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Planckova konstanta: $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ Ebulioskopická konstanta vody = $0.51 \text{ K kg mol}^{-1}$ Kryoskopická konstanta vody = $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ Povrchové napětí vody = 72 mN/m (při 25°C), 75 mN/m (při 0°C)Laplaceova–Youngova rovnice: $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ van 't Hoffova rovnice pro osmotický tlak: $\Pi = cRT$ Kelvinova rovnice: $\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RT r}$ Goldmanova rovnice: $\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{\text{vpravo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{\text{vlevo}}}{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{\text{vlevo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{\text{vpravo}}}$ Hendersonova–Hasselbalchova rovnice: $\text{pH} = \text{p}K_a - \log_{10} \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}}$ Debyeův–Hückelův limitní zákon (I_c je iontová síla): $\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c}$

Výpočty

1. (10 bodů) Slučovací Gibbsova energie vody je -237 kJ mol^{-1} . Jaká musí být vlnová délka světla, které je schopno rozštěpit molekulu vody? Předpokládejte 100% výtěžek za vzniku plynného vodíku a kyslíku za standardních podmínek*.

Řešení: Energie na 1 molekulu = $E = 237 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / N_A = 3.94 \times 10^{-19} \text{ J}$

Energie = $E = h\nu = hc/\lambda$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{3.94 \times 10^{-19} \text{ J}} = 5.05 \times 10^{-7} \text{ m} = 505 \text{ nm}$$

Vlnová délka světla musí být 505 nm nebo kratší.

Pozn. Takto vyrábět vodík dostatečně efektivně neumíme, existuje však nadějný postup, jak kombinovat sluneční záření a elektrolýzu.

2. (10 bodů) V klasickém osmometru měříme rozdíl hladin roztoku a čisté vody. Předpokládejte, že umíme stanovit rozdíl hladin s přesností 1 mm. S jakou přesností lze pak stanovit látkovou koncentraci rozpuštěné látky? Teplota je 25°C .

Řešení: Z van 't Hoffovy rovnice $\Pi = cRT$, tedy i pro chyby $\Delta\Pi = \Delta cRT$.

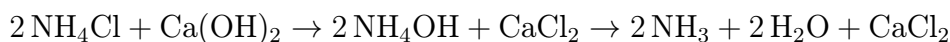
Chyba tlaku způsobená hydrostatickým tlakem $h = 1 \text{ mm}$ sloupce vody je $\Delta p = h\rho g$

Z podmínky $\Delta\Pi = \Delta p$ dostaneme:

$$\Delta c = \frac{\Delta\Pi}{RT} = \frac{h\rho g}{RT} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ m} \times 1000 \text{ kg m}^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.004 \text{ mol m}^{-3} = \underline{4 \mu\text{mol dm}^{-3}}$$

3. (10 bodů) Vypočtete pH roztoku, který vznikne rozpuštěním 0.02 mol salmiaku (NH_4Cl) a 0.004 mol hydroxidu vápenatého v litru roztoku. Konstanta acidity ammonia je $\text{p}K_a = 9.25$.

Řešení: Po přidání hydroxidu k roztoku salmiaku dojde k neutralizaci a uvolní se amoniak resp. NH_4OH :



Bilance (v mol dm^{-3}):

látka	zač.	po neutralizaci
NH_4Cl	0.02	$0.02 - 2 \times 0.004 = 0.012$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.004	0
CaCl_2	0	0.004
NH_3	0	$2 \times 0.004 = 0.008$

Máme tedy pufr složený z $0.012 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ (acid) a $0.008 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3$ (base). CaCl_2 je sůl silné kyseliny a zásady a výsledek (téměř[†]) neovlivňuje. Podle Hendersonovy–Hasselbalchovy rovnice je

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} = 9.25 - \log \frac{0.012}{0.008} = \underline{9.03}$$

*Z jedné molekuly vody samozřejmě nemůže vzniknout molekula O_2 , ale maximálně atomární (energeticky bohatý) kyslík. Předpokládejte nicméně ideální průběh fotochemického rozkladu zapsaného souhrnně jako $2 \text{H}_2\text{O} + 2h\nu \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$.

[†]Odchylky od aproximace nekonečného zředění prostřednictvím změny iontové síly zanedbáme.

Otázky

4. (5 bodů) Teplota je mírou

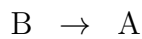
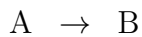
1

- a celkové (kinetické a potenciální) energie molekul
- b vibrační a rotační energie molekul
- c potenciální energie molekul
- Ⓓ kinetické energie molekul

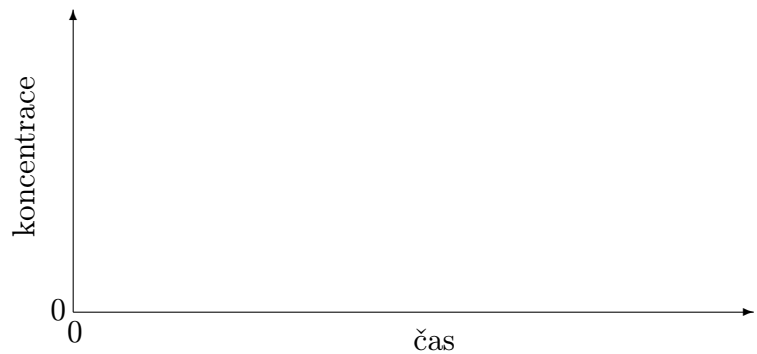
Vysvětlení: Vzpomeňte si na odvození stavové rovnice ideálního plyne z nárazů molekul na stěnu. Vyšlo (pro monoatomární plyn) $pV = \frac{2}{3}E_{\text{kin}}$; to se má rovnat nRT . I ostatní formy energie jsou ovlivněny teplotou, vztah mezi nimi a teplotou však není přímočarý (např. celková energie je integrálem tepelné kapacity, která však typicky není konstanta).

5. (5 bodů) Nakreslete schematicky závislost koncentrací látek A a B na čase u vratných reakcí typu

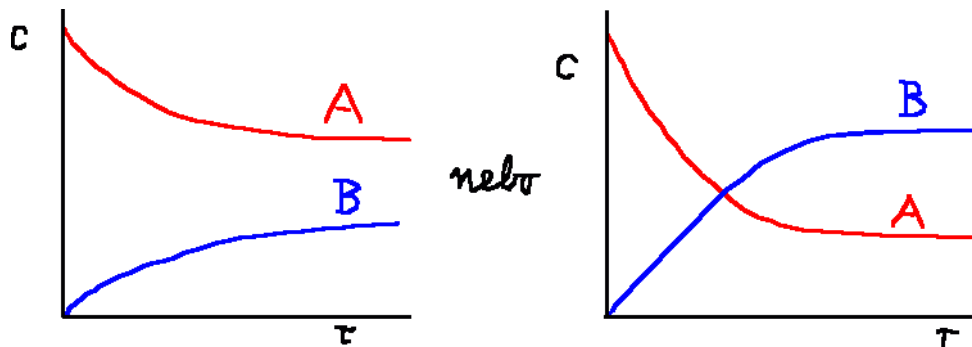
3



je-li na začátku v reakční směsi pouze látka A.



Řešení:



6. (5 bodů) Vysvětlete pojem „koncentrační polarizace elektrody“.

2

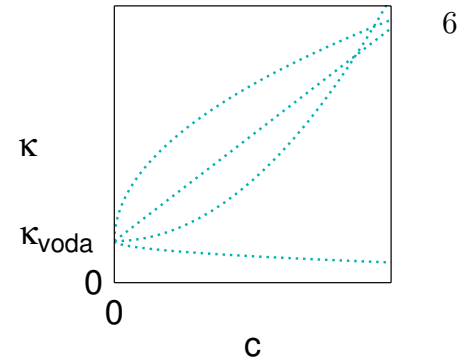
Řešení: Je to rozdíl mezi rovnovážným a skutečným napětím elektrody způsobený rozdílnou koncentrací látek v roztoku a u elektrody. Tato rozdílná koncentrace je způsobena nedostatečnou rychlostí difuze reaktantů či produktů.

7. (5 bodů) Uveďte definiční vztah pro pohyblivost iontu (včetně popisu všech veličin) a jednotku, ve které se měří (v soustavě SI).

4

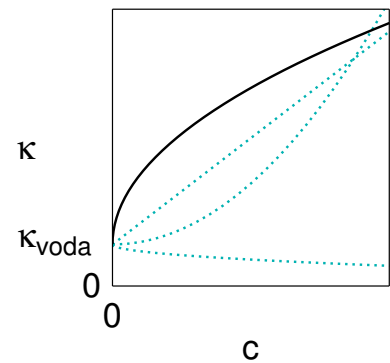
Řešení: $u = v/\mathcal{E}$, kde v je rychlost iontu v elektrickém poli o intenzitě \mathcal{E} . Jednotka = $\text{m s}^{-1}/\text{V m}^{-1} = \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$.

8. (5 bodů) ? Obtáhněte křivku, která nejlépe vyjadřuje závislost měrné vodivosti κ roztoku slabé kyseliny na koncentraci c .



Řešení:

Platí $\kappa = \kappa_{\text{voda}} + \lambda^{\infty} c_{\text{kationty nebo anionty}} = \kappa_{\text{voda}} + \lambda^{\infty} c \alpha$. λ^{∞} je (téměř) konstanta, avšak stupeň disociace α klesá s rostoucí koncentrací, přibližně jako $\alpha = \sqrt{K/c}$, tedy $\kappa \approx \kappa_{\text{voda}} + \text{const} \sqrt{c}$. Obtažená křivka je skutečný průběh pro $\gamma = 1$.



9. (5 bodů) Napište reakci, která probíhá na elektrodě $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}/\text{SO}_4^{2-}$, je-li v galvanickém článku zapojena jako katoda (3 b.).

Dále uveďte, na koncentraci jakých iontů je elektroda citlivá:

- a) SO_4^{2-}
- b) Ag^+
- c) SO_4^{2-} a Ag^+
- d) H^+

Řešení: $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Ag_2SO_4 a $\text{Ag}(\text{s})$ jsou ve svém standardním stavu a mají jednotkovou aktivitu, zbývá anion SO_4^{2-} , na který je tedy elektroda citlivá.

10. (5 bodů) Při odvození Debyeova–Hückelova limitního zákona, $\gamma_i = \exp(-Az_i^2\sqrt{I})$, byly použity následující předpoklady:

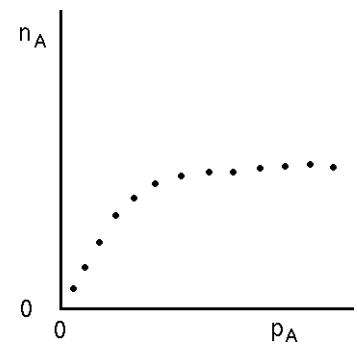
- a) Ionty jsou solvatovány molekulami rozpouštědla, které jsou pevně vázány a tvoří solvatační slupku.
- b) Ionty jsou nabitě hmotné body.
- c) Ionty v okolí daného iontu se nahrazují průměrnou sféricky symetrickou nábojovou hustotou (iontová atmosféra).
- d) Rozpouštědlo se nahrazuje kontinuem s permitivitou danou permitivitou čistého rozpouštědla.
- e) Koncentrace iontů je dostatečně vysoká (aby okolní ionty tvořily dostatečně tlustou iontovou atmosféru stínící centrální ion).

Vysvětlení: Debyeova–Hückelova teorie pracuje se spojitými pojmy jako je průměrný náboj iontů okolo vybraného iontu, rozpouštědlo je též nahrazeno spojitým prostředím. Náboje jsou

bodové; mírného zpřesnění teorie se dosáhne uvažováním kulatých iontů – vyjde pak $\gamma_i = \exp[-Az_i^2\sqrt{I}/(1 + \text{const}\sqrt{I})]$

11. (5 bodů) Závislost adsorbovaného množství n_A látky A na parciálním tlaku p_A za konstantní teploty je dána grafem podle obrázku. Co platí?

- a Pro popis je vhodná Freundlichova adsorpční izoterma.
- b Adsorbent obsahuje póry různé velikosti.
- c Pro popis je vhodná Gibbsova adsorpční izoterma.
- Ⓓ Pro popis je vhodná Langmuirova adsorpční izoterma.
- Ⓔ K adsorpci dochází jen v jedné vrstvě.



4

Vysvětlení: Langmuirova izoterma, $n_A = n_{\text{max}}bp_A/(1 + bp_A)$. Předpokládá se adsorpce v monomolekulární vrstvě na nezávislých interakčních centrech. Jsou-li všechna centra obsazena, dosahuje adsorbované množství limitně maximální hodnoty ve shodě s grafem.

Freundlichova izoterma je empirická a při zvyšování tlaku nedochází k nasycení, obvykle je vhodná pro materiály s různými póry.

Gibbsova izoterma je o něčem jiném – popisuje závislost povrchového přebytku při adsorpci na rozhraní dvou kapalných fází na povrchovém napětí (jeho závislosti na koncentraci).

12. (5 bodů) Pro kapalinový (difuzní) potenciál roztoku jednoduché soli na membráně s velkými póry (diafragmě) platí:

$$E_D = \left(\frac{D_{\ominus}}{|z_{\ominus}|} - \frac{D_{\oplus}}{z_{\oplus}} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

kde c jsou koncentrace soli na obou stranách membrány a D jsou difuzní koeficienty iontů. Co platí?

- a Anionty se adsorbují na záporné straně membrány, kationty na kladné.
- b Kationty se adsorbují na záporné straně membrány, anionty na kladné.
- Ⓒ Koncentrace soli napříč membránou se lineárně mění od c^{vlevo} do c^{vpravo} .
- d Vzorec je odvozen za předpokladu, že membrána je velmi tenká (ve srovnání s Debyeovou stínící délkou).
- e Intenzita elektrického pole v membráně je konstantní.

Vysvětlení: Kapalinový potenciál vzniká na diafragmě oddělující roztoky, aby se nemíchaly. Diafragma je tlustá, takže lze roztok v ní považovat za elektroneutrální (jako v objemové fázi), jakýkoliv náboj se (podle Poissonovy rovnice) rychle rozptýlí a elektrické pole je slabé, obecně však ne konstantní. Z Fickova zákona pak vyplývá, že naopak gradient koncentrace je konstantní. K adsorpci iontů na tomto typu membrány nedochází. Ve velmi tenké (např. buněčné) membráně je naopak konstantní intenzita elektrického pole, potenciál je pak dán Goldmanovou rovnicí (pro univalentní ionty).

13. (5 bodů) Ve fázovém rozhraní je za termodynamické rovnováhy bez přítomnosti vnějších polí obecně nenulový gradient

- Ⓐ koncentrace
- b Gibbsovy energie
- Ⓒ hustoty
- d teploty

3

Vysvětlení: Za termodynamické rovnováhy je teplota všude stejná. Hustota a koncentrace se mohou lišit (představte si vodu a olej). Gibbsova energie je extenzivní veličina a gradient nemá smysl, nulové je však gradienty chemických potenciálů všech látek.

14. (5 bodů) **?** Která látka způsobí po rozpuštění ve vodě největší snížení povrchového napětí? 4
- a NaCl
 - b glukosa
 - Ⓒ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$
 - d $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$

Vysvětlení: Sůl organické kyseliny je (vzhledem k přítomnosti Na^+) skoro všechna ve formě aniontu, záporně nabitě karboxylové skupiny $-\text{COO}^-$ jsou velmi hydrofilní, ale dlouhé alifatické konce se snaží dostat ven z vody – ostatně, je to mýdlo. Hexanol je slabším surfaktantem, glukosa ovlivňuje povrchové napětí ještě méně (molekula je celá hydrofilní). Sůl způsobuje nepatrné zvýšení povrchového napětí.

15. (5 bodů) Známe-li kontaktní úhel smáčení kapaliny na tuhé látce a povrchové napětí kapaliny, můžeme z toho vypočítat: 5
- a povrchovou energii tuhé látky i mezifázovou energii tuhá látka–kapalina
 - b pouze mezifázovou energii tuhá látka–kapalina
 - c pouze aritmetický průměr povrchové energie tuhé látky a mezifázové energie tuhá látka–kapalina
 - Ⓓ pouze rozdíl povrchové energie tuhé látky a mezifázové energie tuhá látka–kapalina

Vysvětlení: Vyplývá to z Youngovy rovnice $\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{ls}} + \gamma_{\text{lg}} \cos \theta$ pro rovnováhu sil při styku kapky se vzduchem a podložkou.

16. (5 bodů) Závislost osmotického tlaku roztoku neznámého polymeru na hmotnostní koncentraci za teploty 300 K byla vystižena vzorcem 6

$$\Pi/\text{Pa} = 148 c_w / (\text{g dm}^{-3})$$

Vypočtěte střední molární hmotnost polymeru.

Řešení:

$$\Pi = k c_w = k c M, \quad k = \frac{\Pi}{c_w} = 148 \frac{\text{Pa}}{\text{kg m}^{-3}} = 148 \text{ J kg}^{-1}$$
$$M = \frac{\Pi}{k c} = \frac{c R T}{k c} = \frac{R T}{k} = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{148 \text{ J kg}^{-1}} \doteq \underline{16.9 \text{ kg mol}^{-1}}$$

Pozn.: Pokud převádíme jednotky konzistentně na m, kg, s, J, mol, nemusíme s jednotkami počítat a výsledek musí vyjít v kg mol^{-1} .

17. (5 bodů) Bylo zjištěno, že emulze má elektrickou vodivost zhruba stejnou jako roztok NaCl o koncentraci $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$. Z toho lze usoudit, že 3
- Ⓐ je to emulze typu O/V
 - b je to emulze typu V/O
 - c disperzní podíl tvoří perkolovaný systém
 - d emulze nemůže být stabilizovaná elektrickou dvojrůstvou

Vysvětlení: O/V značí „olej ve vodě“. Perkolovaný systém tvoří disperzní prostředí, tj. voda, která má jistou elektrickou vodivost. Budou-li přítomny iontové povrchově aktivní látky, kapičky oleje se nabíjí a stabilizují disperzi.

(Celkem 100 bodů, obtížnost = 460.)

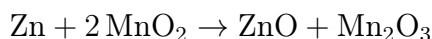
Bonusové otázky

*18. (+5 bodů) Alkalický článek lze vyjádřit schématem

9

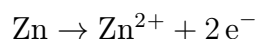


Probíhá v něm celková reakce

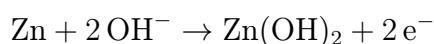


Napište zvlášť reakci na anodě a reakci na katodě:[‡]

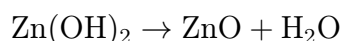
Řešení: Na anodě se oxiduje zinek,



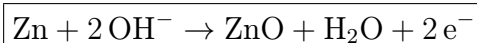
Toto však není (úplné) řešení, protože Zn^{2+} okamžitě reaguje s přítomným OH^- ,



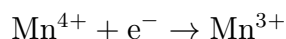
Podle podmínek může hydroxid zinečnatý dále ztratit vodu,



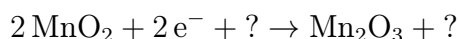
Dohromady je reakce na anodě:



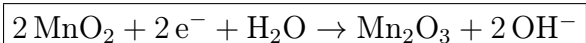
Obdobně redukci Mn^{IV} na Mn^{III} lze napsat iontově



Volné ionty se však v článku prakticky nevyskytují, místo Mn^{4+} reaguje burel MnO_2 a místo Mn^{3+} to je Mn_2O_3 (případně MnOOH). Do rovnice

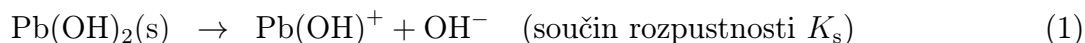


tedy doprava musíme přidat 2OH^- , abychom měli stejný náboj vlevo i vpravo. Doleva pak musíme přidat vodu, aby souhlasil počet kyslíků a vodíků. Souhrnná reakce na katodě:



*19. (+5 bodů) Hydroxid olovnatý je málo rozpustný ve vodě. Rozpouští se ve dvou stupních,

8



Napište podmínky rovnováhy v libovolné formě vhodné k numerickému řešení. Zjednodušení: aktivitní koeficienty jsou jednotkové, koncentraci H^+ lze zanedbat. Rovnice neřešte.

Řešení:

Metoda 1:

Označíme ξ_1 a ξ_2 rozsahy první a druhé reakce.

[‡]Část oxidů bude ve skutečnosti hydratovaná, Zn(OH)_2 a MnOOH , což nemusíte uvažovat. V systému se však prakticky nevyskytují volné ionty kovů.

látka	zač.	v rovnováze	pozn.
Pb(OH) ⁺	0	ξ ₁ - ξ ₂	příbyde ξ ₁ z reakce (1), ubyde ξ ₂ z reakce (2)
OH ⁻	0	ξ ₁ + ξ ₂	příbyde oběma reakcemi
Pb ²⁺	0	ξ ₂	příbyde druhou reakcí

Podmínky rovnováhy ($c^{\text{st}} = 1$):

$$K_s = [\text{Pb(OH)}^+][\text{OH}^-], \quad \frac{[\text{OH}^-][\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb(OH)}^+]} = K_2$$

Po dosazení a úpravě:

$$(\xi_1 - \xi_2)(\xi_1 + \xi_2) = K_s, \quad (\xi_1 + \xi_2)\xi_2 = (\xi_1 - \xi_2)K_2$$

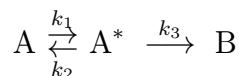
Metoda 2:

$$\begin{array}{ll} \text{rovnováha (1)} & [\text{OH}^-][\text{Pb(OH)}^+] = K_s \\ \text{rovnováha (2)} & \frac{[\text{OH}^-][\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb(OH)}^+]} = K_2 \\ \text{nábojová bilance} & 2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb(OH)}^+] = [\text{OH}^-] \end{array}$$

(tři rovnice pro tři neznámé)

***20.** (+5 bodů) Látka A reaguje na látku B mechanismem

6



kde $k_3 \ll k_1$ a $k_3 \ll k_2$. Odvoďte kinetickou rovnici pro koncentraci látky B. V rovnici se nesmí vyskytovat koncentrace nestálého meziprojektu c_{A^*} .

Řešení: Předrovnováha: $\frac{c_{\text{A}^*}}{c_{\text{A}}} = \frac{k_1}{k_2}$

Kinetická rovnice pro c_{B} : $\frac{dc_{\text{B}}}{d\tau} = k_3 c_{\text{A}^*}$

Po dosazení za c_{A^*} : $\frac{dc_{\text{B}}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{A}}}{d\tau} = \frac{k_3 k_1}{k_2} c_{\text{A}}$

***21.** (+5 bodů) **?** Roztok kyseliny chlorovodíkové měl pH=2. Po rozpuštění 0.1 mol NaCl v litru takového roztoku bude pH

10

- a 1.91
- (b)** 2.08
- c 2.00
- d 1.00

Řešení:

Vzroste iontová síla \Rightarrow klesne $\gamma_{\text{H}^+} \Rightarrow$ klesne $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} \Rightarrow$ stoupne pH = $-\log a_{\text{H}^+}$.

(Bonusy 20 bodů, obtížnost = 165.)

Několik dalších cvičných otázek:

22. (5 bodů) Jaká je povrchová energie hladiny rybníka Rožmberk? Povrchové napětí vody znečištěné organickými látkami je 60 mN m^{-1} . Plocha rybníka je 490 ha.

Řešení: $E = \gamma A = 60 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1} \cdot 490 \times 10^4 \text{ m}^2 = \underline{294 \text{ kJ}}$

23. (5 bodů) Vypočtěte iontovou sílu roztoku, který vznikne rozpuštěním 0.001 mol H_2SO_4 v kilogramu vody. Předpokládejte úplnou disociaci do druhého stupně.

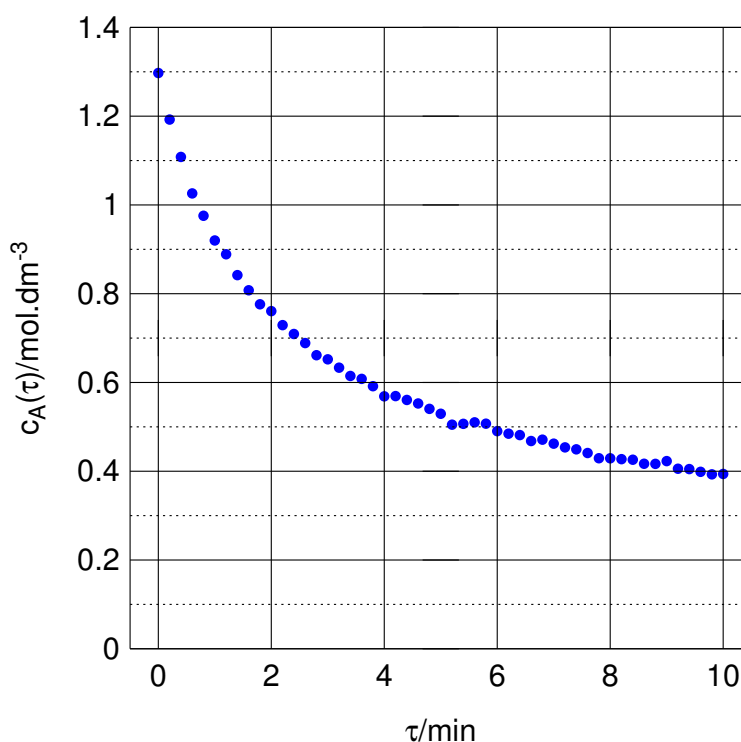
Řešení: V molalitách:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i = \frac{1}{2} (1^2 \cdot m_{\text{H}^+} + 2^2 \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}) = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0.002 + 2^2 \cdot 0.001) = \underline{0.003 \text{ mol kg}^{-1}}$$

nebo v koncentracích (číselně molalita \approx molarita):

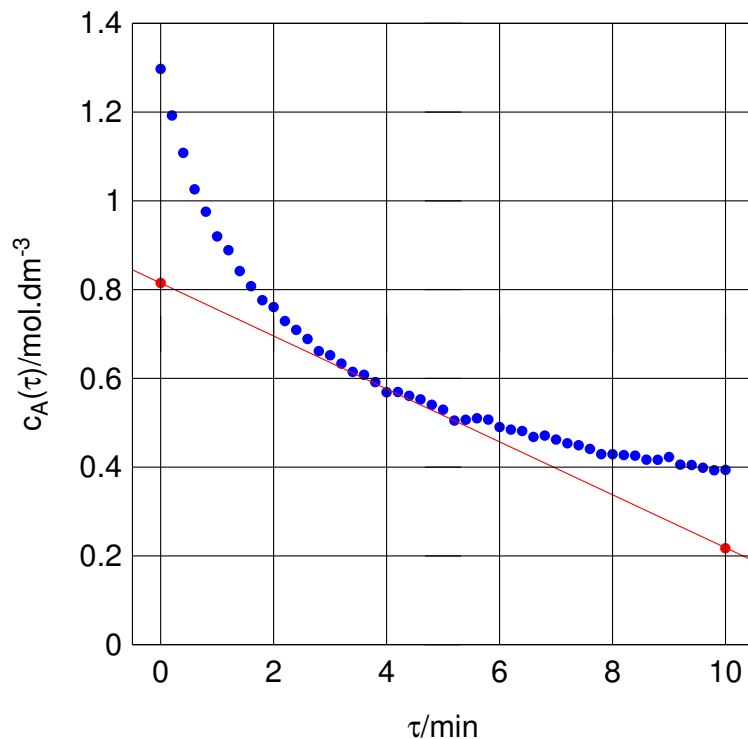
$$I_c = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i = \frac{1}{2} (1^2 \cdot c_{\text{H}^+} + 2^2 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}) = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0.002 + 2^2 \cdot 0.001) = \underline{0.003 \text{ mol dm}^{-3}}$$

24. (5 bodů) Stanovte okamžitou reakční rychlost v čase $\tau = 4 \text{ min}$ pro naměřenou závislost koncentrace na čase podle obrázku. Nezapomeňte na jednotky!



Řešení: Reakční rychlost je záporná derivace koncentrace podle času. Stanovíme ji graficky tak, že si v daném bodě namalujeme tečnu. Směrnice tečny je derivace.

3
2
7



Potřebujeme dva body, např. pro $\tau = 0$ min a $\tau = 10$:

$$c_A^{\text{tena}}(0 \text{ min}) = 0.82 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_A^{\text{tena}}(10 \text{ min}) = 0.22 \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$\text{Z toho směrnice} = \frac{dc}{d\tau} = \frac{0.22 - 0.82}{10} \frac{\text{mol dm}^{-3}}{\text{min}} = -0.06 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Reakční rychlost je tedy $0.06 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

25. (5 bodů) pH pufru se po přidání $0.012 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl snížilo z 4.40 na 4.37. Jaká je jeho pufrační kapacita?

3

Řešení:

$$\beta = \frac{dc_{\text{zsada}}}{d(\text{pH})} \approx \frac{-0.012}{4.37 - 4.40} \frac{\text{mol dm}^{-3}}{\text{pH}} = 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ pH}^{-1}$$