

Ю. В. Бобылёв, А. И. Грибков,
Д. А. Нургулеев, Р. В. Романов

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

КУРС
ЛЕКЦИЙ

Учебное
пособие



Министерство просвещения Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет
им. Л. Н. Толстого»

Ю. В. Бобылёв
А. И. Грибков
Д. А. Нургулеев
Р. В. Романов

Молекулярная физика и термодинамика

Курс лекций

Учебное пособие

Тула
ТГПУ им. Л. Н. Толстого
2021

ББК 22.3я73
М75

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент Е. С. Козлова
(Тульский государственный университет);
доктор физико-математических наук, профессор И. В. Денисов
(Тульский государственный педагогический университет
им. Л. Н. Толстого)

Молекулярная физика и термодинамика. Курс лекций: Учеб.
М75 пособие / [Электронный ресурс] Ю. В. Бобылёв, А. И. Грибков,
Д. А. Нургулеев, Р. В. Романов. – Электрон. дан. – Тула: Тул. гос.
пед. ун-т им. Л. Н. Толстого, 2021. – 1 электрон. опт. диск (CD-
ROM). – минимальные систем. требования: Intel Celeron 1700 Mhz
и выше, 128 Мб RAM, 300 Мб на винчестере, ОС Microsoft
Windows 7 и выше; дисковод CD-ROM 2x и выше, SVGA 64 Mb;
мышь. – Загл. с этикетки диска. – ISBN 978-5-6047369-8-2.

Данное пособие содержит теоретический материал по разделу общей физики «Молекулярная физика и термодинамика», обобщённый на базе курса лекций, которые много лет читаются авторами для студентов факультета математики, физики и информатики.

Издание предназначено студентам естественнонаучных специальностей и направлений университетов, для которых физика является одним из профилирующих предметов, а также студентам других специальностей, профилей и направлений.

ББК 22.3я73

ISBN 978-5-6047369-8-2

© Ю. В. Бобылёв, А. И. Грибков,
Д. А. Нургулеев, Р. В. Романов, 2021
© ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2021

Предисловие

Когда зародилось учение о теплоте – сказать сложно. Уже в Древнем Египте после возжигания светильников двери в храм открывались «сами собой». О том, что там работает тепловая машина, знали только посвящённые люди – жрецы. Позже этот механизм расширения воздуха (или воды) от нагревания использовался Героном Александрийским и Филоном Византийским (III век до н. э.). И только Галилей (начало XVI века) предложил применить его в науке для измерения температуры.

Видимо, с этого момента и началась термодинамика. И хотя теория теплорода¹ – флогистона² давно опровергнута молекулярно-кинетическим учением, законы (начала), полученные на её основе, работают до сих пор и лежат в основе действия всех тепловых устройств.

Здесь же нельзя не упомянуть о нашем великом соотечественнике М. В. Ломоносове³, о котором А. С. Пушкин в своём «Путешествии из Москвы в Петербург»⁴ писал: «Ломоносов был великий человек... Он, лучше сказать, сам был первым нашим университетом». В работе «Размышления о причине теплоты и холода»⁵ учёный отмечал: «Очень хорошо известно, что теплота возбуждается движением: от взаимного трения руки согреваются; дерево загорается пламенем, при ударе кремния об огниво появляются искры; железо накаливается от проковывания частыми и сильными ударами, а если их прекратить, то теплота уменьшается. Из этого всего совершенно очевидно, что достаточное основание теплоты заключается в движении».

Также мы просто обязаны вспомнить о Д. И. Менделееве⁶, чья

¹ Теплорód – невесомый гипотетический флюид, присутствующий в каждом теле и являющийся причиной тепловых явлений. Термин введён в 1783 г. Лавуазье.

² Флогистón (от греч. φλογιστός – горючий, воспламеняемый). В истории науки гипотетическая «сверхтонкая материя», «огненная субстанция», якобы наполняющая все горючие вещества и высвобождающаяся из них при горении. Термин введён в 1667 г. Иоганном Бехером и в 1703 г. Георгом Шталем для объяснения процессов горения.

³ Ломоносов Михаил Васильевич (08.11.1711 – 04.04.1765). Первый русский учёный-естествоиспытатель мирового уровня, энциклопедист, историк, поэт, художник, химик и физик.

⁴ Пушкин А. С. Путешествие из Москвы в Петербург [Электронный ресурс]: [Написано 1833–1835 гг. Опубликовано в 1841 г.]. URL: <http://pushkin-lit.ru/pushkin/text/articles/article-075.htm>.

⁵ Ломоносов М. В. *Meditationes de caloris et frigoris causa auctore Michaelae Lomonosow = Размышления о причине теплоты и холода Михайла Ломоносова* / Пер. Б. Н. Меншуткина // Ломоносов М. В. Полное собрание сочинений. М.; Л., 1950–1983. Т. 2: Труды по физике и химии. 1747–1752 гг. М.; Л.: АН СССР, 1951. URL: <http://feb-web.ru/feb/lomonos/texts/lo0/lo2/lo2-007-.htm>.

⁶ Менделеев Дмитрий Иванович (08.02.1834 – 20.01.1907). Российский химик, разносторонний учёный, педагог. Открыл периодический закон химических элементов (1869 г.). Автор классического труда «Основы химии».

«Периодическая система химических элементов» (таблица Менделеева) известна всему мировому научному сообществу. Здесь она не приводится, так как есть везде, в том числе и в [7].

И в заключении этого небольшого исторического экскурса приведём цитату из литературы: «День зимою оттого короткий, что подобно всем прочим предметам, видимым и невидимым, от холода сжимается и оттого, что солнце рано заходит, а ночь от возжания светильников и фонарей расширяется, ибо согревается. – Войска Донского отставной урядник из дворян, ваш сосед Василий Семи-Булатов»⁷.

Абсолютно антинаучно, но похвально, что человек (пусть и литературный персонаж) интересуется физикой, чего нельзя сказать о современной молодежи, для которой, собственно, и написано данное пособие.

Настоящий курс составлен на основе многолетнего опыта авторов проведения лекционных занятий по дисциплине «Молекулярная физика и термодинамика» на физическом факультете, позже факультете математики, физики и информатики университета.

При работе над пособием использованы материалы многих популярных учебников и приведён обширный список литературы. Указанные там пособия высокого качества и были бы весьма полезны, но малодоступны и «толстые», что опять-таки малопривлекательно для современных студентов.

В предлагаемом пособии достаточно подробно и с выводами изложен теоретический материал, проиллюстрированный простыми и ясными рисунками и примерами.

Используется Международная система единиц (СИ), которая постоянно обновляется и совершенствуется. В 2019 году вступили в силу новые определения ряда основных единиц (см. приложение в конце пособия).

Курс истории физики, к глубокому сожалению, почему-то исчез из учебных планов, поэтому даны очень краткие сведения об учёных. Заметим, что готовится к изданию материал с подробными биографиями лиц, оставивших свой след в данной области науки, по аналогии с [10].

В конце пособия приведён ряд приложений, примечаний и ссылок, не вошедших в основной текст.

Полагаем, что пособие может быть полезно при преподавании физики на других факультетах и при самостоятельной работе студентов.

Авторы

⁷ Чехов А. П. Письмо к учёному соседу [Электронный ресурс] // Чехов А. П. Полное собрание сочинений и писем: В 30 т.; Сочинения: В 18 т. / АН СССР. Ин-т мировой лит. им. А. М. Горького. М.: Наука, 1974–1982. Т. 1. Рассказы. Повести. Юморески. 1880–1882. М.: Наука, 1974. С. 11–16. URL: <http://chegov-lit.ru/chegov/text/pismo-k-uchenomu-sosedu.htm>.

Лекция № 1 Введение

1. Экспериментальные сведения о строении вещества

В курсе механики изучалось механическое движение тел, то есть изменение их положения во времени и пространстве. Считалось, что тела обладают массой и имеют определённые геометрические размеры. Этого было вполне достаточно для того, чтобы полностью описать механическое движение тела, так как оно зависит только от массы, геометрии тела и взаимодействия его с другими телами. Двух физических моделей: материальной точки и абсолютно твёрдого тела, а также знания основных законов механики вполне хватало, для того чтобы описать движение реального тела, как целого.

Однако в действительности тела обладают большим количеством немеханических свойств (температура, цвет, электрический заряд и так далее), которые (свойства) весьма существенны при рассмотрении других явлений природы, таких как нагревание, излучение, электромагнитные взаимодействия и так далее. Эти свойства, в свою очередь, зависят от того, как устроено реальное тело, из каких частей состоит, как эти части взаимодействуют друг с другом. Поэтому вопрос о строении тел является если не основным, то одним из важнейших в физике.

Все материальные объекты, которые мы знаем, кажутся нам сплошными, то есть вещество, из которого состоят тела, имеет непрерывное распределение плотности. Однако ряд фактов свидетельствует о том, что такое представление неточно:

- при механическом воздействии тело может менять свою форму и объём: сжиматься или растягиваться;
- при механическом воздействии тело можно разбить на весьма мелкие части;
- при тепловом воздействии тело может расширяться или сжиматься;
- прямым наблюдением (электронный микроскоп) можно установить, что вещество состоит из мельчайших частиц;
- твёрдое тело можно расплавить, а затем испарить (или сразу испарить);
- Запахи достаточно быстро распространяются в пространстве.

Таким образом, можно сделать предположение о том, что любое вещество состоит из мельчайших частиц, которые называются атомами и молекулами.

Зная их свойства, Менделеев построил свою знаменитую таблицу.

2. Атомы и молекулы

*def*⁸: Атомом⁹ называется наименьшая часть химического элемента, способная к самостоятельному существованию и являющаяся носителем основных его свойств.

def: Молекулой¹⁰ называется наименьшая частица вещества, состоящая из атомов, соединённых между собой химическими связями и определяющая его основные химические свойства.

def: Химическим элементом называется совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

def: Химической связью называется, как правило, обобществление электронов группой атомов.

Химических элементов известно достаточно небольшое количество¹¹ – чуть более 100, однако молекул, а, следовательно, и веществ – миллионы.

Например, из атомов азота N и кислорода O можно образовать 10 соединений, наиболее известные из которых: N₂O – закись азота (веселящий газ); NO – окись азота; N₂O₃ – азотистый ангидрид; NO₂ – двуокись азота (бурый газ); N₂O₅ – азотный ангидрид. Углерод C и кислород O образуют молекулы: CO – окись углерода (угарный газ); CO₂ – двуокись углерода (углекислый газ); C₃O₂ – диоксид триуглерода. Из водорода H и кислорода O получаются: H₂O₂ – перекись водорода, HO₂ – надперекись водорода, H₂O – оксид водорода (вода).

3. Свойства и параметры атомов и молекул

Для атомов и молекул в веществе характерны следующие свойства:

- атомы постоянно находятся в движении, которое имеет хаотический характер и называется тепловым;
- между атомами действуют силы притяжения и отталкивания;
- от отдельных атомов при некоторых условиях могут отрываться электроны. В этом случае в тепловом движении участвуют как оставшиеся нейтральные атомы, так и электроны, и ионы;

Переходя к количественным оценкам, можно считать, что размер атома $r \approx 10^{-10}$ м, а его масса $m_0 \approx 10^{-27}$ кг. Например, радиус атома водорода в основном состоянии $r_H \approx 0,529 \cdot 10^{-10}$ м, масса $m_H \approx 1,674 \cdot 10^{-27}$ кг. Для атома углерода $r_C \approx 1,52 \cdot 10^{-10}$ м, его масса $m_C \approx 489 \cdot 10^{-27}$ кг.

В любом реальном теле атомов и молекул очень много. Так в 1 литре воды $\approx 10^{25}$ молекул H₂O.

⁸ Definitio (лат.) – определение.

⁹ ατομ (греч.) – неделимый.

¹⁰ Молекула (лат. moles) – масса с уменьшительным суффиксом – cula.

¹¹ Последний утверждённый (28.11.2016) Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) элемент таблицы Менделеева «Оганесон» ²⁹⁴₁₁₈Og открыт в 2002 г. Предпоследний «Теннессин» ²⁹⁴₁₁₇Ts – в 2010 г. Оба в ОИЯИ (Дубна).

Одним из самых несложных оценочных экспериментов по определению размеров молекул является растекание олеиновой¹² кислоты по поверхности воды (рис. 1.1).

Можно предположить, что при растекании капля на поверхности воды образует слой толщиной всего лишь в несколько молекул. Толщину этого слоя нетрудно рассчитать, зная его объём и площадь поверхности, и тем самым оценить размеры молекулы.



Рис. 1.1. Растекание кислоты по поверхности

4. Физические величины в молекулярной физике

В молекулярной физике сохраняют своё значение все физические величины, введённые ранее в механике, и, кроме того, появляется ряд дополнительных. Масса молекул и атомов очень мала, если её выражать в килограммах. Очень маленькими числами оперировать неудобно, поэтому используют относительные величины. В соответствии с международным соглашением, принятым в 1961 г., массы всех молекул сравнивают с $1/12$ массы атома углерода $^{12}_6\text{C}$, так как углерод входит в огромное число различных органических соединений. Множитель $1/12$ введён для того, чтобы относительные массы атомов были близки к целым числам.

def: Одна атомная единица массы – это внесистемная единица измерения массы, равная $1/12$ массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m_{0^{12}_6\text{C}}. \quad (1.1)^{13}$$

$$1 \text{ а.е.м.}^{14} = 1,660539040(20) \cdot 10^{-27} \text{ кг} \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (1.2)$$

def: Относительной атомной A_r ¹⁵ (молекулярной M_r) массой вещества называют отношение массы атома (молекулы) m_0 данного вещества к $1/12$ массы атома углерода $m_{0^{12}_6\text{C}}$

¹² Олеиновая кислота ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) – маслянистая жидкость. Содержится во многих животных жирах. Температура плавления – 14°C .

¹³ Для упрощения процедуры подготовки к физическим диктантам номера основных формул выделены жирным шрифтом.

¹⁴ Здесь и далее приводятся значения констант, рекомендуемых CODATA (англ. Committee on Data for Science and Technology — Комитет по данным для науки и техники) по состоянию на 2014 г. В краткой записи цифры в скобках – абсолютная погрешность в разрядах двух последних цифр. [Электронный ресурс]. URL: <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.

¹⁵ Индекс «r» – relative (лат.) – относительный.

$$A_r(M_r) = \frac{m_0}{\frac{1}{12}m_0^{12}\text{C}}, \quad (1.3)$$

или

def: Относительной атомной (молекулярной) массой называется масса атома (молекулы), выраженная в а.е.м.

Например,

Таблица 1.1

Вещество	Относительная масса	Абсолютная масса
Атом водорода (H)	$A_r(\text{H}) = 1,0079$	$m_0(\text{H}) = 1,6736839 \cdot 10^{-27}$ кг
Атом нильсбория (Ns)	$A_r(\text{Ns}) = 262,114$	$m_0(\text{Ns}) = 435,00 \cdot 10^{-27}$ кг
Молекула воды (H ₂ O)	$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,015$	$m_0(\text{H}_2\text{O}) = 29,8900 \cdot 10^{-27}$ кг

Относительная молекулярная масса органических молекул весьма велика и достигает сотен тысяч. Например, относительная молекулярная масса полиэтилена может достигать $3 \cdot 10^6$ а.е.м.

Число атомов и молекул в макроскопических веществах огромно, поэтому так же, как в случае с массой, удобно использовать не абсолютные значения, а относительные.

Такой относительной величиной является количество вещества, которое определяет число структурных элементов какой-либо системы.

Количество вещества чаще всего обозначается ν , относится к основным величинам СИ, единица измерения $[\nu] = 1$ моль.

def: 1 моль – единица СИ количества вещества, равная такому количеству вещества системы, которая содержит столько же структурных элементов, сколько их содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Из определения понятно, что в 1 моле любого вещества содержится одно и то же количество структурных единиц. Это число называется постоянной Авогадро¹⁶.

def: Постоянная Авогадро показывает, сколько структурных элементов содержится в 1 моле.

$$N_A = 6,022140857(74) \cdot 10^{+23} \text{ моль}^{-1} \approx 6,02 \cdot 10^{+23} \text{ моль}^{-1} \quad (1.4)$$

Очевидно, что если известно количество вещества, то можно определить число структурных элементов N .

$$N = \nu N_A. \quad (1.5)$$

¹⁶ Авогадро Амедео (Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Cerreto) (09.08.1776 – 09.07.1856). Итальянский физик и химик, член Туринской академии наук, один из основоположников молекулярной теории.

*rem*¹⁷: Применение термина «количество вещества» встречает достаточно серьёзные возражения, так как, например, при диссоциации или при ионизации количество вещества может увеличиваться, что нелогично. Тем не менее, термин существует.

Второе замечание связано с языком. Неверно говорить «в сосуде находится 1 моль газа». Правильно: «В сосуде находится 1 моль молекул газа». Кроме того «моль»¹⁸ – слово мужского рода и изменяется по падежам.

В молекулярной физике также используется понятие «молярная масса».

def: Молярной массой вещества называется масса одного моля.

В одном моле содержится N_A структурных элементов. Если масса одной молекулы m_0 , то

$$M = m_0 N_A. \quad (1.6)$$

Подставим в (1.6) выражение для m_0 из (1.3).

$$M = \frac{1}{12} m_{0\ ^{12}_6\text{C}} M_r N_A.$$

Из определения моля следует

$$N_A = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{m_{0\ ^{12}_6\text{C}}}.$$

Тогда

$$M = \frac{1}{12} m_{0\ ^{12}_6\text{C}} \cdot M_r \cdot \frac{12 \cdot 10^{-3}}{m_{0\ ^{12}_6\text{C}}} = M_r \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}},$$

$$M = M_r \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}. \quad (1.7)$$

Следовательно, молярная масса численно равна 0,001 относительной молекулярной массы. Также она является размерной величиной. $[M] = 1 \text{ кг/моль}$.

Например, определим молярную массу воды. Для этого по таблице Менделеева находим относительную атомную массу водорода $A_{r\text{H}} = 1,00797$ и относительную атомную массу кислорода $A_{r\text{O}} = 15,9994$. Молекула воды H_2O состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода¹⁹.

¹⁷ rem – (фр. remarque) – ремарка – замечание, уточняющее детали.

¹⁸ День моля – неофициальный праздник, отмечаемый химиками Северной Америки 23 октября между 6:02 утра и 6:02 вечера (6:02 10/23 в американской нотации времени и даты).

¹⁹ Как правило, при таких расчётах высокая точность не требуется, поэтому молярную массу округляют до целых.

$$M(\text{H}_2\text{O}) = (2 \cdot 1 + 16) \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}.$$

Масса вещества, состоящего из N структурных элементов, если масса одного структурного элемента m_0 , будет определяться по формуле

$$m = m_0 N. \quad (1.8)$$

Подставим в (1.8) (1.5) и (1.6).

$$m = m_0 \nu N_A = \nu M,$$

откуда и выразим количество вещества

$$\nu = \frac{m}{M}. \quad (1.9)$$

5. Агрегатные состояния вещества

Молекулы разных веществ весьма многообразны, и учёт особенностей их строения может привести к огромным трудностям теоретического описания, поэтому используют модель материального тела.

def: Моделью материального тела называется совокупность атомов или молекул, строение которых, характер движения и взаимодействия считается известным.

В наиболее простой модели молекулы считаются материальными точками. По мере усложнения модели им можно придать объём и внутреннюю структуру. Их движение и взаимодействия можно описать на основе классической или квантовой механики.

Кроме того, свойства материального тела зависят от внешних условий, то есть от агрегатных состояний, например, лёд – вода – водяной пар.

Известно, что молекулы находятся в движении и, следовательно, обладают кинетической энергией W_k ²⁰. Кроме того, молекулы взаимодействуют между собой и, следовательно, они обладают потенциальной энергией W_p . В дальнейшем будет показано, что это силы электромагнитной природы. Легко предположить, что

Таблица 1.2

газ	жидкость	твёрдое тело
$W_k \gg W_p$	$W_k \approx W_p$	$W_k \ll W_p$

def: Агрегатными²¹ состояниями вещества называются состояния одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразными изменениями его свойств.

Признаки агрегатных состояний представим в виде таблицы.

²⁰ Для обозначения энергии используем букву W (work (англ.) – работа, труд, способность выполнять работу), как в [9]. Иногда, как дань традиции – E (ἐνέργεια (др.-греч.) – действие, деятельность, сила, мощь).

²¹ От лат. aggrego – присоединяю, связываю.

Таблица 1.3

Признаки \ Агрегатное состояние	Газ	Жидкость	Твёрдое тело
Форма	Нет	Есть (шар)	Есть
Объём	Нет	Есть	Есть
Расстояние между молекулами	Намного больше размеров молекулы	Сравнимо с размерами молекулы	Сравнимо с размерами молекулы
Характер движения молекул	Прямолинейное по ломаной линии	Колебательное около положения равновесия со скачками	Колебательное около положения равновесия

Образно говоря, газ – это редкие, быстро бегающие люди, жидкость – толпа людей, а твёрдое тело – строгие шеренги и ряды.

Следует заметить, что помимо твёрдого и газообразного агрегатных состояний существуют ещё плазма и жидкие кристаллы.

Таким образом, основные модели агрегатного состояния вещества можно представить в виде схемы 1.1.

Схема 1.1



Подводя итог, можно сказать, что предметом изучения молекулярной физики и термодинамики является материальное тело, находящееся в различных агрегатных состояниях.

6. Методы исследования систем с большим числом структурных элементов

После изучения механики возникает желание взять каждую отдельную молекулу и отследить её движение. Это *динамический* метод. Однако из-за огромного числа молекул (в 1 см^3 воздуха содержится при нормальных условиях примерно $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул) объём информации будет столь велик, что осуществить данный метод в обозримом будущем не представляется возможным. Кроме того, небольшое изменение положения одной молекулы в данный момент через некоторое время приведёт к полному изменению положения других молекул. Таким

образом, динамическое описание системы многих частиц «Неосуществимо с технической, непригодно с теоретической, бесполезно с практической точек зрения» [4, С. 10].

rem: Существует и применяется численный метод крупных частиц.

Очевидно, что отследить положение и скорости отдельных частиц нет возможности, но можно говорить о параметрах, относящихся, если не ко всей системе, то хотя бы к очень большим её частям (совокупности частиц), то есть неких средних параметрах. Это *статистический* метод, который использует хорошо разработанный в математике аппарат теории вероятностей, то есть законы поведения систем с большим числом структурных элементов.

Схема 1.2



Наконец, можно использовать понятия и величины, относящиеся ко всей системе в целом, не задумываясь об её внутренней структуре. Теория должна строиться на некоторых общих законах природы, например, закон сохранения энергии, и объяснять связь между параметрами. Такая теория по своему характеру является феноменологической, то есть интересуется внешними явлениями и закономерностями, не пытаясь выяснить внутренний механизм процессов. Это *термодинамический* метод.

rem: Сейчас достаточно редко можно встретить какой-либо метод в чистом виде, так как наиболее удачные результаты получаются при комбинировании методов (см. схему 1.2).

Термодинамика изучает термодинамически равновесные состояния тел и медленные процессы, которые могут рассматриваться как равновесные состояния, непрерывно следующие друг за другом, а также общие закономерности перехода систем в состояние термодинамического равновесия. Кроме того, с 30-х годов XX века начала развиваться термодинамика неравновесных процессов.

Молекулярно-кинетическая теория изучает не только термодинамически равновесные состояния (статистическая термодинамика), но и процессы в телах, идущие с конечными скоростями (физическая кинетика), даёт выводы уравнений состояния вещества.