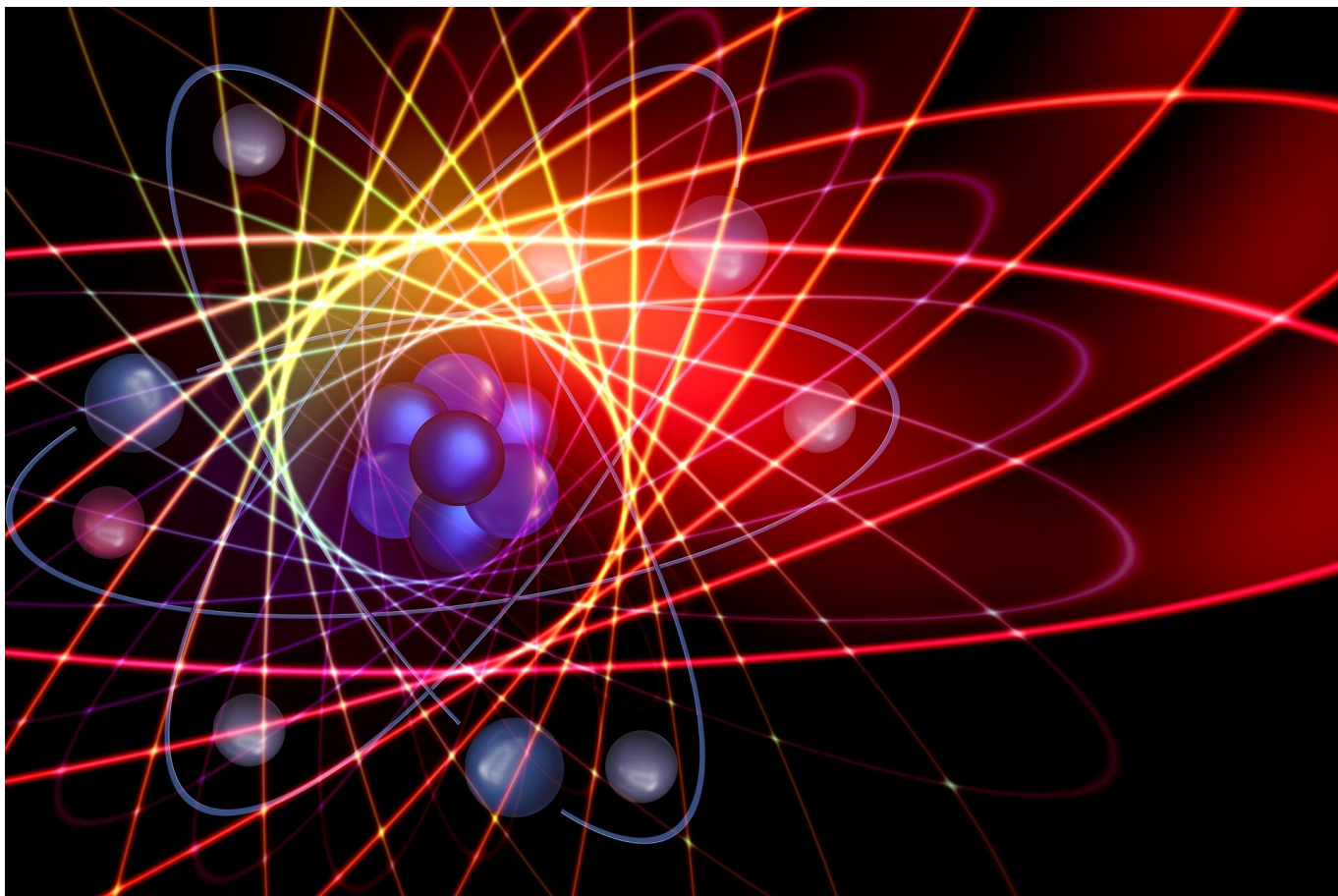
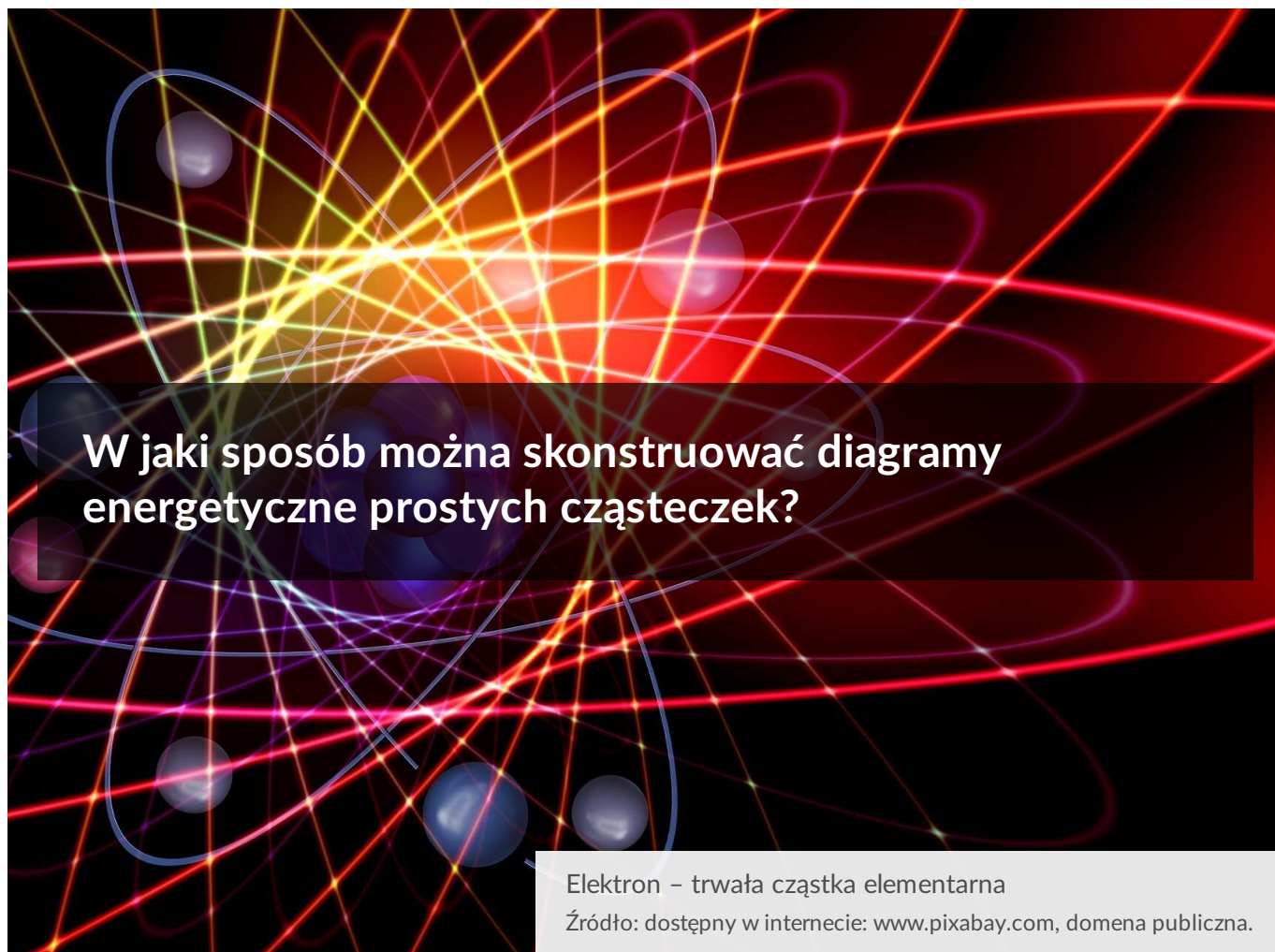




W jaki sposób można skonstruować diagramy energetyczne prostych cząsteczek?

- [Wprowadzenie](#)
- [Przeczytaj](#)
- [Film samouczek](#)
- [Sprawdź się](#)
- [Dla nauczyciela](#)



## W jaki sposób można skonstruować diagramy energetyczne prostych cząsteczek?

Elektron – trwała cząstka elementarna

Źródło: dostępny w internecie: [www.pixabay.com](http://www.pixabay.com), domena publiczna.

Opis właściwości substancji w oparciu o jej budowę molekularną stanowi istotne zagadnienie w chemii. Budowę substancji można rozpatrywać na wielu stopniach szczegółowości: od rozróżniania rodzaju wiązań (kowalencyjne czy jonowe), poprzez wzory Lewisa (elektronowe) do bardziej szczegółowych rozważań, uwzględniających rozmieszczenie elektronów na poszczególnych orbitalach molekularnych. Jednym z wielu podejść – i to wcale nie najbardziej zaawansowanym – jest zastosowanie diagramów energetycznych do przewidywania właściwości substancji. Każdy diagram energetyczny przedstawia uszeregowanie orbitali względem energii. Wiedząc, że elektrony zajmują poziomy energetyczne (czyli orbitale) zgodnie ze wzrastającą energią, otrzymujemy opis struktury elektronowej danej cząsteczki bądź jonu.

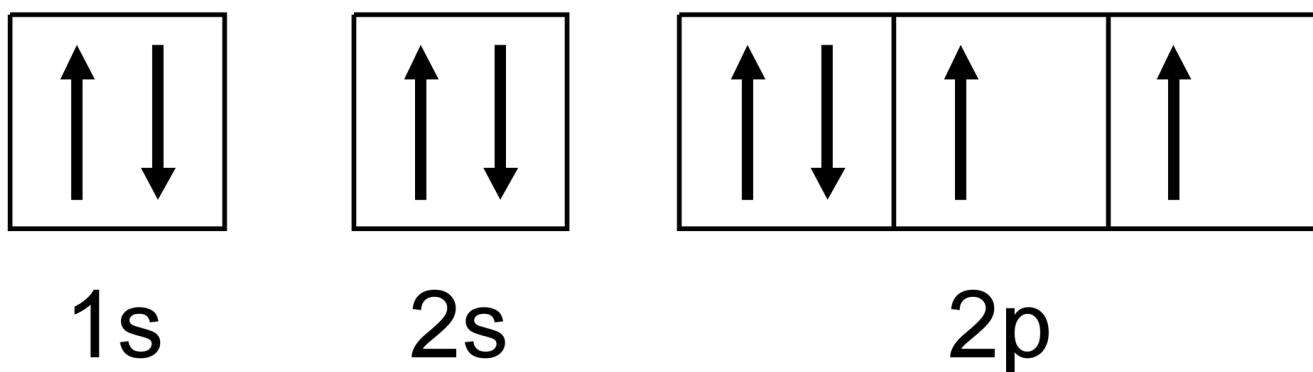
### Twoje cele

- Opiszysz zasadę konstrukcji diagramów energetycznych dla prostych cząsteczek/jonów dwuatomowych.
- Przywołasz kryteria tworzenia kombinacji liniowych orbitali atomowych.
- Rozpoznasz orbitale molekularne  $\sigma$  i  $\pi$  na podstawie ich kształtu.
- Wyznaczysz rząd wiązania oraz jego wpływ na długość wiązania.

# Przeczytaj

## Czym są molekularne orbitale? Jak można je utworzyć?

W celu opisu budowy elektronowej cząsteczek lub jonów stosujemy wzory kreskowe Lewisa. Jest to pewien uproszczony sposób prezentacji rozmieszczenia par elektronowych, tworzących daną cząsteczkę lub jon.



Zapis klatkowy dla  $\text{O}_2$

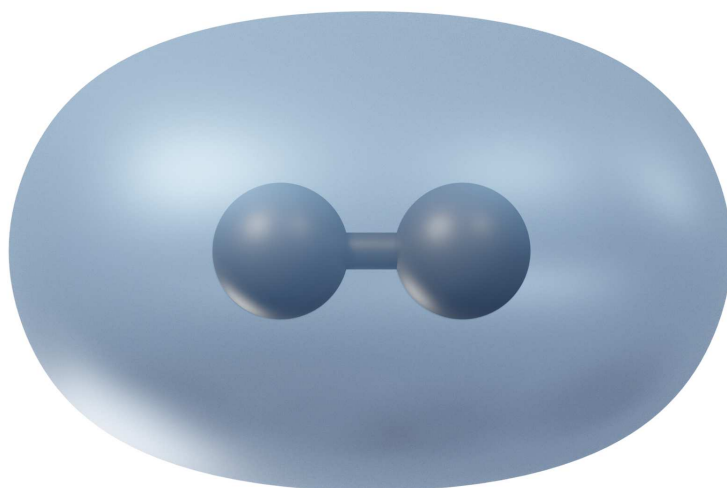
Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Dokładniejszy opis wymaga uwzględnienia **orbitali molekularnych**, czyli cząsteczkowych. Można je utworzyć poprzez odpowiednie kombinacje liniowe **orbitali atomowych** powłoki walencyjnej atomów uczestniczących w wiązaniu. Orbitale atomowe, które można użyć do tworzenia orbitali molekularnych, muszą spełniać następujące warunki:

- muszą mieć zbliżone wartości energii;
- muszą się efektywnie nakładać;
- muszą posiadać identyczną symetrię względem osi powstającego wiązania.

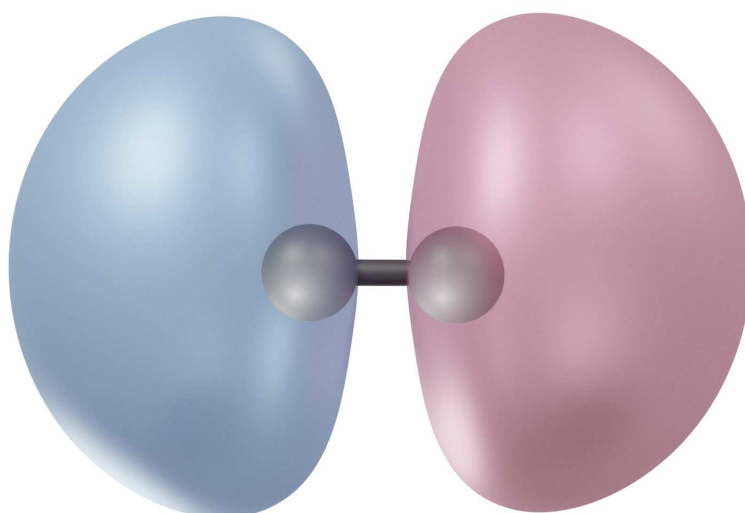
### Podział orbitali molekularnych

Istnieją różne kryteria podziału orbitali molekularnych. Ze względu na sposób nakładania wyróżniamy nakładanie czołowe ( $\sigma$ ) oraz boczne ( $\pi$ ). Ze względu na energię orbitali można wyróżnić **orbitale wiążące**, które mają energię niższą od orbitali atomowych, z których zostały utworzone, oraz **orbitale antywiązące** – posiadają energię wyższą od “macierzystych” orbitali atomowych. Generalnie, im więcej elektronów znajduje się na orbitalach wiążących, a mniej na antywiązących, tym wiązanie jest silniejsze (co za tym idzie – krótsze), a także wzrasta jego krotność, czyli rząd wiązania.



Kształt konturu wiążącego orbitalu molekularnego  $\sigma_{1s}$

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.



Kształt konturu antywiążącego orbitalu molekularnego  $\sigma_{1s}^*$  (kolor wskazuje na znak funkcji falowej)

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Niektóre orbitale atomowe nie ulegają nałożeniu w trakcie tworzenia kombinacji liniowych. Przyczynami tego mogą być: brak orbitalu o odpowiedniej symetrii, zbyt duża różnica energii lub zbyt duża odległość między atomami. Takie orbitale „przechodzą” praktycznie niezmienione do cząsteczki, w której posiadają taką samą energię, jaką miały w izolowanym atomie. Innymi słowy nie wnoszą one żadnego przyczynku do wiązania – ani stabilizującego, ani destabilizującego. Takie orbitale określa się jako **niewiążące**. W zależności od rodzaju orbitalu molekularnego ( $\sigma$  czy  $\pi$ ), powstający orbital określa się odpowiednio jako  $\sigma^n$  lub  $\pi^n$ .

## Cząsteczki i jony homoatomowe

Konstrukcja diagramów cząsteczek/jonów homoatomowych wykorzystuje nakładanie orbitali atomowych spełniających następujące warunki:

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mają zbliżoną energię                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Im mniejsza różnica energii między orbitalami atomowymi, tym nakładanie jest bardziej efektywne.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Mają taką samą symetrię względem osi wiązania                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Jeżeli oś wiązania określimy jako $y$ , wówczas orbitale typu $s$ oraz $py$ będą posiadać płaty orbitalne w osi wiązania. Stąd nakładanie $s + s$ , $py + s$ , $py + py$ da orbitale $\sigma$ . Z kolei $px + pz$ posiadają płaszczyzny węzłowe. Tutaj, ze względu na symetrię, możliwe są tylko kombinacje $px + px$ oraz $pz + pz$ , tworzące w rezultacie orbitale $\pi$ .                                                     |
| Mogą się efektywnie nakładać                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Przykładem są wiązania $\pi$ , tworzone przez pierwiastki okresu drugiego. Pierwiastki okresu trzeciego i kolejnych posiadają wyraźnie większe promienie atomowe w stosunku do pierwiastków okresu drugiego. Wskutek większej odległości między atomami, nakładanie boczne orbitali atomowych jest dużo słabsze, co jest widoczne w mniejszej tendencji do tworzenia wiązań $\pi$ przez atomy pierwiastków okresu 3. i kolejnych. |

## Cząsteczki i jony heteroatomowe

W przypadku diagramów dla cząsteczek/jonów heteroatomowych sytuacja się komplikuje z powodu konieczności **uwzględnienia różnic energii orbitali atomowych poszczególnych atomów**. Zasadniczą regułą jest, że orbitale walencyjne atomu pierwiastka o wyższej elektroujemności mają energię niższą od orbitali walencyjnych atomu pierwiastka o niższej elektroujemności. Wskutek nakładania tych orbitali atomowych powstają dwa orbitale molekularne (cząsteczkowe). Orbital o niższej energii (czyli wiążący) posiada dominujący udział orbitalu atomowego pierwiastka bardziej elektroujemnego. Na tym orbitalu będzie znajdować się para elektronowa (wiążąca), co jest zgodne z polaryzacją wiązania. Orbital o wyższej energii (antywiązący) będzie nieobsadzony.

Krańcowym przypadkiem będzie sytuacja, gdy różnica elektroujemności będzie tak duża, że nakładanie nie będzie praktycznie możliwe. Oczywiście można zaproponować orbitale molekularne pełniące funkcje wiążące i antywiążące, ale będą one praktycznie tożsame z orbitalami atomowymi atomów: odpowiednio bardziej elektroujemnego („wiązący”) i mniej elektroujemnego („antywiązący”). Elektrony będą preferować orbitale o jak najniższej energii, lokując się na atomie pierwiastka o wyższej elektroujemności, co odpowiada sytuacji wiązania jonowego. Diagramy energetyczne dla cząsteczek/jonów dwuatomowych posiadających wiązania  $\pi$  są bardziej skomplikowane, a ich konstrukcja wymaga uwzględnienia danych doświadczalnych. Z kolei diagramy energetyczne dla cząsteczek wieloatomowych przedstawiają jeszcze wyższy stopień skomplikowania, z powodu konieczności uwzględnienia bardziej subtelnych efektów, które prowadzą do konstrukcji orbitali wielocentrowych, tj. złożonych z więcej niż dwóch orbitali atomowych.

## Słownik

### **orbital atomowy**

funkcja falowa charakteryzująca zachowanie elektronu w oparciu o zestaw liczb kwantowych; prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym punkcie jest proporcjonalne do kwadratu z bezwzględnej wartości tej funkcji w tym punkcie

### **orbital molekularny**

orbital utworzony poprzez kombinacje liniowe orbitali atomowych; liczba orbitali molekularnych musi równać się liczbie orbitali atomowych; jeżeli do kombinacji wzięto dwa orbitale atomowe o takiej samej bądź zbliżonej energii, wówczas otrzymuje się dwa orbitale molekularne różniące się energią: wiążący i antywiązący

### **orbital $\pi$ (sigma)**

orbital molekularny otrzymany poprzez nałożenie czołowe orbitali atomowych; posiada maksymalną gęstość elektronową na osi wiązania

### **orbital $\pi$ (pi)**

orbital molekularny otrzymany poprzez nałożenie boczne orbitali atomowych; posiada płaszczyznę węzłową na osi wiązania – prawdopodobieństwo znalezienia elektronu na osi wiązania wynosi zero

### **orbital wiążący**

orbital molekularny o energii niższej od orbitali atomowych, z których został utworzony; posiada płaty orbitalne w przestrzeni pomiędzy atomami; obsadzenie elektronami powoduje obniżenie energii całego układu, czyli stabilizację cząsteczki

### **orbital antywiązący**

orbital molekularny o energii wyższej od orbitali atomowych, z których został utworzony; posiada płaty orbitalne umiejscowione z dala od wiązania pomiędzy atomami; obsadzenie

elektronami powoduje podwyższenie energii całego układu, czyli destabilizację cząsteczki

#### **orbital niewiążący**

orbital molekularny o energii zbliżonej do orbitali atomowych, z których został utworzony; nie wywołuje efektu stabilizującego ani destabilizującego wiązania; typowym przykładem orbitali niewiążących są wolne pary elektronowe znajdujące się na niektórych atomach w cząsteczce

#### **płat orbitalny**

przestrzeń zawierająca punkty, w których prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest duże, np. większe od 0,9; kształt płatów, ich liczba oraz rozmieszczenie w przestrzeni jest charakterystyczną cechą poszczególnych orbitali i pozwala na ich łatwe odróżnienie, np. wszystkie orbitale atomowe *s* posiadają sferyczne płaty orbitalne

#### **płaszczyzna węzłowa**

płaszczyzna, w której prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wynosi zero

## **Bibliografia**

Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, Warszawa 1997 i wyd. następne.

# Film samouczek

---

## Polecenie 1

Czy wiesz, w jaki sposób konstruuje się diagramy energetyczne prostych związków? Zapoznaj się z filmem samouczkiem, a następnie sprawdź swoją wiedzę, rozwiązując poniższe zadania.

**W jaki sposób można skonstruować diagramy energetyczne prostych cząsteczek?**

Film dostępny pod adresem </preview/resource/R18VCZtUH3MFC>

Film samouczek pt. „W jaki sposób można skonstruować diagramy energetyczne prostych cząsteczek?”

Źródło: GroMar Sp. z o.o., Krystyna Tesak, licencja: CC BY-SA 3.0.

Film dotyczy konstruowania diagramów energetycznych.

---

## Ćwiczenie 1

Wybierz poprawne dokończenie poniższego zdania.

W cząsteczce  $N_2$  orbitale wiążące to:

☐  $\sigma 2p_z, 2p_z, \pi 2s, 2s, \sigma 2p_y, 2p_y, \pi 2p_x, 2p_x$

☐  $\pi p_y, 2p_y, \pi 2p_z, 2p_z$

☐  $\sigma 2s, 2s, \pi 2p_z, 2p_z, \pi 2p_x, 2p_x, \sigma 2p_y, 2p_y$

☐  $\sigma 2s, 2s, \sigma 2p_y, 2p_y$

## Ćwiczenie 2

Zaznacz wszystkie prawidłowe sformułowania.

☐ Orbitale  $2p_y$  nakładają się czołowo, tworząc orbitale molekularne  $\sigma$ .

☐ Orbitale  $2p_z$  oraz  $2p_x$ , pochodzące od różnych atomów, nakładają się boczenie, tworząc zarówno wiążące, jak i niewiążące orbitale molekularne  $\pi$ .

☐ Liczba orbitali atomowych jest równa liczbie powstałych orbitali molekularnych.

☐ Orbitale  $2p_z$  oraz  $2p_x$ , pochodzące od różnych atomów, nakładają się boczenie, tworząc wyłącznie antywiążące orbitale molekularne  $\pi$ .

☐ Orbitale  $2p_y$  nakładają się czołowo, tworząc orbitale molekularne  $\pi$ .

☐ Różnica energii pomiędzy utworzonym orbitalem antywiążącym a orbitalami atomowymi jest mniejsza od różnicy energii pomiędzy orbitalem wiążącym a orbitalami atomowymi.

# Sprawdź się

Pokaż ćwiczenia:   

## Ćwiczenie 1



Wiązanie w cząsteczce fluoru  $F_2$  jest krótsze od wiązania w anionie nadtlenkowym ( $O_2^{2-}$ ). Co jest tego przyczyną? Wskaż prawidłową odpowiedź.

- ☐ Większa liczba elektronów w  $O_2^{2-}$  niż  $F_2$ .
- ☐ Wyższy rząd wiązania w  $F_2$  niż  $O_2^{2-}$ .
- ☐ Ładunek ujemny anionu nadtlenkowego.
- ☐ Mniejszy promień atomowy fluoru niż tlenu.

## Ćwiczenie 2



Cząsteczki/jony, które posiadają taką samą liczbę elektronów walencyjnych i analogiczną budowę, określa się jako izoelektronowe, np. CO i  $CN^-$ . Zaznacz, która cząsteczka/ion jest cząsteczką izoelektronową/jonem izoelektronowym do cząsteczki azotu ( $N_2$ ).

- ☐  $C_2^{2-}$
- ☐  $O_2$
- ☐  $O_2^{2-}$
- ☐  $B_2$

### Ćwiczenie 3



Wskaż zdania prawdziwe, określające orbitale niewiążące.

☐

Ich obsadzenia nie uwzględnia się przy liczeniu rzędu wiązania.

☐

We wzorze Lewisa odpowiadają wolnym parom elektronowym.

☐

Są utworzone z orbitali atomowych, które nie nałożyły się z orbitalami pochodzącymi z drugiego atomu.

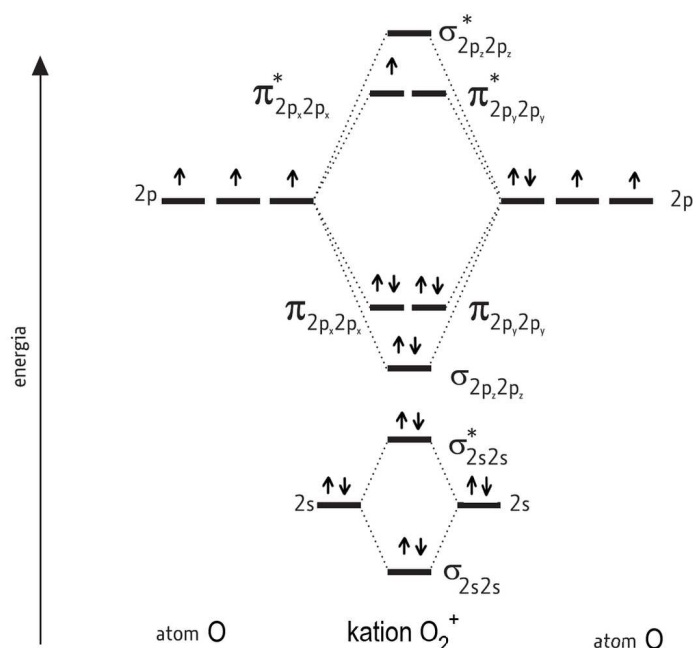
☐

To każdy orbital, który jest nieobsadzony elektronami w stanie podstawowym cząsteczki.

## Ćwiczenie 4



W reakcji tlenu z bardzo silnym utleniaczem może dojść do oderwania jednego elektronu od cząsteczki  $O_2$ , co prowadzi do utworzenia kationu dioksygenylu o wzorze  $O_2^+$ . Wybierz prawidłowe odpowiedzi w oparciu o diagram energetyczny.



Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Kation dioksygenylu posiada ☐ parzystą ☐ nieparzystą ☐ liczbę elektronów, natomiast rząd wiązania wynosi ☐ 1,5 ☐ 2 ☐ 2,5 ☐.

## Ćwiczenie 5



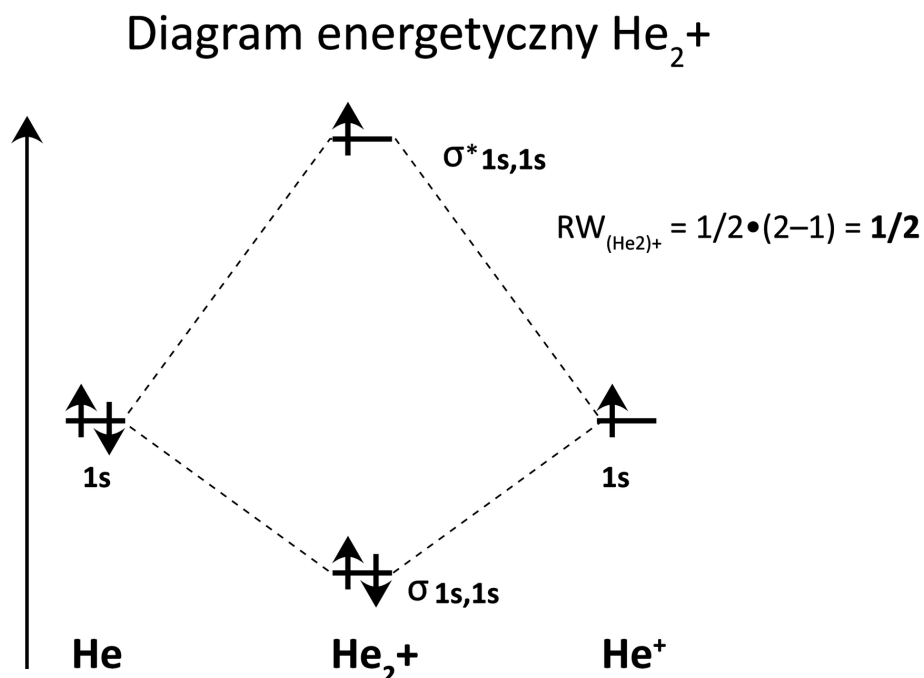
Uzupełnij poniższy tekst w oparciu o diagram energetyczny.

W cząsteczce HF orbital wiążący jest określony jako ☐  $\sigma 1s2s$  ☐  $\sigma s1s2py$  ☐  $\pi 1s2s$  ☐  $\pi 1s2py$  ☐ i posiada większy udział orbitalu walencyjnego wodoru ☐ fluoru ☐, przez co para wiążąca jest przesunięta w stronę atomu wodoru ☐ fluoru ☐. Liczba elektronów na orbitalu antywiązącym w cząsteczce HF wynosi ☐ 0 ☐ 1 ☐ 2 ☐.

## Ćwiczenie 6



W oparciu o diagram energetyczny określ, czy może istnieć jon  $\text{He}_2^+$ . Odpowiedź uzasadnij, obliczając rząd wiązania.



Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je we wskazanym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

## Ćwiczenie 7



W fazie gazowej lit może tworzyć cząsteczki dwuatomowe. Narysuj diagram energetyczny cząsteczki  $\text{Li}_2$ .

Odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je we wskazanym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

## Ćwiczenie 8



Charakter wiązania w cząsteczkach heteroatomowych zmienia się płynnie, w zależności od udziału wiązania jonowego – od kowalencyjnego poprzez kowalencyjne spolaryzowane do jonowego. W rzeczywistości nie ma ścisłego kryterium, które wyznaczałoby, kiedy wiązanie jest jonowe. Można więc obliczyć udział wiązania jonowego wzrastającego z różnicą elektroujemności, ale zależy to także od wartości elektroujemności połączonych atomów. Stosując wzór:

$$16 \cdot |x_2 - x_1| + 3,5 \cdot |x_2 - x_1|^2$$

można wyliczyć, że nawet dla CsF charakter jonowy wiązania wynosi ok. 91%.

Oblicz udział jonowy wiązania w LiH i skonstruuj diagram energetyczny, uwzględniając przyczynek kowalencyjny.

Odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je we wskazanym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

# Dla nauczyciela

---

## Scenariusz zajęć

**Autor:** Elżbieta Korzeniak, Krzysztof Błaszczak

**Przedmiot:** chemia

**Temat:** W jaki sposób można skonstruować diagramy energetyczne prostych cząsteczek?

**Grupa docelowa:** III etap edukacyjny, liceum, technikum, zakres podstawowy i rozszerzony; uczniowie III etapu edukacyjnego – kształcenie w zakresie podstawowym i rozszerzonym

## Podstawa programowa:

Poziom podstawowy i rozszerzony

Wymagania ogólne

I. Pozyskiwanie, przetwarzanie i tworzenie informacji. Uczeń:

3) konstruuje wykresy, tabele i schematy na podstawie dostępnych informacji.

II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów. Uczeń:

4) wskazuje na związek między właściwościami substancji a ich budową chemiczną.

## Kształtowane kompetencje kluczowe:

- kompetencje w zakresie rozumienia i tworzenia informacji;
- kompetencje matematyczne oraz kompetencje w zakresie nauk przyrodniczych, technologii i inżynierii;
- kompetencje cyfrowe;
- kompetencje osobiste, społeczne i w zakresie umiejętności uczenia się.

## Cele operacyjne:

**Uczeń:**

- interpretuje zasadę konstrukcji diagramów energetycznych dla prostych cząsteczek/jonów dwuatomowych;
- omawia kryteria tworzenia kombinacji liniowych orbitali atomowych;
- wskazuje orbitale molekularne  $\sigma$  i  $\pi$  na podstawie ich kształtów.

## Strategie nauczania:

- asocjacyjna.

### **Metody i techniki nauczania:**

- dyskusja dydaktyczna;
- burza mózgów;
- film samouczek;
- ćwiczenia uczniowskie;
- analiza materiału źródłowego;
- technika zdań podsumowujących.

### **Formy pracy:**

- praca zbiorowa;
- praca w grupach;
- praca indywidualna.

### **Środki dydaktyczne:**

- komputery z głośnikami, słuchawkami i dostępem do Internetu;
- zasoby multimedialne zawarte w e-materiale;
- rzutnik multimedialny;
- tablica interaktywna/tablica i kreda, pisak.

### **Przebieg zajęć**

#### **Faza wstępna:**

1. Zaciekawienie i dyskusja. Nauczyciel wykorzystuje informacje zawarte we wprowadzeniu e-materiału.
2. Rozpoznawanie wiedzy wyjściowej uczniów. Omówienie zasad nakładania orbitali oraz ich zastosowanie na przykładzie konstrukcji diagramów energetycznych prostych cząsteczek.
3. Ustalenie celów lekcji. Nauczyciel podaje temat zajęć i wspólnie z uczniami ustala cele lekcji, które uczniowie zapisują w portfolio.

#### **Faza realizacyjna:**

1. Nauczyciel wyświetla na tablicy multimedialnej film samouczek dotyczący konstruowania diagramów energetycznych prostych cząsteczek. Uczniowie w parach wykonują zawarte w medium ćwiczenia.
2. Nauczyciel wyjaśnia założenia teorii liniowej kombinacji orbitali atomowych, a potem stosuje tę teorię w celu skonstruowania diagramu dla cząsteczki wodoru.
3. Uczniowie na wskazanych przykładach (np. cząsteczka  $H_2$ , hipotetyczna cząsteczka  $He_2$ ) określają orbital wiążący i orbital antywiążący oraz nakładanie czołowe – sigma

oraz nakładanie boczne pi wskutek nakładania 2s i 2p.

4. Analiza diagramu energetycznego dla cząsteczki azotu, cząsteczki tlenu i cząsteczki fluoru i obliczenie rzędu wiązania.
5. We wskazanych przykładach uczniowie obliczają rząd wiązania.
6. Omówienie przypadku jonu nadtlennego – izoelektronowego z cząsteczką fluoru.
7. Omówienie sposobu konstrukcji diagramu cząsteczki HF i wprowadzenie pojęcia orbitalu niewiążącego.
8. Uczniowie samodzielnie sprawdzają swoją wiedzę, wykonując ćwiczenia zawarte w e-materiale w zakładce „Sprawdź się”.

### **Faza podsumowująca:**

1. Nauczyciel sprawdza wiedzę uczniów, wykorzystując pytania:
  - Czy istnieje cząsteczka litu? Odpowiedź uzasadnij konstruując diagram energetyczny dla  $\text{Li}_2$ .
  - Dlaczego gazy szlachetne nie tworzą cząsteczek?
  - Czy cząsteczka fluoru i cząsteczka tlenu są izoelektronowe? Odpowiedź uzasadnij.
  - Jaką liczbę elektronów posiada kation dioksygenyłu?
  - W cząsteczce HCl istnieje wiązanie sigma powstałe wskutek nałożenia orbitalu 1s atomu wodoru oraz 3pz atomu chloru. Wymień, które orbitale atomowe chloru przechodzą w orbitale molekularne niewiążące w cząsteczce HCl.
2. Jako podsumowanie lekcji nauczyciel może wykorzystać zdania do uzupełnienia, które uczniowie również zamieszczają w swoim portfolio:
  - Przypomniałem/łam sobie, że...
  - Co było dla mnie łatwe...
  - Czego się nauczyłam/łem...
  - Co sprawiało mi trudność...

### **Praca domowa:**

Uczniowie wykonują pozostałe ćwiczenia zawarte w e-materiale – „Sprawdź się”.

### **Wskazówki metodyczne opisujące różne zastosowania multimedium:**

Film samouczek może być wykorzystany przez uczniów podczas lekcji bieżącej lub na kolejnym przedmiotowym. Również uczniowie nieobecni na lekcji mogą wykorzystać film jako uzupełnienie luk kompetencyjnych.

### **Materiały pomocnicze:**

1. Polecenia podsumowujące (nauczyciel przed lekcją zapisuje je na niewielkich kartkach):

- Czy istnieje cząsteczka litu?
- Dlaczego gazy szlachetne nie tworzą cząsteczek? Odpowiedź uzasadnij konstruując diagram energetyczny dla hipotetycznej cząsteczki  $\text{He}_2$ .
- Jakie to są cząsteczki/jony izoelektronowe?
- Jaką liczbę elektronów posiada kation dioksygenylu?
- Czy orbitale niewiążące są utworzone z orbitali atomowych, które nie nałożyły się z orbitalami pochodzącymi z drugiego atomu?