

ESERCIZI DI TERMODINAMICA

Esercizio 1

Calcolare a c.s. la costante di equilibrio della seguente reazione: $\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$

H_f^0 (kJ/mole)	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)} = -201,1$	$\text{CO}_{(g)} = -110,5$	$\text{H}_{2(g)} = 0$
S^0 (J/mole·K)	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)} = 236,8$	$\text{CO}_{(g)} = 197,9$	$\text{H}_{2(g)} = 130,6$

$$\Delta H^0 = \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{prodotti})) - \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{reagenti}))$$

$$\Delta H^0 = -201,1 - (-110,5) = -91,6 \text{ kJ} \quad \text{entalpia standard di reazione}$$

$$\Delta S^0 = \sum (n_i \cdot S_{i(\text{prodotti})}^0) - \sum (n_i \cdot S_{i(\text{reagenti})}^0)$$

$$\Delta S^0 = 236,8 - (197,9 + 2 \cdot 130,6) = -222,3 \text{ J/K} = -0,2223 \text{ kJ/K} \quad \text{entropia standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -91,6 - 298 \cdot (-0,2223) = -25,4 \text{ kJ} \quad \text{energia libera standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{(-25,4 \cdot 10^3)}{8,31 \cdot 298}} = 2,8 \cdot 10^4 \quad \text{costante di equilibrio della reazione}$$

Ovviamente il valore della K di equilibrio è elevato in quanto la reazione ha un $\Delta G^0 < 0$

Esercizio 2

Calcolare la costante di equilibrio a 25°C per la seguente reazione: $\text{n-butano} \rightleftharpoons \text{isobutano}$

H_f^0 (kJ/mole)	$\text{n-butano} = -124,7$	$\text{isobutano} = -131,6$	
S^0 (J/mole·K)	$\text{n-butano} = 310$	$\text{isobutano} = 294,6$	

$$\Delta H^0 = \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{prodotti})) - \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{reagenti}))$$

$$\Delta H^0 = -131,6 - (-124,7) = -6,9 \text{ kJ} \quad \text{entalpia standard di reazione}$$

$$\Delta S^0 = \sum (n_i \cdot S_{i(\text{prodotti})}^0) - \sum (n_i \cdot S_{i(\text{reagenti})}^0)$$

$$\Delta S^0 = 294,6 - 310 = -15,4 \text{ J/K} = -15,4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \quad \text{entropia standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -6,9 - 298 \cdot (-15,4 \cdot 10^{-3}) = -2,31 \text{ kJ} \quad \text{energia libera standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{(-2,31 \cdot 10^3)}{8,31 \cdot 298}} = 2,54 \quad \text{costante di equilibrio della reazione}$$

Ovviamente il valore della K di equilibrio non è molto elevato in quanto la reazione ha un $\Delta G^0 < 0$ ma con un valore numerico piuttosto basso, che testimonia la scarsa spontaneità della reazione

Esercizio 3

Calcolare il prodotto di solubilità di CaCO_3 : $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$

H_f^0 (kJ/mole)	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)} = -543$	$\text{CO}_3^{2-}_{(aq)} = -676,3$	$\text{CaCO}_{3(s)} = -1206,87$
S^0 (J/mole·K)	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)} = -55,2$	$\text{CO}_3^{2-}_{(aq)} = -55,6$	$\text{CaCO}_{3(s)} = 92,5$

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_{3(s)}}] \quad \text{ma ovviamente la concentrazione } [\text{CaCO}_{3(s)}] \text{ è costante perché si tratta di un solido puro}$$

$$K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = K_{ps} \quad \text{cioè la costante di equilibrio della reazione coincide con il prodotto di solubilità } K_{ps}$$

$$\Delta H^0 = \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{prodotti})) - \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{reagenti}))$$

$$\Delta H^0 = (-543 - 676,3) - (-1206,87) = -12,43 \text{ kJ} \quad \text{entalpia standard di reazione}$$

$$\Delta S^0 = \sum (n_i \cdot S^0_{i(\text{prodotti})}) - \sum (n_i \cdot S^0_{i(\text{reagenti})})$$

$$\Delta S^0 = (-55,2 - 55,6) - 92,5 = -203,3 \text{ j/K} = -0,2033 \text{ kJ/K} \quad \text{entropia standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -12,43 - 298 \cdot (-0,2033) = 48,15 \text{ kJ} \quad \text{energia libera standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{(48,15 \cdot 10^3)}{8,31 \cdot 298}} = 4 \cdot 10^{-9} \quad \text{costante di equilibrio della reazione e quindi } K_{ps} \text{ del } \text{CaCO}_3$$

Il risultato ottenuto conferma la bassa solubilità di CaCO_3 , come previsto dal $\Delta G^0 > 0$ calcolato

Esercizio 4

Calcolare la costante di equilibrio per la seguente reazione: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

H_f^0 (kJ/mole)	$\text{Zn}^{2+} = -152,4$	$\text{Cu}^{2+} = 64,4$	$\text{Zn} = 0$	$\text{Cu} = 0$
S^0 (J/mole·K)	$\text{Zn}^{2+} = -107,5$	$\text{Cu}^{2+} = -98,7$	$\text{Zn} = 41,6$	$\text{Cu} = 33,3$

$$\Delta H^0 = \sum (n_i \cdot H^0_{fi(\text{prodotti})}) - \sum (n_i \cdot H^0_{fi(\text{reagenti})})$$

$$\Delta H^0 = -152,4 - 64,4 = -216,8 \text{ kJ} \quad \text{entalpia standard di reazione}$$

$$\Delta S^0 = \sum (n_i \cdot S^0_{i(\text{prodotti})}) - \sum (n_i \cdot S^0_{i(\text{reagenti})})$$

$$\Delta S^0 = (-107,5 + 33,3) - (41,6 - 98,7) = -17,1 \text{ j/K} = -17,1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \quad \text{entropia standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -216,8 - 298 \cdot (-17,1 \cdot 10^{-3}) = -211,7 \text{ kJ} \quad \text{energia libera standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{(-211,7 \cdot 10^3)}{8,31 \cdot 298}} = 1,34 \cdot 10^{37} \quad \text{costante di equilibrio della reazione}$$

Con un tale valore della costante di reazione la reazione è totalmente spostata a destra, come previsto dall'elevato valore di $\Delta G < 0$

Esercizio 5

Calcolare la temperatura di ebollizione dell'acqua a 400 mm di Hg supponendo costante il calore molare di evaporazione/condensazione

H_f^0 (kJ/mole)	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} = -285,85$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)} = -241,79$
-------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

$R = 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$

Il processo di evaporazione è il seguente: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

A c.s. si può calcolare l'entalpia standard del processo:

$$\Delta H^0 = \sum (n_i \cdot H^0_{fi(\text{prodotti})}) - \sum (n_i \cdot H^0_{fi(\text{reagenti})})$$

$$\Delta H^0 = -241,79 - (-285,85) = 44,06 \text{ kJ} \quad \text{entalpia standard del processo di evaporazione per 1 mole di } \text{H}_2\text{O}$$

Come indicato dal testo si assume che: $\overline{\Delta H} = \Delta H^0 = 44,06 \text{ kJ/mole}$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \cdot \frac{1}{T_1} - \frac{\overline{\Delta H}}{R} \cdot \frac{1}{T_2}$$

$$\frac{\overline{\Delta H}}{R} \cdot \frac{1}{T_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \cdot \frac{1}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{si assume che a 760 mm di Hg l'acqua bolla a } 100^\circ\text{C, cioè } 373 \text{ K.}$$

Si assumono: $T_1 = 373 \text{ K}$ $P_1 = 760 \text{ mm di Hg}$ $T_2 = ?$ $P_2 = 400 \text{ mm di Hg}$

$$\frac{\overline{\Delta H}}{R} \cdot \frac{1}{T_2} = \frac{44,06 \cdot 10^3}{8,31} \cdot \frac{1}{373} - \ln \frac{400}{760} = 14,84 \quad \text{da cui si ricava}$$

$$\frac{R \cdot T_2}{\Delta \bar{H}} = \frac{1}{14,84} \quad T_2 = \frac{\Delta \bar{H}}{R \cdot 14,84} = \frac{44,06 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 14,84} = 357 \text{ K} \quad \text{cioè } 84^\circ\text{C, temperatura di ebollizione dell'acqua}$$

E' infatti corretto che al diminuire della pressione l'acqua bolla ad una temperatura inferiore a 100°C

Esercizio 6

La temperatura di ebollizione di un liquido a 760 Torr è pari a 35°C. Il calore molare latente di evaporazione/condensazione è pari a 27,78 kJ/mole. Calcolare la pressione (atm) del suo vapore saturo a 30°C supponendo costante il calore molare relativo al passaggio di stato
 $R = 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$

Si assumono le seguenti coppie di valori:

$$P_1 = 760 \text{ Torr} \quad P_2 = ?$$

$$T_1 = 35 + 273 = 308 \text{ K} \quad T_2 = 30 + 273 = 303 \text{ K}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln P_2 = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln P_1 \quad \ln P_2 = \frac{27,78 \cdot 10^3}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{302} \right) + \ln 760 = 6,46$$

$$P_2 = e^{6,46} = 639 \text{ Torr}$$

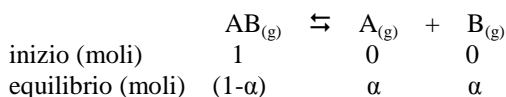
Poiché 1 Torr equivale a 1 atm, mediante la seguente proporzione di ricava P_2 in atm:

$$\frac{1}{760} = \frac{P_2}{639} \quad \text{da cui } P_2 = 0,84 \text{ atm} \quad \text{tensione di vapore del liquido a } 30^\circ\text{C}$$

Come previsto la tensione di vapore di un liquido diminuisce al diminuire della temperatura: infatti a 35°C la tensione di vapore del liquido era pari a 760 Torr, cioè ad 1 atm

Esercizio 7

Calcolare la costante di equilibrio per la seguente reazione: $AB_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)} + B_{(g)}$
 sapendo che alla pressione di 1,5 atm ed alla temperatura di 200°C il grado di dissociazione è pari a 0,63



La costante di equilibrio della reazione risulta essere la seguente:

$$K = \frac{P_A \cdot P_B}{P_{AB}} \cdot (P^\circ)^{-\sigma} \quad \text{in modo da rendere adimensionale l'espressione di K}$$

Esprimendo le pressioni parziali in atm ed assumendo la pressione di riferimento $P^0 = 1 \text{ atm}$ si ottiene:

$$K = \frac{P_A \cdot P_B}{P_{AB}} \quad \text{sempre adimensionale}$$

Moli totali all'equilibrio: $n_{\text{tot}} = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$

Le frazioni molari di ogni componente all'equilibrio sono le seguenti:

$$x_A = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = \frac{0,63}{1 + 0,63} = 0,39 \quad x_B = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = \frac{0,63}{1 + 0,63} = 0,39 \quad x_{AB} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = \frac{1 - 0,63}{1 + 0,63} = 0,23$$

Le pressioni parziali all'equilibrio sono le seguenti: $P_i = x_i \cdot P$ dove P è la pressione totale

$$P_A = x_A \cdot P = 0,39 \cdot 1,5 = 0,585 \text{ atm}$$

$$P_B = x_B \cdot P = 0,39 \cdot 1,5 = 0,585 \text{ atm}$$

$$P_{AB} = x_{AB} \cdot P = 0,23 \cdot 1,5 = 0,345 \text{ atm}$$

Sostituendo nella K di equilibrio si ottiene:

$$K = \frac{P_A \cdot P_B}{P_{AB}} = \frac{0,585 \cdot 0,585}{0,345} = 0,99 \quad \text{costante di equilibrio della reazione chimica}$$

In alternativa si può ricavare la dipendenza di K da α e quindi fare la sostituzione dei valori alla fine:

$$P_A = x_A \cdot P = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P \quad P_B = x_B \cdot P = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P \quad P_{AB} = x_{AB} \cdot P = \frac{1+\alpha}{1+\alpha} \cdot P$$

$$K = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P} = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^2} \cdot P = \frac{\alpha^2 \cdot (1+\alpha) \cdot P}{(1+\alpha)^2 \cdot (1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot P}{(1+\alpha) \cdot (1-\alpha)} \quad \text{da cui si ricava infine}$$

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot P}{1-\alpha^2} \quad \text{che esprime la dipendenza di K da } \alpha \text{ per la reazione allo studio}$$

Sostituendo il valore noto di α si ricava:

$$K = \frac{0,63^2 \cdot 1,5}{1-0,63^2} = 0,99 \quad \text{valore identico a quello ricavato in precedenza}$$

Esercizio 8

Calcolare la costante di equilibrio a 1000 K per la seguente reazione: $1\text{-butene}_{(g)} \rightleftharpoons 1,3\text{-butadiene}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$

dati per 1-butene_(g): $H_f^0 = 1,17 \text{ kJ/mole}$ $S^0 = 307,4 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$

dati per 1,3-butadiene_(g): $H_f^0 = 111,9 \text{ kJ/mole}$ $S^0 = 278,7 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$

dati per H₂: $H_f^0 = 0 \text{ kJ/mole}$ $S^0 = 130,6 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$

Si supponga costante l'entalpia standard di reazione a tutte le temperature

$$\Delta H^0 = \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{prodotti})) - \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{reagenti}))$$

$$\Delta H^0 = 111,9 - 1,17 = 110,73 \text{ kJ} \quad \text{entalpia standard di reazione}$$

$$\Delta S^0 = \sum (n_i \cdot S_{i(\text{prodotti})}^0) - \sum (n_i \cdot S_{i(\text{reagenti})}^0)$$

$$\Delta S^0 = (278,7 + 130,6) - 307,4 = 101,9 \text{ J/K} \quad \text{entropia standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = 110,73 - 298 \cdot 101,9 \cdot 10^{-3} = 80,4 \text{ kJ} \quad \text{energia libera standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{(80,4 \cdot 10^3)}{8,31 \cdot 298}} = 7,94 \cdot 10^{-15} \quad \text{costante di equilibrio della reazione a c.s.}$$

Si pongono:

$$T_1 = 298 \text{ K} \quad T_2 = 1000 \text{ K}$$

$$K_1 = 7,94 \cdot 10^{-15} \quad K_2 = ?$$

Utilizzando l'isobara di van't Hoff si calcola K₂ ipotizzando costante ΔH^0 :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_2 = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_1 \quad \ln K_2 = \frac{110,73 \cdot 10^3}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1000} \right) + \ln(7,94 \cdot 10^{-15}) = -1,07$$

$$K_2 = e^{-1,07} = 0,34 \quad \text{costante di equilibrio della reazione a 1000 K}$$

Come si vede, poiché la reazione è endotermica ($+\Delta H^0 = -Q$), è corretto che al crescere della temperatura la K di reazione aumenti, in quanto la reazione si sposta verso i prodotti

Esercizio 9

Calcolare a c.s. la costante di equilibrio della seguente reazione: $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

dati per CO₂: $H_f^0 = -393,5 \text{ kJ/mole}$ $S^0 = 213,6 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$

dati per CO: $H_f^0 = -110,5 \text{ kJ/mole}$ $S^0 = 197,9 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$
 dati per $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: $H_f^0 = -241,8 \text{ kJ/mole}$ $S^0 = 188,7 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$

$$\Delta H^0 = \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{prodotti})) - \sum (n_i \cdot H_{fi}^0(\text{reagenti}))$$

$$\Delta H^0 = (-110,5 - 241,8) - (-393,5) = 41,2 \text{ kJ} \quad \text{entalpia standard di reazione}$$

$$\Delta S^0 = \sum (n_i \cdot S_{i(\text{prodotti})}^0) - \sum (n_i \cdot S_{i(\text{reagenti})}^0)$$

$$\Delta S^0 = (197,9 + 188,7) - (213,6 + 130,6) = 42,4 \text{ J/K} \quad \text{entropia standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = 41,2 - 298 \cdot 42,4 \cdot 10^{-3} = 28,56 \text{ kJ} \quad \text{energia libera standard di reazione}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{(28,56 \cdot 10^3)}{8,31 \cdot 298}} = 9,8 \cdot 10^{-6} \quad \text{costante di equilibrio della reazione a c.s.}$$

Si tratta di un valore molto basso in quanto la reazione non è spontanea ($\Delta G > 0$)

Esercizio 10

A 900 K e a pressione esterna costante per la seguente reazione: $\text{C}_2\text{H}_{6(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_{2(g)}$
 si ha $\Delta H^0 = 102,2 \text{ kJ}$ e $\Delta G^0 = 22,4 \text{ kJ}$. Calcolare la costante di equilibrio a 1000 K ammettendo che in questo intervallo di temperatura il calore di reazione sia costante

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{(22,4 \cdot 10^3)}{8,31 \cdot 298}} = 1,18 \cdot 10^{-4} \quad \text{costante di equilibrio della reazione a c.s.}$$

Verrà indicata con K_1 e riferita alla temperatura T_1 di 298 K

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln K_2 = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_1$$

$$\ln K_2 = \frac{102,2 \cdot 10^3}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1000} \right) + \ln(1,18 \cdot 10^{-4}) = 19,9$$

$$K_2 = e^{19,9} = 4,38 \cdot 10^8 \quad \text{costante di equilibrio della reazione a 1000 K}$$

Essendo una reazione notevolmente endotermica è naturale che la K aumenti nettamente all'aumentare della temperatura in quanto l'equilibrio si sposta verso i prodotti

Esercizio 11

La costante di equilibrio della seguente reazione: $\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_{(g)}$
 è pari a $7 \cdot 10^{-18}$ a 1000 K ed è pari a $4,62 \cdot 10^{-10}$ a 1500 K. Calcolare il calore di dissociazione medio per una mole di idrogeno gassoso

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Ponendo $T_1 = 1000 \text{ K}$ $K_1 = 7 \cdot 10^{-18}$ e $T_2 = 1500 \text{ K}$ $K_2 = 4,62 \cdot 10^{-10}$ si ottiene:

$$\Delta H^0 = \frac{R \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,31 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{4,62 \cdot 10^{-10}}{7 \cdot 10^{-18}}}{\left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{1500} \right)} = 449,2 \text{ kJ/mole} \quad \text{calore di dissociazione medio per l'H}_2$$