

Cinetica Chimica

Studio della velocità delle reazioni chimiche e dei fattori che la influenzano

Esempio.



Termodinamica: $\Delta G^\circ < 0$

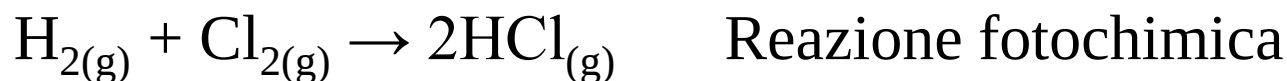
La reazione è spontanea

Cinetica: *velocità* ≈ 0

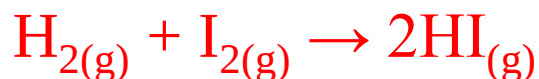
La reazione avviene in un tempo infinito

Le reazioni di salificazione (acido + base) o di precipitazione di sali poco solubili sono molto veloci (istantanei), altre reazioni come la formazione della ruggine nel ferro richiedono tempi lunghi (giorni, mesi, anni).

Di grande importanza è il *meccanismo di reazione*: sequenza di stati elementari attraverso cui passa il sistema durante l'intero processo



Invece per la reazione:



è completamente diverso.

Le reazioni vengono generalmente classificati in:

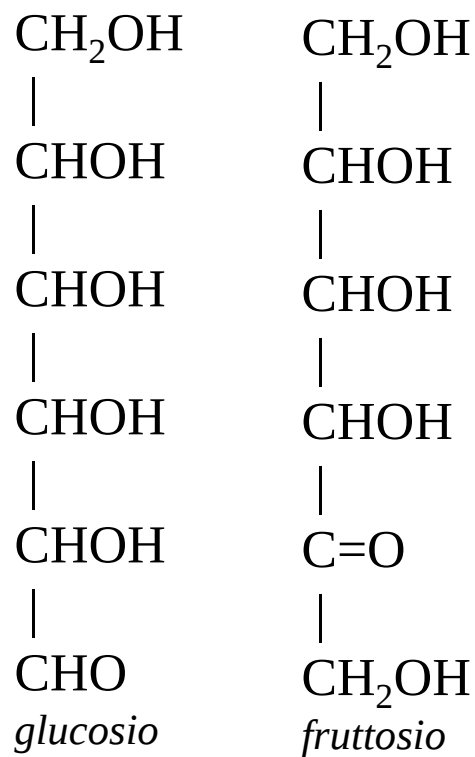
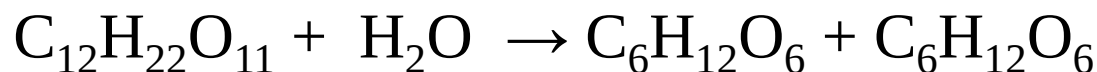
Omogenee (reagenti e prodotti costituiscono un'unica fase)

Eterogenee (reagenti e prodotti costituiscono più fasi)

La velocità di una reazione viene definita come l'aumento (la diminuzione) della *concentrazione molare* di uno dei prodotti (reagenti) nell'unità di tempo.

reazione di idrolisi

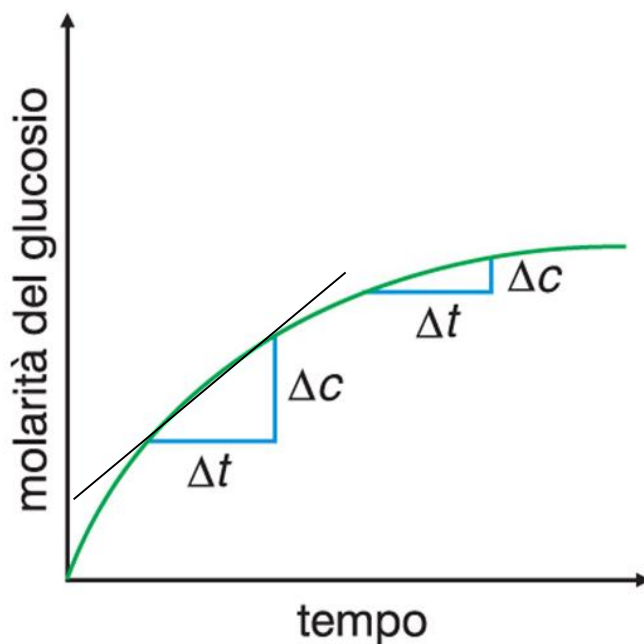
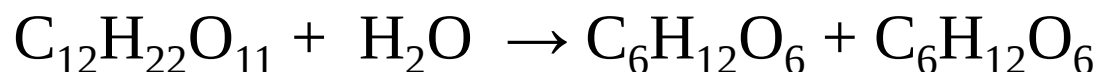
saccarosio + acqua $\rightarrow$ glucosio + fruttosio



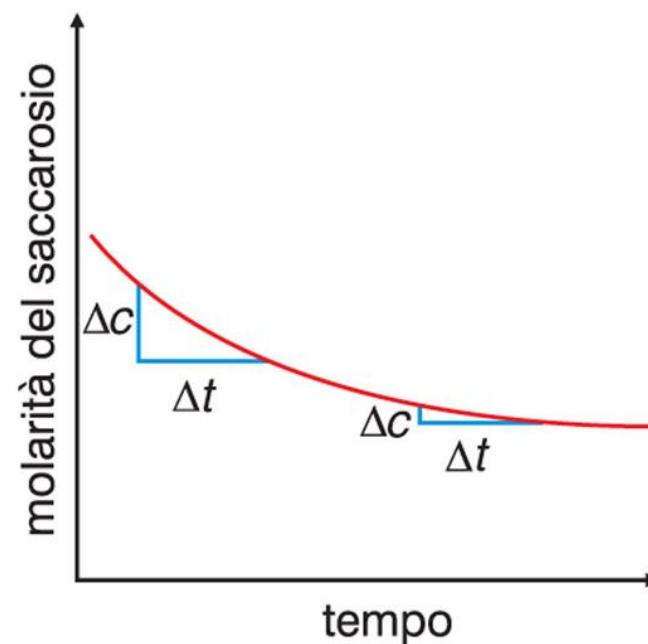
La **velocità** di una reazione viene definita come l'aumento (la diminuzione) della *concentrazione molare* di uno dei prodotti (reagenti) nell'unità di tempo.

reazione di idrolisi

saccarosio + acqua $\rightarrow$ glucosio + fruttosio



(a)



(b)

$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|$$

Questa con una variazione finita (Δt) del tempo mi dà un valore medio della velocità

Per ottenere un valore per ogni istante bisogna considerare una variazione infinitesima del tempo (dt)

$$v = \frac{dc}{dt}$$

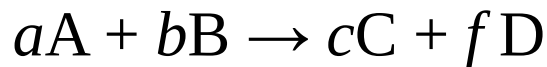
dc = aumento concentrazione prodotti in dt

$$v = -\frac{dc}{dt}$$

dc = diminuzione concentrazione reagenti in dt

v rappresenta la pendenza della retta tangente alla curva.

Per una reazione generica



Si preferisce definire la velocità come:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{f} \cdot \frac{dc_D}{dt}$$



$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \cdot \frac{d[O_2]}{dt}$$

Le unità di misura della velocità di reazione sono quindi $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La velocità di reazione dipende da diversi fattori:

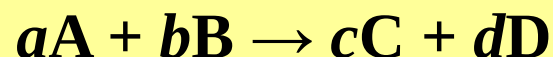
- a) la concentrazione dei reagenti;
- b) l'azione di radiazioni;
- c) la temperatura;
- d) la presenza di catalizzatori.

Influenza della concentrazione dei reagenti

La relazione $v(c_A, c_B, \dots)$, a $T = \text{cost.}$, viene determinata solo sperimentalmente.

Viene chiamata equazione cinetica o equazione di velocità o legge cinetica.

Per la reazione generica



normalmente si trova che la velocità ($\text{mol litri}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a $T = \text{cost.}$ ha una espressione del tipo:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad \left[k = \text{costante di velocità, o anche velocità specifica} \right]$$

gli esponenti α e β sono determinati sperimentalmente **e non corrispondono** ai coefficienti stechiometrici a e b .

α e β determinano l'**ordine della reazione**

La reazione è di *ordine*:

- α in A
- β in B
- $(\alpha + \beta)$ complessiva

Reazioni	Equazioni cinetiche	Ordine complessivo di reazione
$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	$v = k$	0
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$	1
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$	1
$\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{HCl}]$	2
$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$	2
$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$	2
$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$	3
$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$	3

La maggior parte delle reazioni è di ordine 1 e 2,
rare di ordine superiore.

L'ordine può essere anche *non intero* o anche *zero*

Reazioni del *primo ordine*

$$\text{In questo caso } v = k \cdot c \longrightarrow v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \longrightarrow \frac{dc}{c} = -k \cdot dt$$

$$\int \frac{dc}{c} = -k \int dt \longrightarrow \ln c - \ln c_0 = -k \cdot t \longrightarrow c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

c_0 è la concentrazione *iniziale* al tempo $t = 0$.

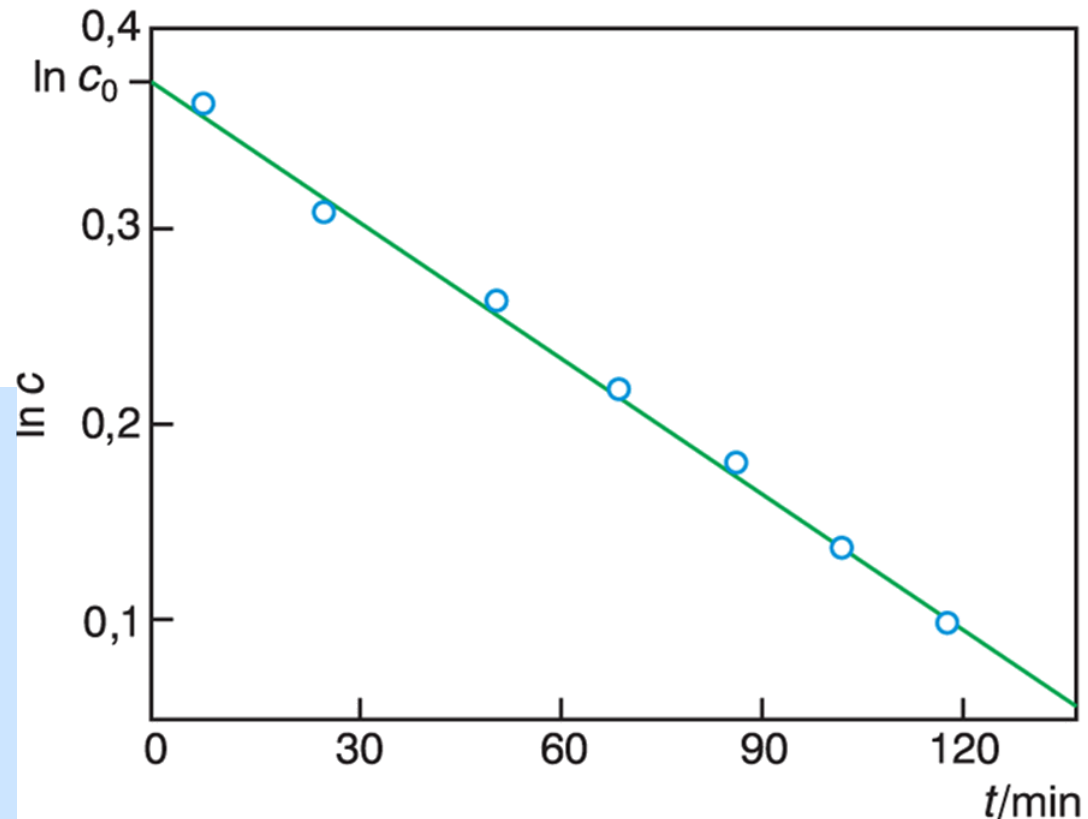
Equazione di una retta

$$y = a + b \cdot x;$$

$a = \ln c_0$ (ordinata all'origine)

$b = -k$ (pendenza)

per una reazione del 1° ordine
l'unità di misura della *costante di velocità* k è l'inverso di un tempo (t^{-1}) e non dipende dall'unità di misura della concentrazione.



Esempio

La reazione di decomposizione dell' H_2O_2 segue una cinetica del 1° ordine, infatti si misura:

$t = 0 \text{ s}$, $c = 2,54 \text{ mol/litro}$

$t = 15 \text{ s}$, $c = 0,983 \text{ mol/litro}$

$t = 30 \text{ s}$, $c = 0,381 \text{ mol/litro}$

$$\ln c - \ln c_0 = -k \cdot dt$$

$$k = \frac{(\ln c_0 - \ln c)}{t}$$

per $t = 15 \text{ s}$

$$k = \frac{\ln(2,54) - \ln(0,983)}{15} = \frac{0,932 + 0,017}{15} = 0,0633 \text{ s}^{-1}$$

per $t = 30 \text{ s}$

$$k = \frac{\ln(2,54) - \ln(0,381)}{30} = \frac{0,932 + 0,965}{30} = 0,0632 \text{ s}^{-1}$$



Tempo di dimezzamento ($\tau_{0,5}$) o periodo di semitrasformazione

È il tempo necessario perché la concentrazione iniziale c_0 si riduca a metà $\frac{1}{2}c_0$

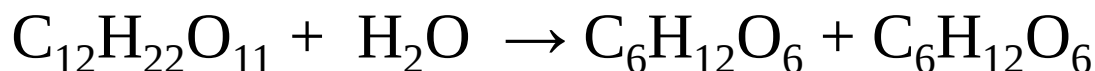
$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{c} \longrightarrow \tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{\frac{1}{2}c_0} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0,693}{k}$$

Si trova che $\tau_{0,5}$ è indipendente dalla c_0

Altri esempi di reazione del 1° ordine

Idrolisi del saccarosio

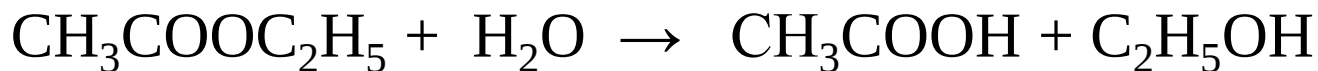
saccarosio + acqua $\rightarrow$ glucosio + fruttosio



si trova sperimentalmente $v = k \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$

Idrolisi degli esteri

acetato di etile + acqua $\rightarrow$ acido acetico + etanolo



si trova $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$

In realtà sono reazioni del 2° ordine ma la $[\text{H}_2\text{O}]$ è costante

Reazioni del *secondo ordine*

In questo caso ($v = k \cdot c_A \cdot c_B$) oppure se $A=B$ ($v = k \cdot c_A^2$) $\longrightarrow$

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \longrightarrow \frac{dc}{c^2} = -k \cdot dt \longrightarrow \int \frac{dc}{c^2} = -k \int dt$$

$$\longrightarrow \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \longrightarrow \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t$$

c_0 è la concentrazione iniziale al tempo $t = 0$.

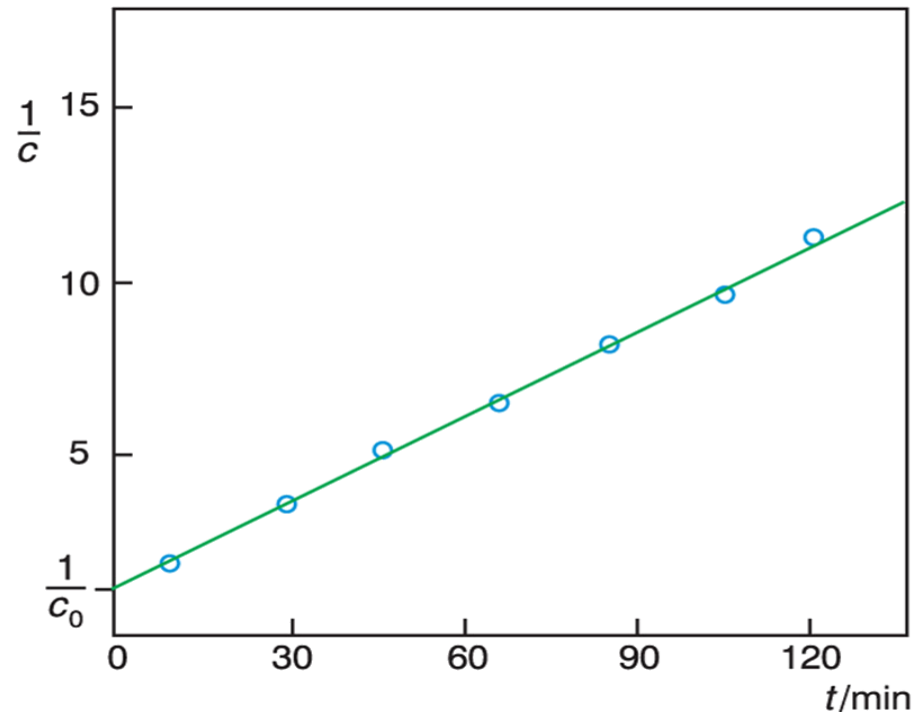
Equazione di una retta

$$y = a + b \cdot x;$$

$a = 1/c_0$ (ordinata all'origine)

$b = k$ (pendenza)

per una reazione del 2° ordine
l'unità di misura della *costante di velocità* k è ($t^1 \cdot c^{-1}$) e dipende
dall'unità di misura del tempo
e della concentrazione.



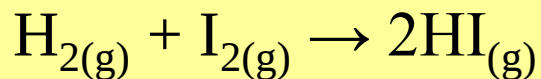
Il tempo di dimezzamento ($\tau_{0,5}$) per una reazione del 2° ordine è:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{(c_0 - c)}{c_0 \cdot c} \longrightarrow \tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \frac{(c_0 - \frac{1}{2}c_0)}{\frac{1}{2}c_0^2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\frac{1}{2}c_0}{\frac{1}{2}c_0^2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Si trova che $\tau_{0,5}$ dipende da k e dalla c_0

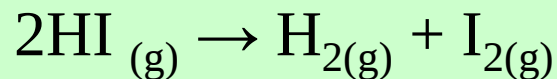
Esempi di reazione del 2° ordine

si trova *sperimentalmente*



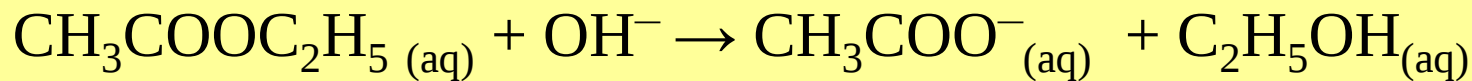
$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

b) La reazione inversa (decomposizione)



$$v = k \cdot [\text{HI}]^2$$

c) reazione idrolisi esteri in ambiente alcalino



acetato di etile

ione acetato

etanolo

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{OH}^-]$$

Meccanismo di reazione

È la descrizione **a livello molecolare** del modo in cui i reagenti si combinano tra di loro per dare i prodotti.

Il meccanismo viene proposto sulla base delle equazioni cinetiche e non è univoco.

si possono ipotizzare più meccanismi per la stessa reazione.

Una reazione può avvenire attraverso uno o più stadi (*processi elementari*)

Sono poche le reazioni che avvengono in un unico *processo elementare* cioè collidono e formano i prodotti

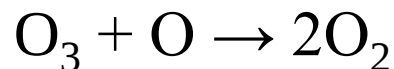
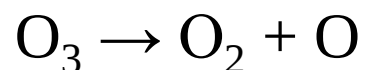
esempio



Di solito una reazione avviene in più *processi elementari*.

ad esempio $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ (in fase gassosa)

il meccanismo proposto prevede due stadi:



Ogni processo elementare ha una sua velocità, espressa da un'equazione cinetica.

Se uno degli stadi è molto più lento degli altri, la velocità della reazione complessiva sarà uguale alla velocità di questo stadio,

La *molecolarità*, rappresenta il *numero di particelle* (atomi, molecole, ioni) che reagiscono in ogni singolo stadio.

-corrisponde all'ordine di un processo elementare-

la *molecolarità* dello stadio più lento determina l'ordine della reazione

Processi elementari

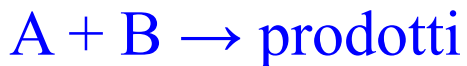
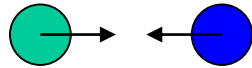
1) Monomolecolare



$$v = k_1 [A]$$

il processo coinvolge una sola particella e segue una cinetica del 1° ordine

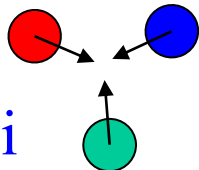
2) Bimolecolare



$$v = k_2 [A] \cdot [B]$$

il processo coinvolge due particelle e segue una cinetica del 2° ordine

3) Trimolecolare

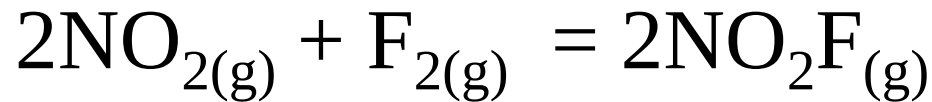


$$v = k_3 [A] \cdot [B] \cdot [C]$$

il processo coinvolge tre particelle e segue una cinetica del 3° ordine

L'urto di tre particelle è poco probabile.

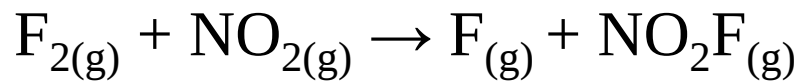
In genere la maggior parte degli stadi trimolecolari comporta che 2 particelle si combinano mentre la terza rimuove l'eccesso di energia.



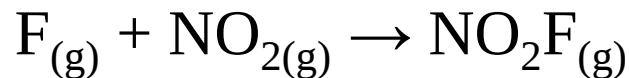
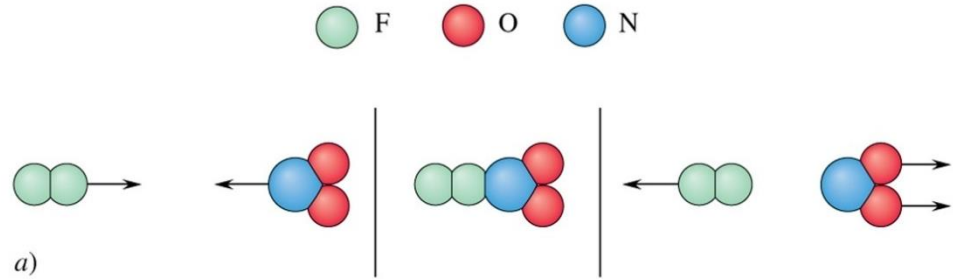
Si è dimostrato che la reazione avviene in due stadii la cui velocità (del 3° ordine)

$$v = k [\text{NO}_2]^2 [\text{F}_2]$$

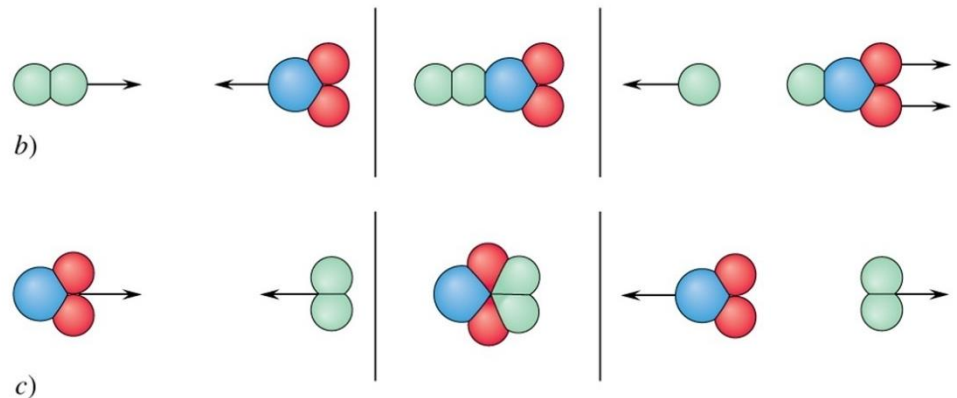
Il meccanismo a due stadi più probabile prevede



Stadio lento

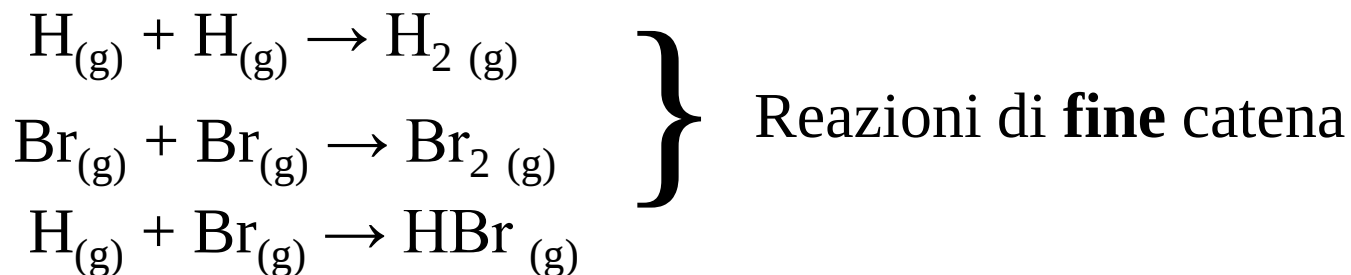
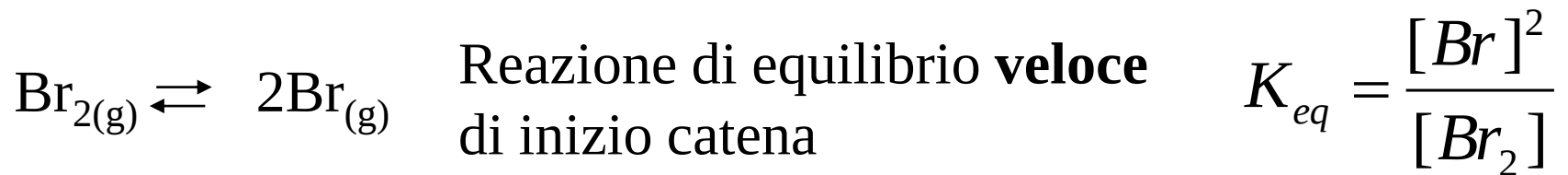


Stadio veloce

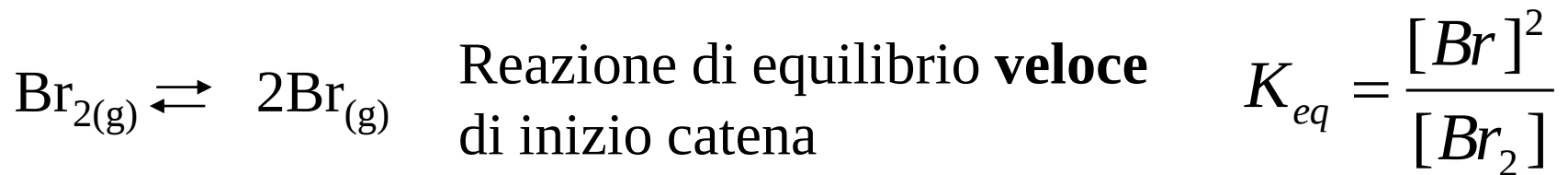


L'atomo F che si produce viene chiamato *intermedio di reazione*.

La reazione di formazione dagli elementi dell'acido bromidrico (HBr) segue un meccanismo simile a quello dell'acido cloridrico (HCl)



La reazione di formazione dagli elementi dell'acido bromidrico (HBr) segue un meccanismo simile a quello dell'acido cloridrico (HCl)



$$[\text{Br}] = \left(K_{eq} \cdot [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$v = k' \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$$

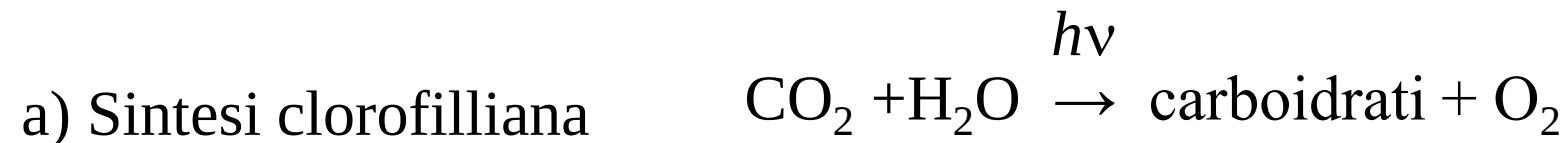
con $k' = k \cdot K_{eq}^{\frac{1}{2}}$

In accordo con la legge cinetica sperimentale, che è di *ordine* frazionario $\frac{3}{2}$

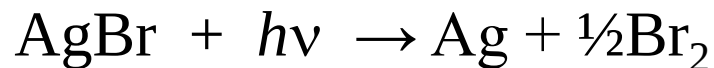
Influenza delle radiazioni

Molte reazioni avvengono per effetto delle radiazioni elettromagnetiche.

reazioni fotochimiche

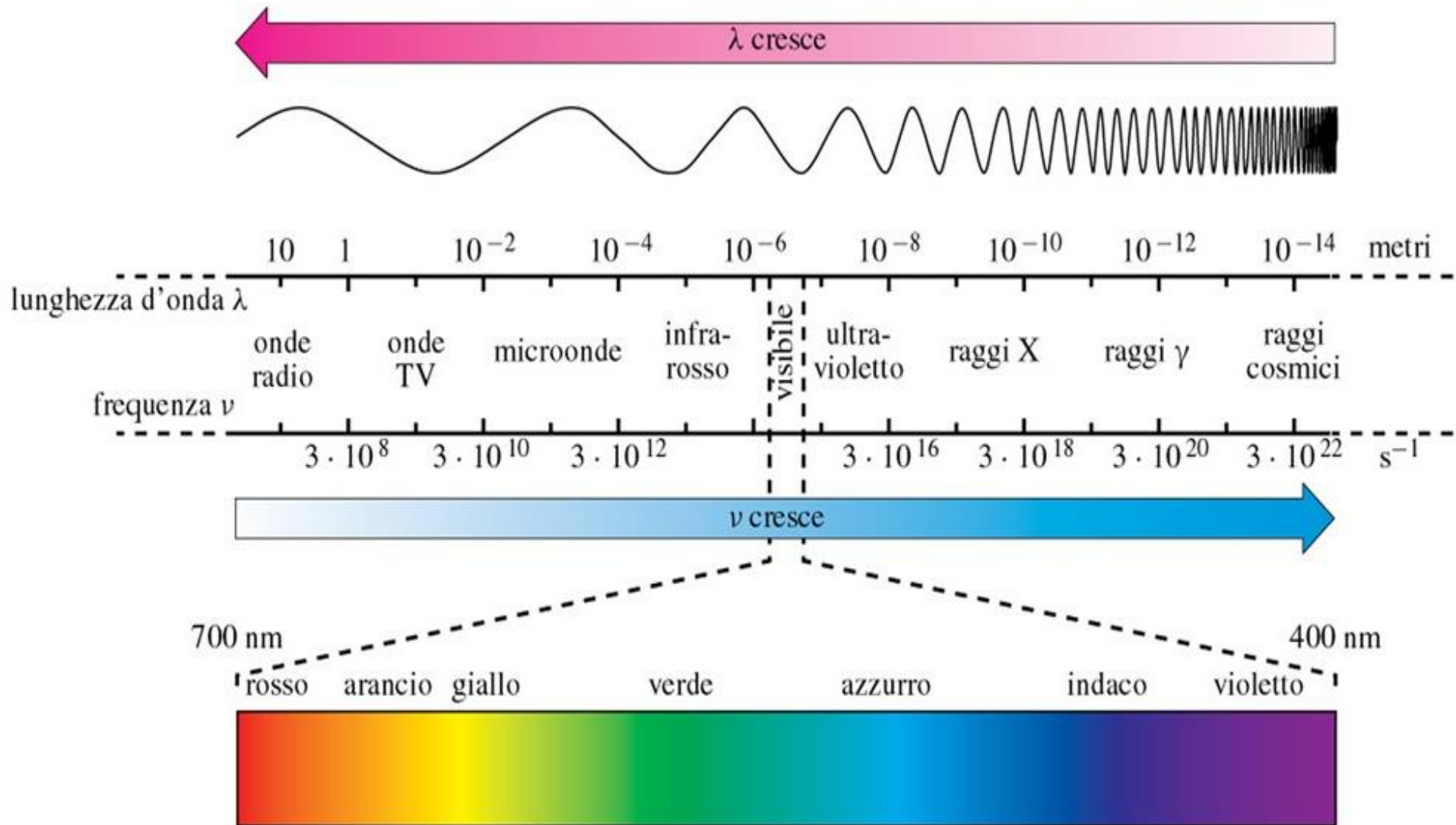


b) Decomposizione degli alogenuri di argento (*base processi fotografici*)



c) Sintesi dell'acido cloridrico dagli elementi

Un fotone di luce blu $\lambda = 4 \cdot 10^{-7}$ m



Un fotone di luce blu $\lambda = 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$

L'energia associata ad un fotone è $h\nu$.

$$\nu(s^{-1}) = \frac{c(m \cdot s^{-1})}{\lambda(m)}$$

h = costante di Planck = $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ (J s)}$

c = velocità della luce nel vuoto = $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Per ottenere il valore in kJ/mol bisogna moltiplicare per $N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$

$$\begin{aligned} E(\text{per mole}) &= \\ h \cdot \nu \cdot N_a &= \frac{h \cdot c \cdot N_a}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} (\text{J} \boxed{\text{s}}) \cdot 3 \cdot 10^8 (\boxed{\text{m}} \boxed{\text{s}^{-1}}) \cdot 6.022 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1})}{4 \cdot 10^{-7} (\boxed{\text{m}})} \\ &= 29,93 \cdot 10^4 (\text{J mol}^{-1}) = 299 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Energia di Dissociazione dei legami, valori medi di alcuni legami singoli in *kJ/mol*

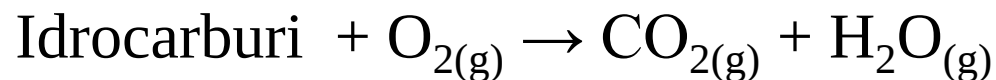
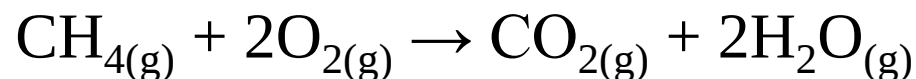
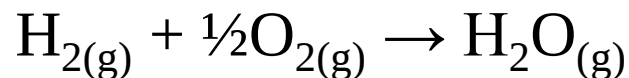
	H	C	N	O	P	Cl
H	436	414	389	464	318	431
C		347	293	351	264	330
N			159	201	209	201
O				138	351	205
P					213	331
Cl						243

Legami doppi e tripli

$C=C$	611	$C=O$	803
$C\equiv C$	837	$C\equiv O$	1075
$N=N$	418	$C=N$	615
$N\equiv N$	946	$C\equiv N$	891

Influenza della temperatura

Normalmente la velocità di una reazione chimica aumenta con la temperatura



Mettendo questi reagenti a contatto con una fiamma (scaldare) la velocità di reazione subisce un forte aumento.

Ciò è dovuto ad un **aumentato** numero di *urti efficaci*.

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \quad \left[k = \text{costante di velocità, o anche velocità specifica} \right]$$

Quasi tutte le reazioni chimiche richiedono il superamento di una barriera energetica per avvenire, quindi k dipende da T

Sperimentalmente si trova che la *costante di velocità* k aumenta esponenzialmente con la temperatura.

Legge esponenziale dedotta su basi empiriche da Arrhenius (1887).

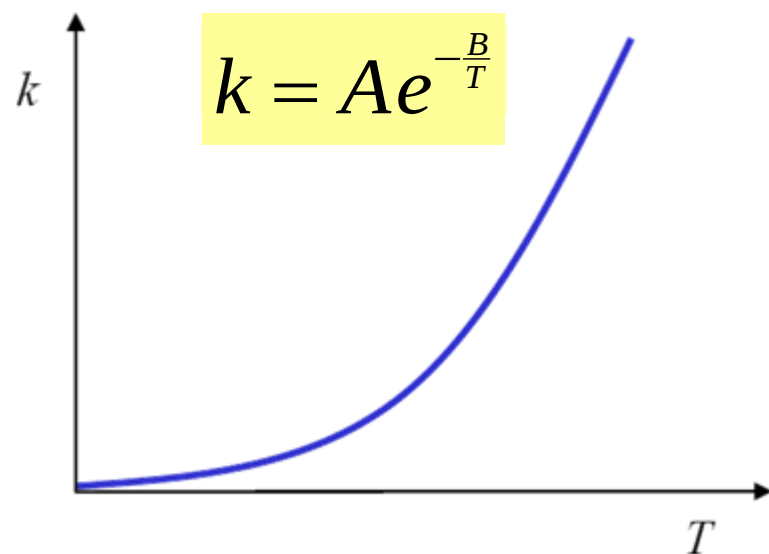
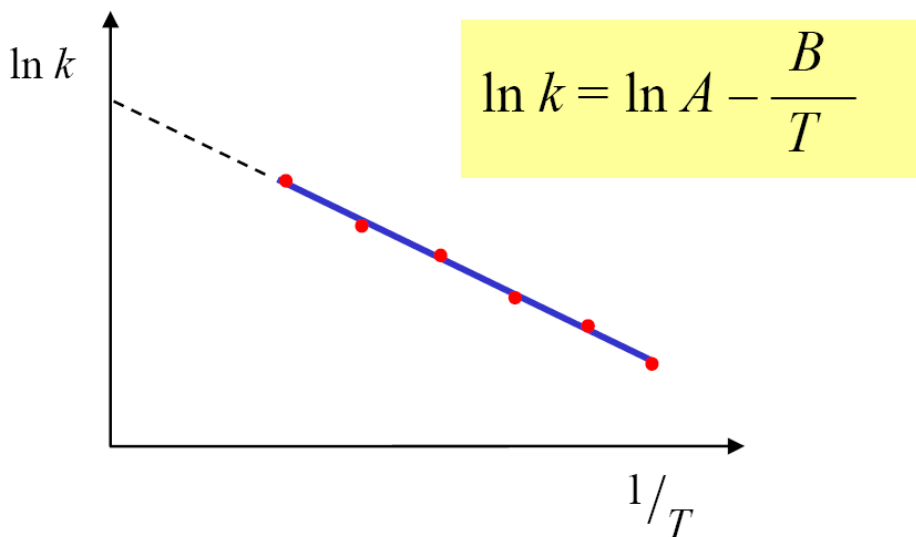


Diagramma $\ln k \rightarrow 1/T$
 Ordinata all'origine: $\ln A$
 Pendenza: $-B = -E_a/R$

Equazione di Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

R = costante dei gas

T = temperatura assoluta (K)

E_a = **energia di attivazione:**

energia di collisione minima che una coppia di molecole deve avere perché avvenga la reazione

A = **fattore di frequenza:**

fattore che rappresenta la frequenza degli urti *efficaci* (dipende dalla frequenza complessiva degli urti e dall'orientazione delle molecole negli urti stessi).

E_a e A sono caratteristici di ogni reazione chimica.

In genere E_a ha valori compresi fra 50 e 400 kJ mol⁻¹

Teoria degli urti

Le molecole per reagire devono urtarsi.

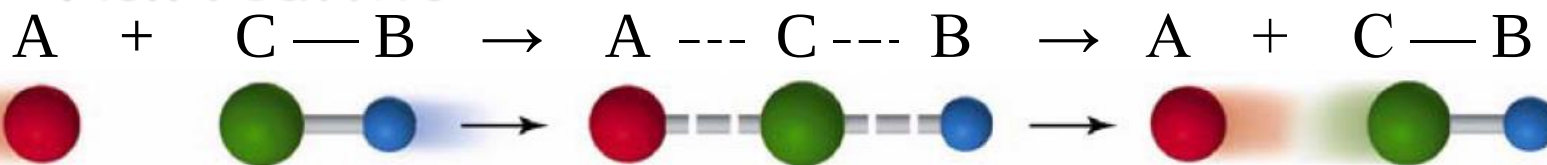
Ai fini della reazione, sono efficaci solo quegli urti che rispettano i seguenti requisiti:

a) le molecole hanno un'adeguata orientazione (**sterico**)

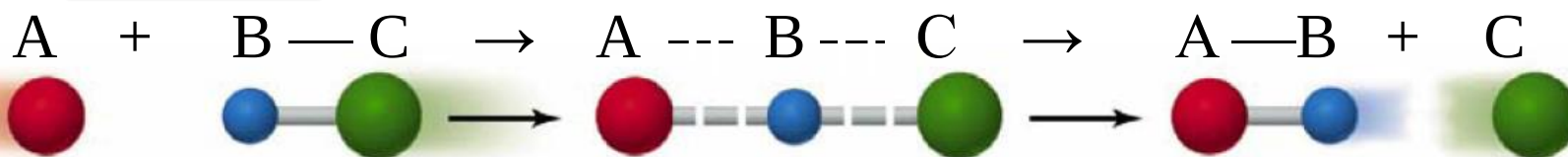
b) l'energia cinetica delle particelle che si urtano sia maggiore o uguale all'energia di attivazione E_a . (**energetico**)

a) Fattore sterico ($A + BC \rightarrow AB + C$)

Non reattivo

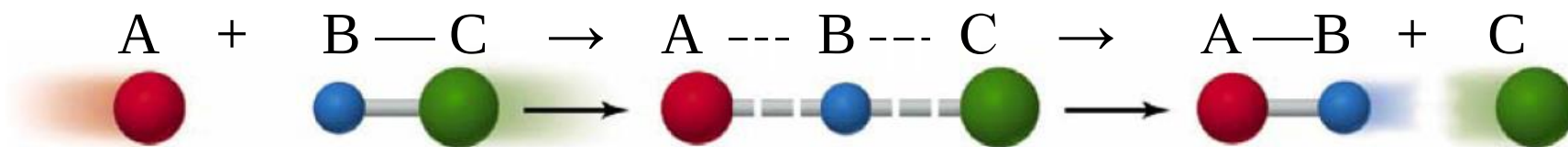
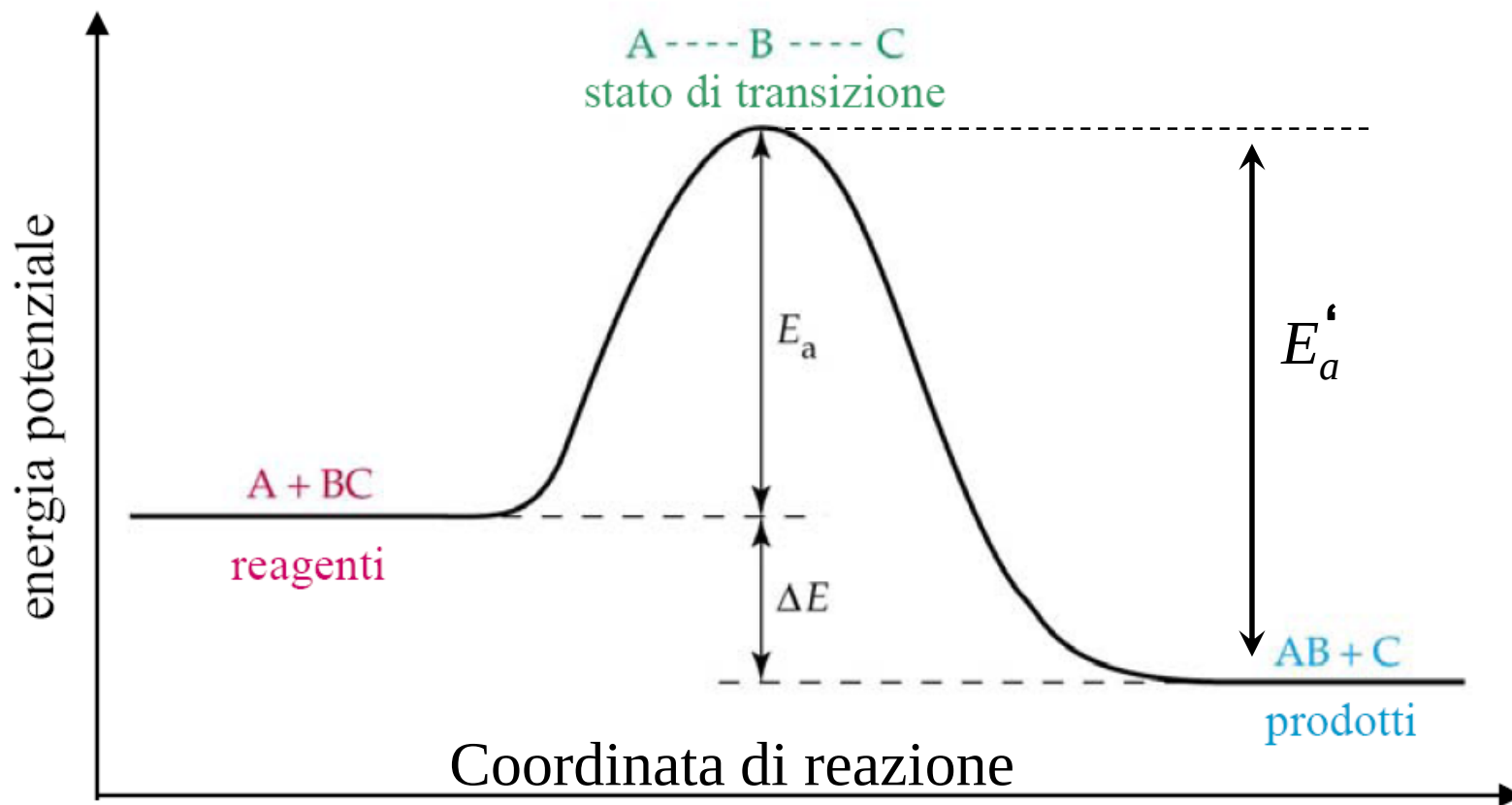


Reattivo



b) Fattore energetico (E_a)

Complesso attivato

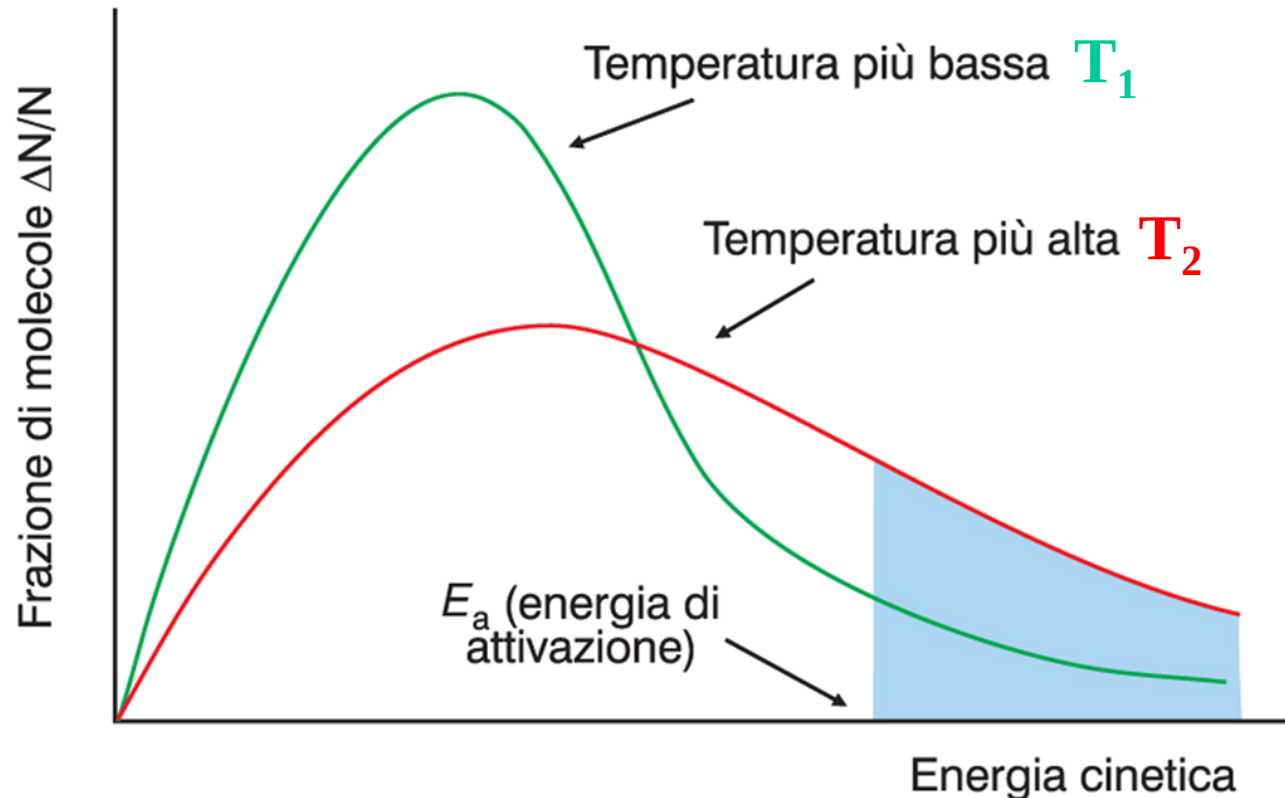


L'energia cinetica delle particelle è distribuita secondo la legge di Maxwell-Boltzmann.

La frazione di molecole con $E_{\text{cin}} \geq E_a$ ad una certa temperatura T_1 corrisponde all'area sottesa dalla curva T_1 da E_a a $+\infty$.

Per $T_2 > T_1$ la distribuzione si allarga verso energie maggiori e l'area sottesa dalla curva da E_a a $+\infty$ è maggiore.

La frazione di molecole la cui *energia cinetica*, alla temperatura T , supera il valore di E_a è uguale a $\exp(-E_a/RT)$



Per determinare il fattore A dell'equazione di Arrhenius, consideriamo che in un sistema, vi sono un certo numero molecole che si urtano nell'unità di tempo (Z , *frequenza degli urti*) di questi solo P (*fattore sterico o probabilità*) sono nelle condizioni d'urto favorevoli, quindi

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = Z \cdot P \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

costante legata
alla frequenza
delle collisioni

frazione di urti con
l'orientazione giusta

frazione di urti con
energia sufficiente per
la reazione

Si determini l'energia di attivazione E_a di una reazione la cui velocità raddoppia per un aumento di 10 °C ($T_1 = 25$ °C, $T_2 = 35$ °C).

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Le concentrazioni, α e β non cambiano con la temperatura.

Equazione di Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = R \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} = 8,314 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right)^{-1} \cdot \ln 2 = 52,95 \text{ kJ/mol}$$

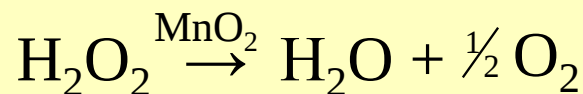
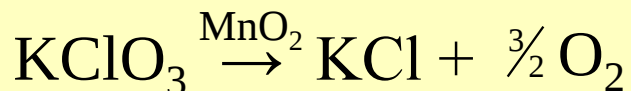
Per aumentare la velocità di una reazione chimica si può
aumentare la temperatura, oppure **diminuire l'energia di attivazione**

Catalisi delle reazioni chimiche

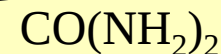
Catalizzatore: sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica, pur non partecipando alla reazione stessa (non viene consumato)

Inibitore: sostanza che diminuisce la velocità di reazione (catalizzatore *negativo*)

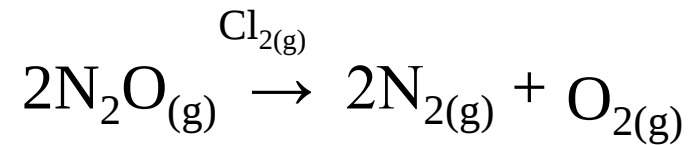
Es. tracce di MnO_2 accelerano le reazioni



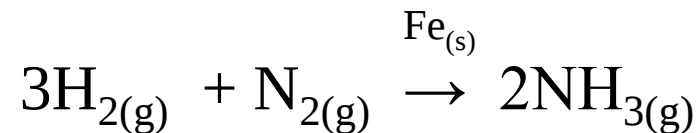
Tracce di **urea**
la rallentano



Catalisi omogenea: il catalizzatore fa parte della stessa fase che contiene i reagenti



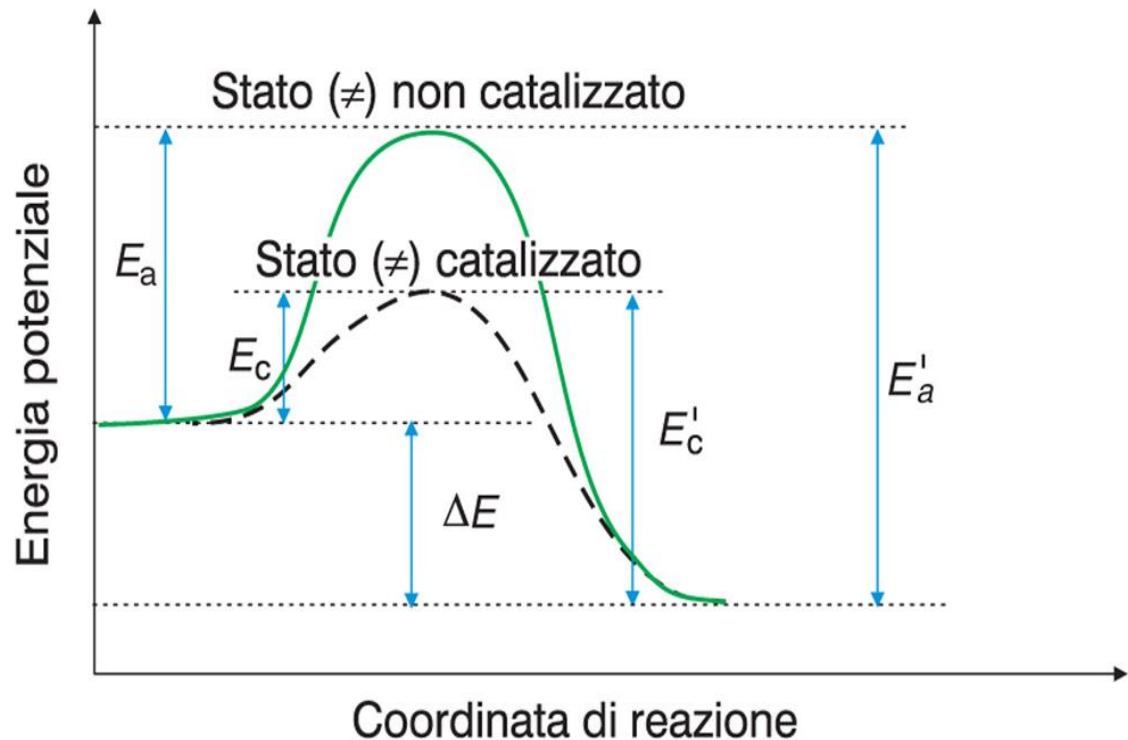
Catalisi eterogenea (o di *superficie*): il catalizzatore costituisce una fase distinta



Il catalizzatore promuove un nuovo meccanismo di reazione caratterizzato da un'energia di attivazione più bassa del meccanismo non catalizzato

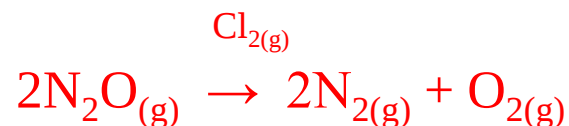
L'energia liberata nella reazione catalizzata è uguale a quella della reazione non catalizzata

Il catalizzatore fa diminuire E_a per la reazione diretta e per la reazione inversa della stessa quantità il catalizzatore non influenza la posizione dell'equilibrio

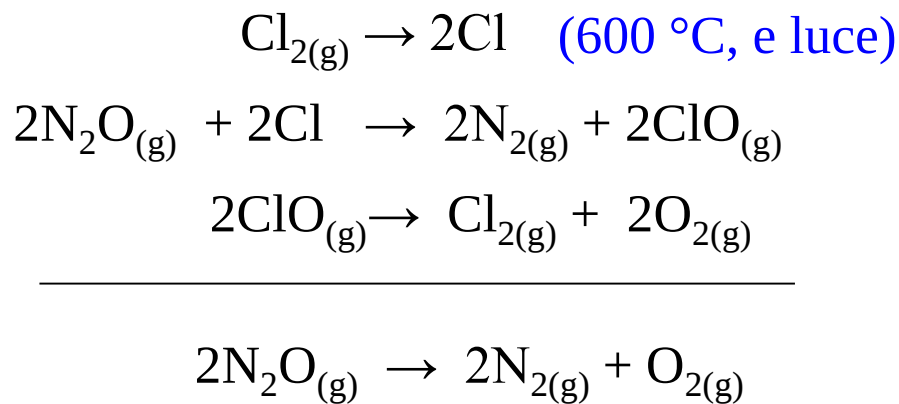


a) Catalisi omogenea

Durante la reazione il catalizzatore entra nel meccanismo trasformandosi ed infine ritornando allo stato iniziale.



Meccanismo di reazione



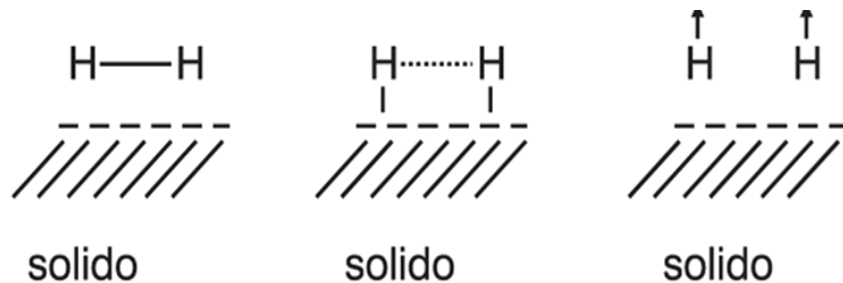
b) Catalisi eterogenea

Le molecole si *adsorbono* in superficie

Formano legami chimici su punti particolari della superficie (*centri attivi*)

che rompono i legami di partenza promovendo la formazione dei nuovi (prodotti *adsorbiti*).

Infine *deadsorbimento* dei prodotti.

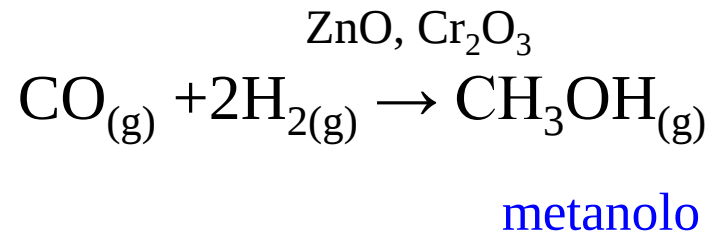
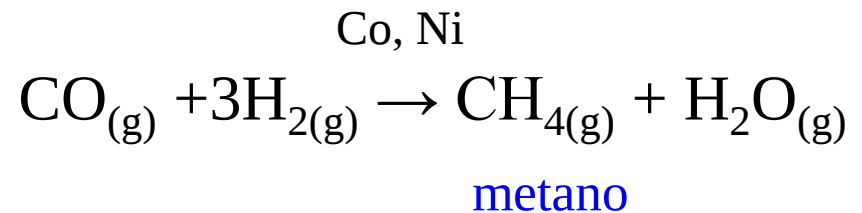


Agiscono da *centri attivi* le imperfezioni della superficie. (la superficie deve essere il più possibile *porosa*)

Ad alte temperature il materiale perde l'attività catalitica

I catalizzatori solidi più comuni sono i metalli di transizione e gli ossidi dei metalli.

Altamente specifici



Costante di equilibrio da considerazioni cinetiche

Relazione tra k cinetica e K termodinamica

Nel caso di una reazione che avviene in un unico stadio
(*processo elementare*)



si ha:

$$v_1 = k_1[A]_t[B]_t$$

$$v_{-1} = k_{-1}[C]_t[D]_t$$

all'equilibrio

$$v_{\text{eff}} = 0$$

pertanto

$$v_1 = v_{-1}$$

$$v_{\text{eff}} = v_1 - v_{-1} = k_1[A]_t[B]_t - k_{-1}[C]_t[D]_t$$

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = K$$

Si può dimostrare che anche per una reazione costituita da più processi elementari la costante di equilibrio K è uguale al prodotto delle *costanti cinetiche* per i *processi elementari diretti* (k_i) diviso il prodotto delle *costanti cinetiche* per i *processi elementari inversi* (k_{-i})

$$K = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = \frac{k_1 k_2 k_3 \dots}{k_{-1} k_{-2} k_{-3} \dots}$$