



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Química

Programa Educativo

Ingeniería Química

Unidad de Aprendizaje

Materia, estructura y propiedades

Diapositivas

Unidad I

Autor

Q. Frazzi Gómez Martínez

agosto de 2015

Presentación:

Este material fue elaborado con el propósito principal de indicar a los estudiantes de manera ilustrativa, clara y concreta los conceptos que requiere dominar para iniciar el estudio de la materia y de las propiedades que esta presenta.

Se recomienda al estudiante revisar el presente material para elaborar sus notas, en algunas imágenes se incluyen textos en el idioma inglés, este hecho pretende familiarizarlo con los términos técnicos asociados a esta disciplina, encontrará algunos ejercicios o retos marcados con esta figura  en todos los casos habrá que revisar la solución o proponer una respuesta.

En el aula se realizarán ejercicios básicos y se resolverán las dudas de los estudiantes, finalmente a manera de repaso se sugiere leer minuciosamente los capítulos 1 y 2 de la bibliografía recomendada.

Recuerde que... Para disfrutar de los frutos el labrador debe trabajar primero.



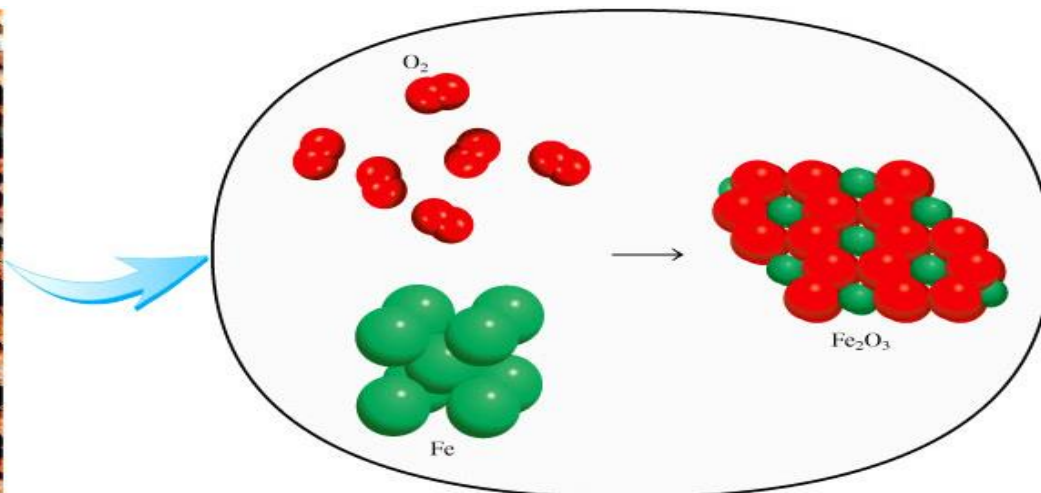
Unidad I

Conceptos Fundamentales



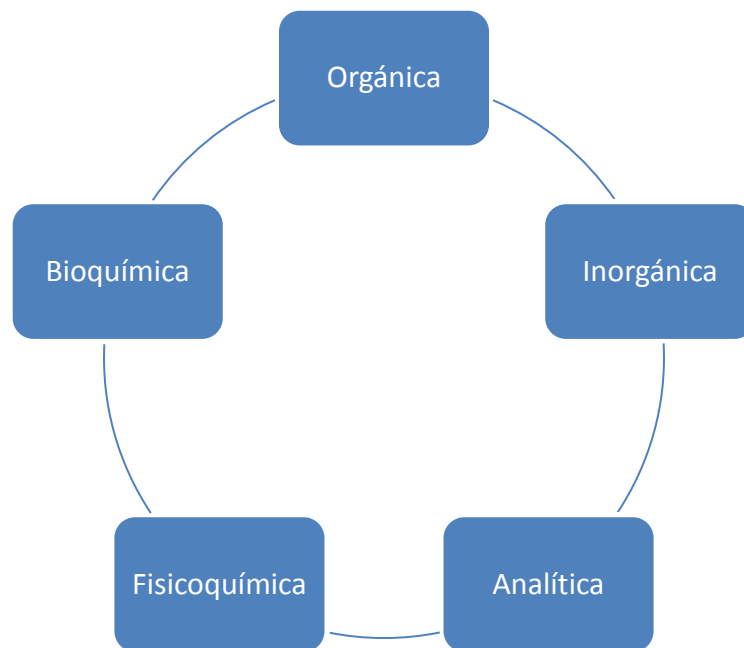
1.1 Química una Ciencia Moderna

¿Por qué estudiar Química?



Porque permite comprender el mundo y su funcionamiento.

La **QUIMICA** es la ciencia que estudia la composición, la estructura y los cambios que experimenta la materia.



Casi todos los estudios comprenden a mas de una de una de las áreas tradicionales de la Química.

Antecedentes de la Química



www.DharaShanti.com



Aunque la Química tiene sus raíces en la tecnología antigua, los principios científicos que rigen esta ciencia aparecieron en la última parte del siglo XVIII.

Química como Ciencia



Antoine Lavoisier
1743-1794

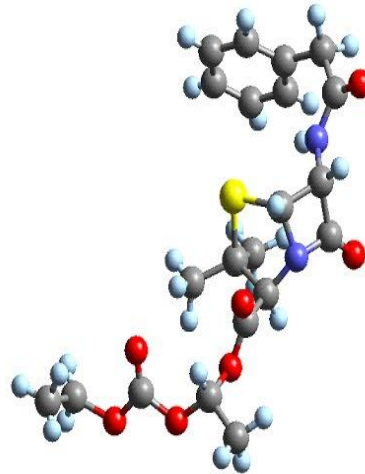
Lavoisier fue uno de los primeros científicos que insistió en el uso de la balanza en la investigación química, gracias a esto pudo proponer la:

Ley de la Conservación de la Materia

Lavoisier escribió en 1789 el primer libro de Química titulado:

Traité Élémentaire de Chimie

Química Actual

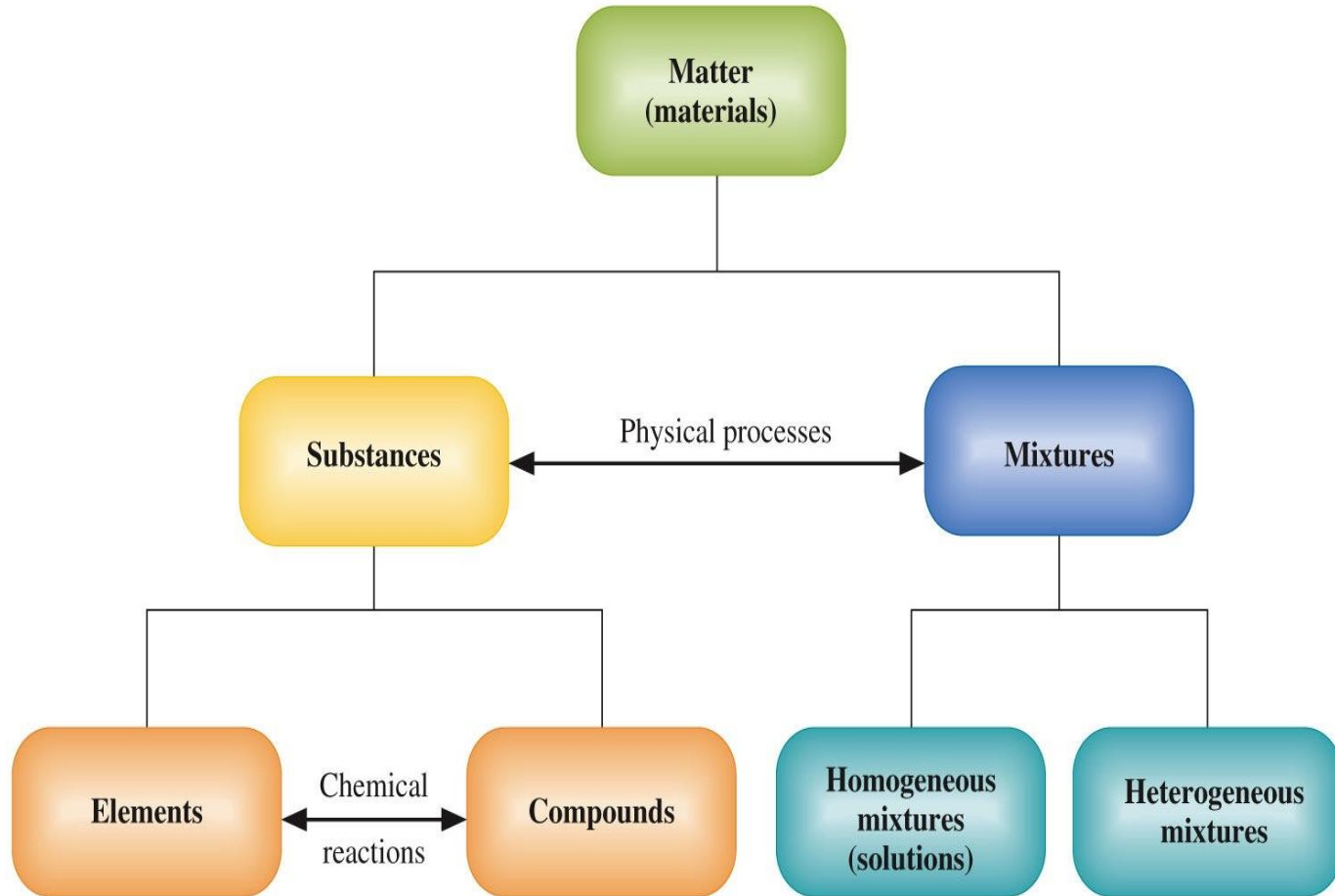


La química es una ciencia moderna, activa y en evolución.



1.2 Propiedades de la Materia

Clasificación de la Materia



Toda sustancia tiene un conjunto único de propiedades que la caracterizan.

Propiedad física.- característica que puede observarse en un material sin modificar su identidad química.

Propiedad química.- característica de un material que involucra un cambio en su identidad química.

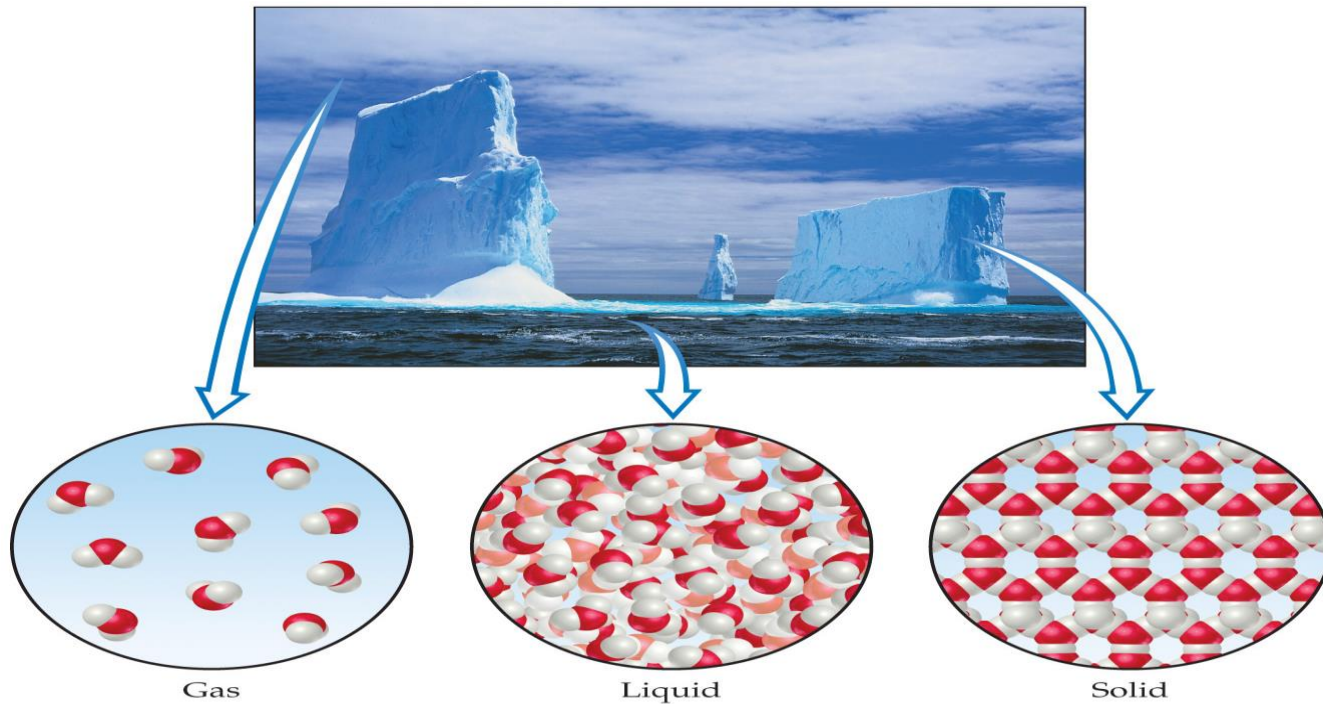
Propiedades: Generales, particulares, intensivas y extensivas.

TABLE 1.3 ■ Comparison of Water, Hydrogen, and Oxygen

	Water	Hydrogen	Oxygen
State ^a	Liquid	Gas	Gas
Normal boiling point	100 °C	−253 °C	−183 °C
Density ^a	1000 g/L	0.084 g/L	1.33 g/L
Flammable	No	Yes	No

^aAt room temperature and atmospheric pressure. (See Section 10.2.)

Rigidez y compresibilidad pueden usarse para definir a los tres estados de la materia o estados de agregación molecular.



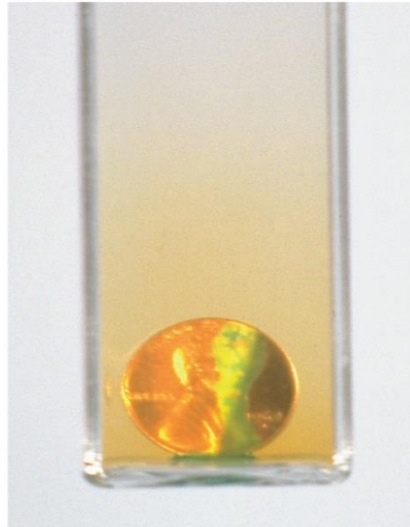
Pueden existir conversiones entre los tres estados sin que cambie la composición de la sustancia.

Durante un **cambio físico** se afecta la forma de la materia pero no su identidad química.

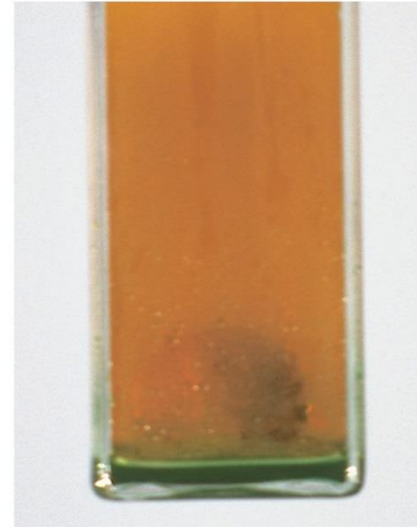
Durante un **cambio químico** también conocido como reacción química uno o más tipos de materia se transforman en un nuevo tipo de materia.



(a)

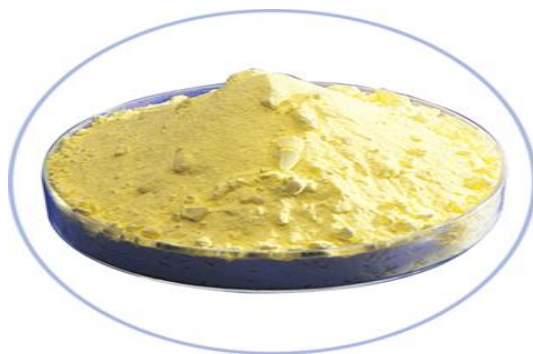


(b)



(c)

I. Remsen en su libro publicado en 1901 , describe sus experiencias con las reacciones químicas.



Sulfur (S₈)

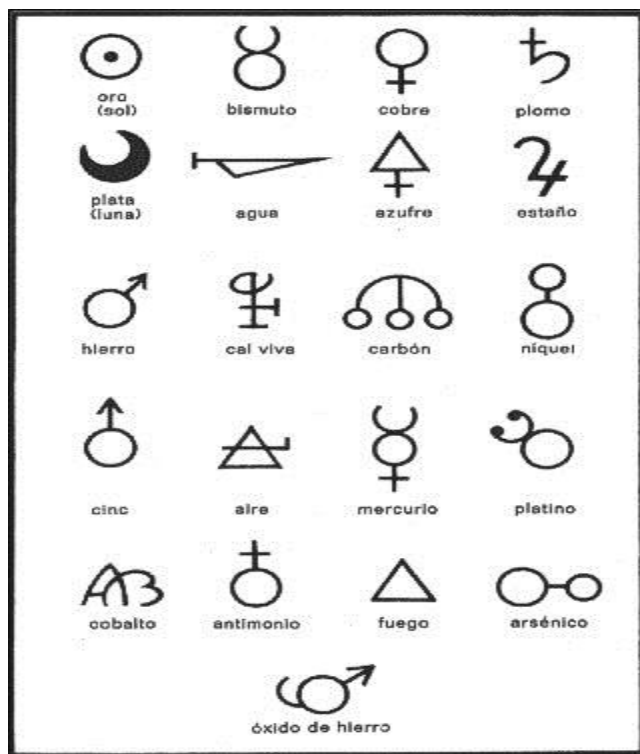


Mercury(II) iodide (HgI₂)

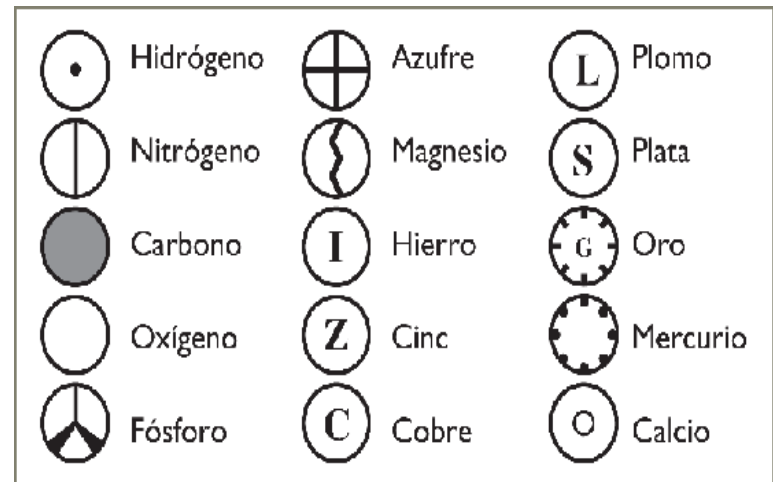
1.3 Elementos y Compuestos

Sustancia tipo de materia que tiene siempre las mismas propiedades.

Elemento sustancia que no puede descomponerse por medio de alguna reacción química en sustancias más sencillas.



Símbolos de los alquimistas



Símbolos de Dalton

Lavoisier enlistó 33 elementos , 20 siguen vigentes.

Actualmente se conocen 113 elementos.

En 1830 J. J Berzelius propuso el uso de letras como símbolos de los elementos.

Se llama **tabla periódica** al arreglo tabular de elementos en periodos y grupos, destacando la repetición regular de las propiedades.

Ancient times

Middle Ages–1700

1735–1843

1843–1886

1894–1918

1923–1961

1965–

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	(113)	114	(115)	116	(117)	(118)	
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Los elementos se clasifican en: metales, no metales y metaloides.

The Elements

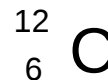
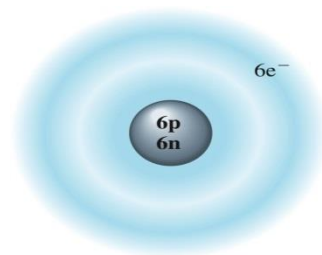
La partícula más pequeña de un elemento que conserva su identidad cuando se somete a cambios físicos y químicos se llama átomo.

Los átomos se componen principalmente de tres partículas fundamentales: protón, electrón y neutrón.

El número atómico (Z) determina el número de protones del núcleo atómico.

El número de masa (A) es el número total de protones y neutrones en el núcleo.

Un núclido es un átomo caracterizado por su número atómico y su número másico.



La escala de masa atómica de Dalton basada en el hidrógeno fue remplazada por una basada en el oxígeno y en 1961 por la escala de masa actual.

La **unidad de masa atómica (uma)** es una unidad de masa igual a exactamente un doceavo de la masa de un átomo de carbono-12.

La masa atómica se determina por medio de un instrumento llamado Espectrómetro de Masa.

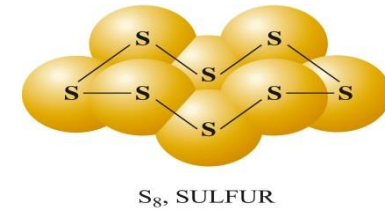
Table 2.2 **Properties of the Electron, Proton, and Neutron**

Particle	Mass (kg)	Charge (C)	Mass (amu)*	Charge (e)
Electron	9.10938×10^{-31}	-1.60218×10^{-19}	0.00055	-1
Proton	1.67262×10^{-27}	$+1.60218 \times 10^{-19}$	1.00728	+1
Neutron	1.67493×10^{-27}	0	1.00866	0

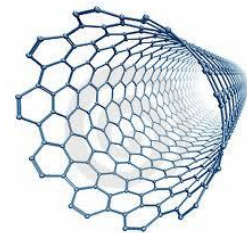
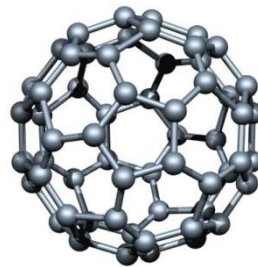
*The atomic mass unit (amu) equals 1.66054×10^{-27} kg.

Los átomos de un mismo elemento con diferente estructura se conocen como **alótropos**.

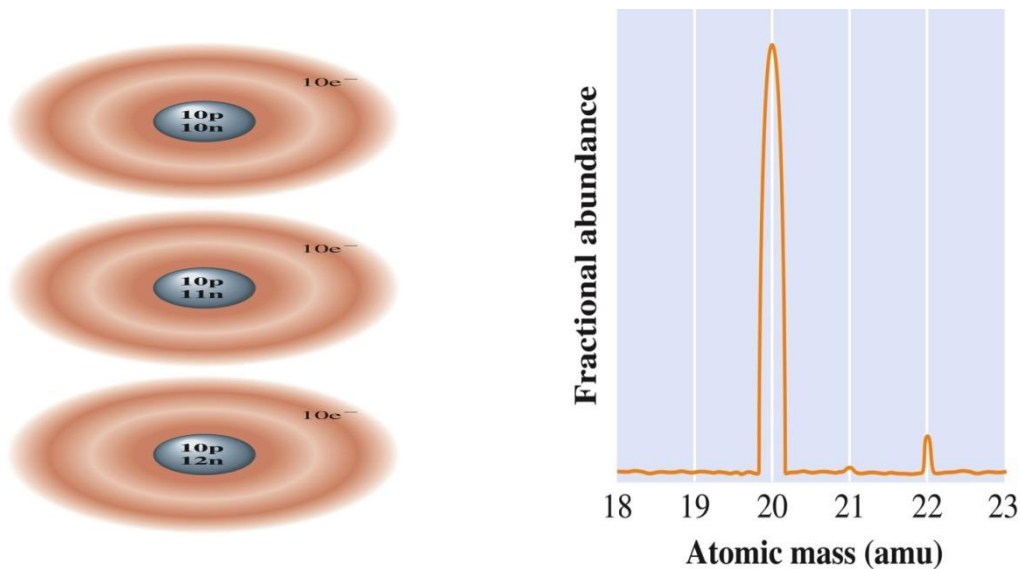
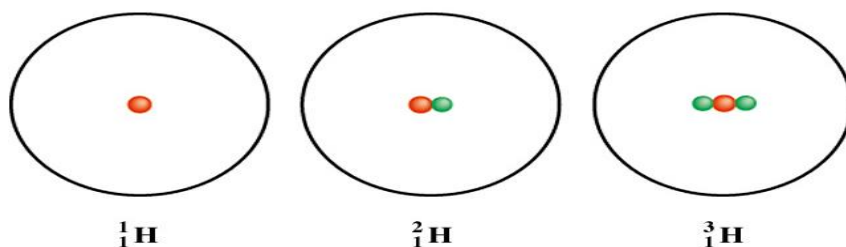
Solo algunos elementos presenta formas alotrópicas.



Los alótropos del carbono son los mas conocidos.



Todos los elementos tienen **isótopos** que son átomos cuyos núcleos tienen el mismo número atómico pero número de masa distintos.



Un **ión** es una partícula con carga eléctrica formada por la ganancia o pérdida de electrones.

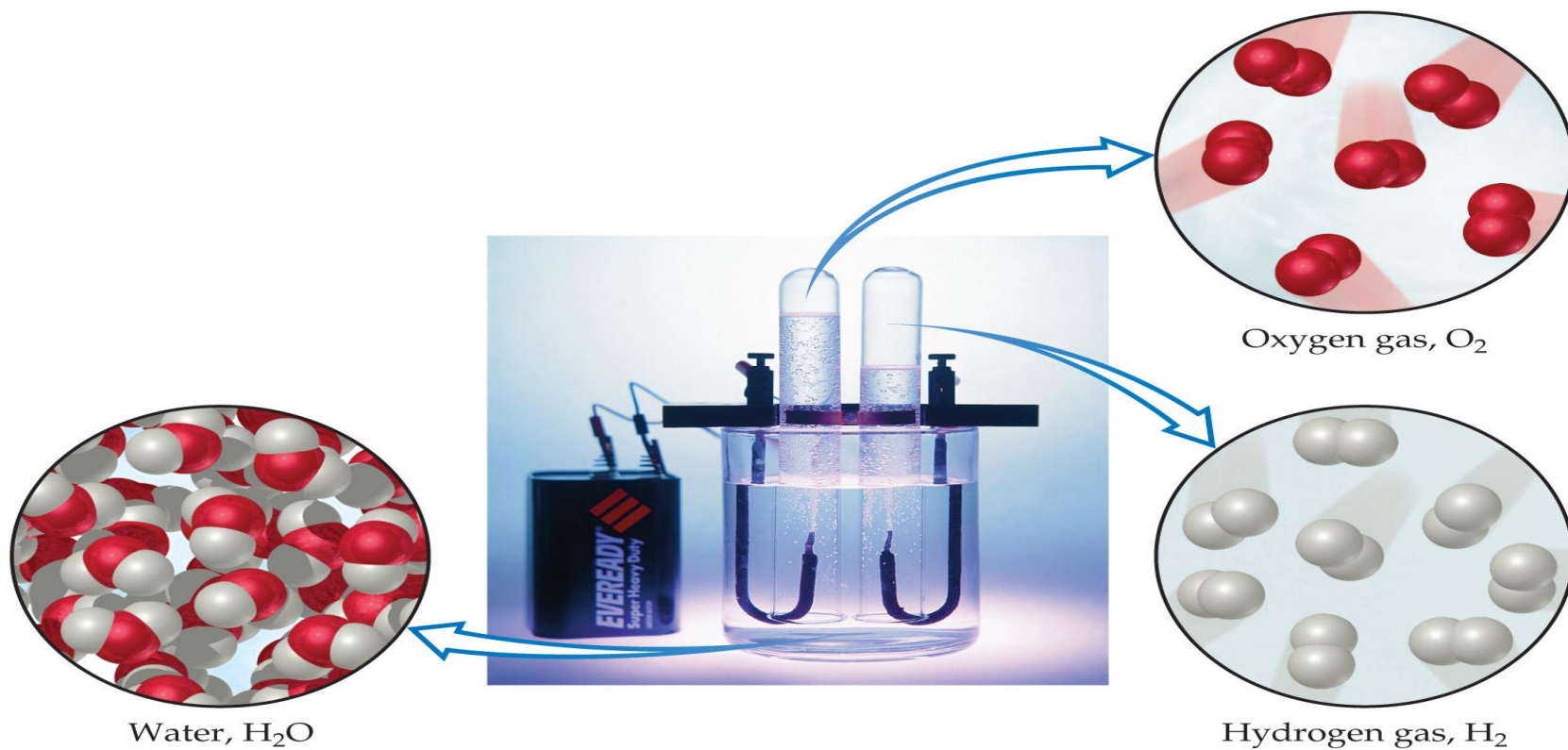
Un **anión** es una partícula con carga negativa.



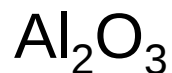
Un **catión** es una partícula con carga positiva.



Un **compuesto** es una sustancia constituida por átomos de dos o más elementos unidos químicamente.



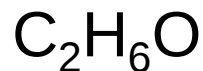
La **fórmula química** utiliza símbolos con subíndices numéricos para indicar las proporciones relativas de los átomos que forman el compuesto.



Los compuestos se pueden clasificar en iónicos y moleculares.

La **molécula** se define como un grupo definido de átomos enlazados que puede tener una existencia estable e independiente.

La **fórmula molecular** indica el número exacto de átomos de un elemento en una molécula.

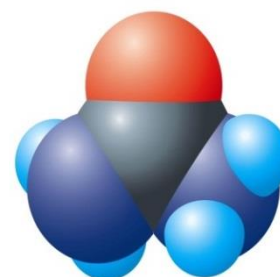
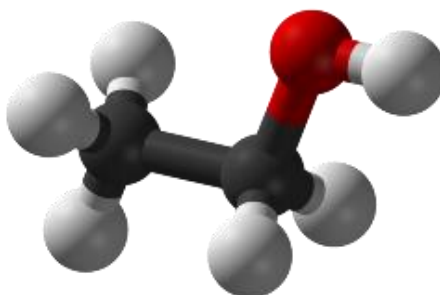
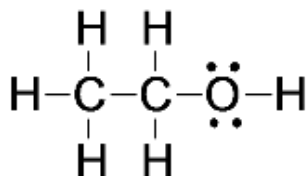


Una **fórmula estructural** muestra cómo se enlazan los átomos en una molécula.



Para representar a una molécula se utilizan **modelos moleculares**.

El modelo de barras y esferas muestra los enlaces y los ángulos de enlace de manera clara, el modelo compacto es una expresión mas realista del espacio ocupado por los átomos.



Leyes Ponderales de la Química.

Ley de la Conservación de la materia.

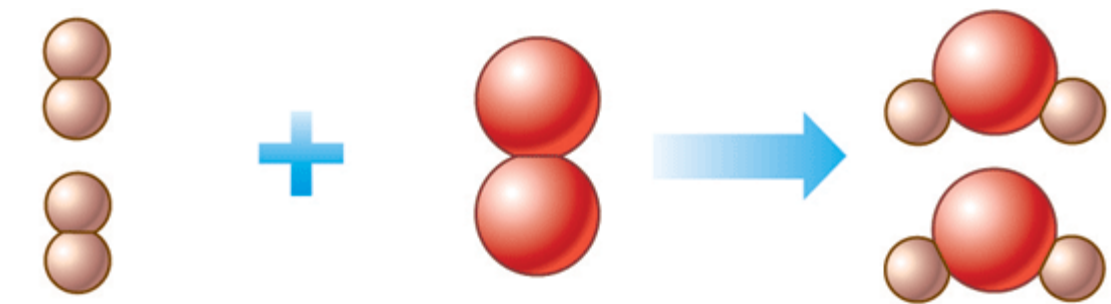
Antoine Lavoisier (1743-1794)

Ley de las proporciones definidas.

Joseph Louis Proust (1754-1826)

Ley de las composiciones múltiples.

Jonh Dalton (1766-1844)

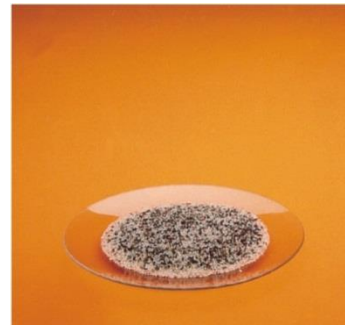


Las **mezclas** resultan de la combinación de dos o más sustancias puras en la que cada sustancia conserva su composición propia y sus propiedades.

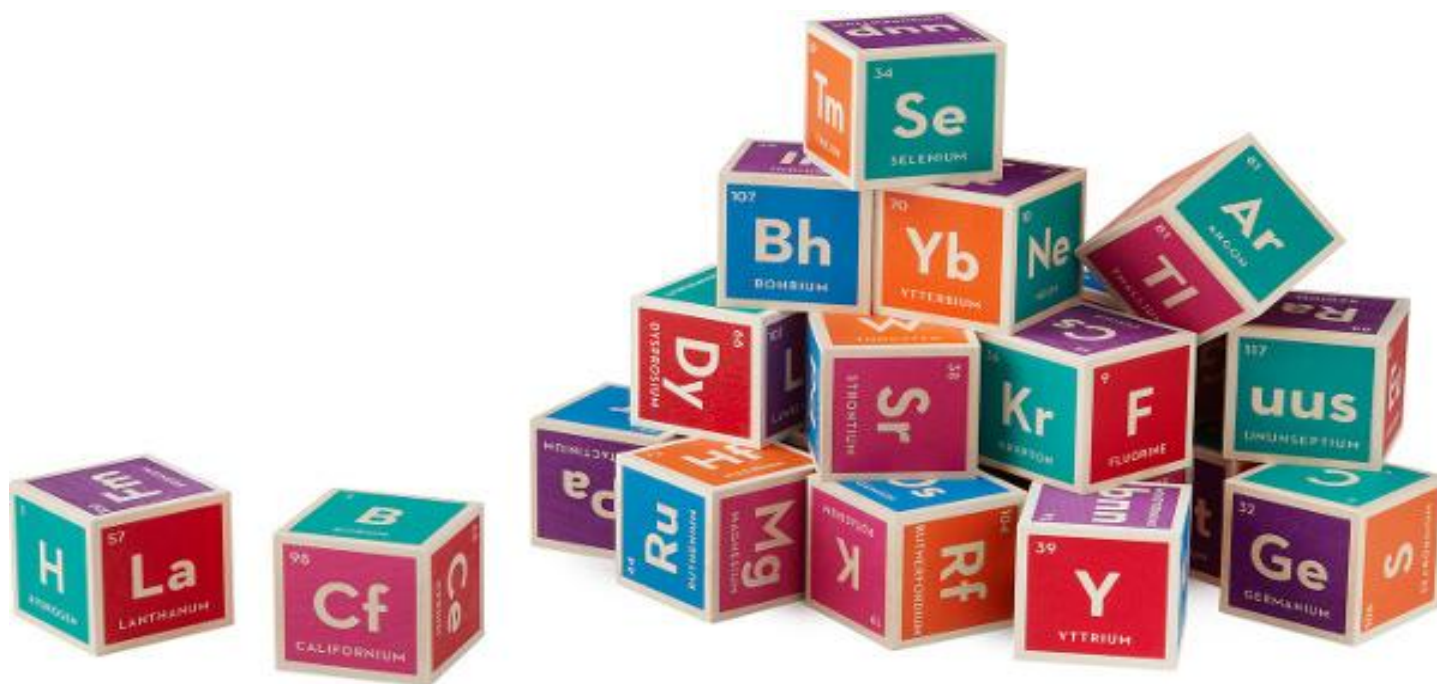
La composición de las mezclas es variable.

Una mezcla se puede clasificar como homogénea o heterogénea.

Una mezcla se puede separar en sus componentes si aprovechamos las diferencias en sus propiedades.



Fase uno de varios materiales diferentes presentes en una muestra motivo de estudio.



1.4 Nomenclatura Química Inorgánica

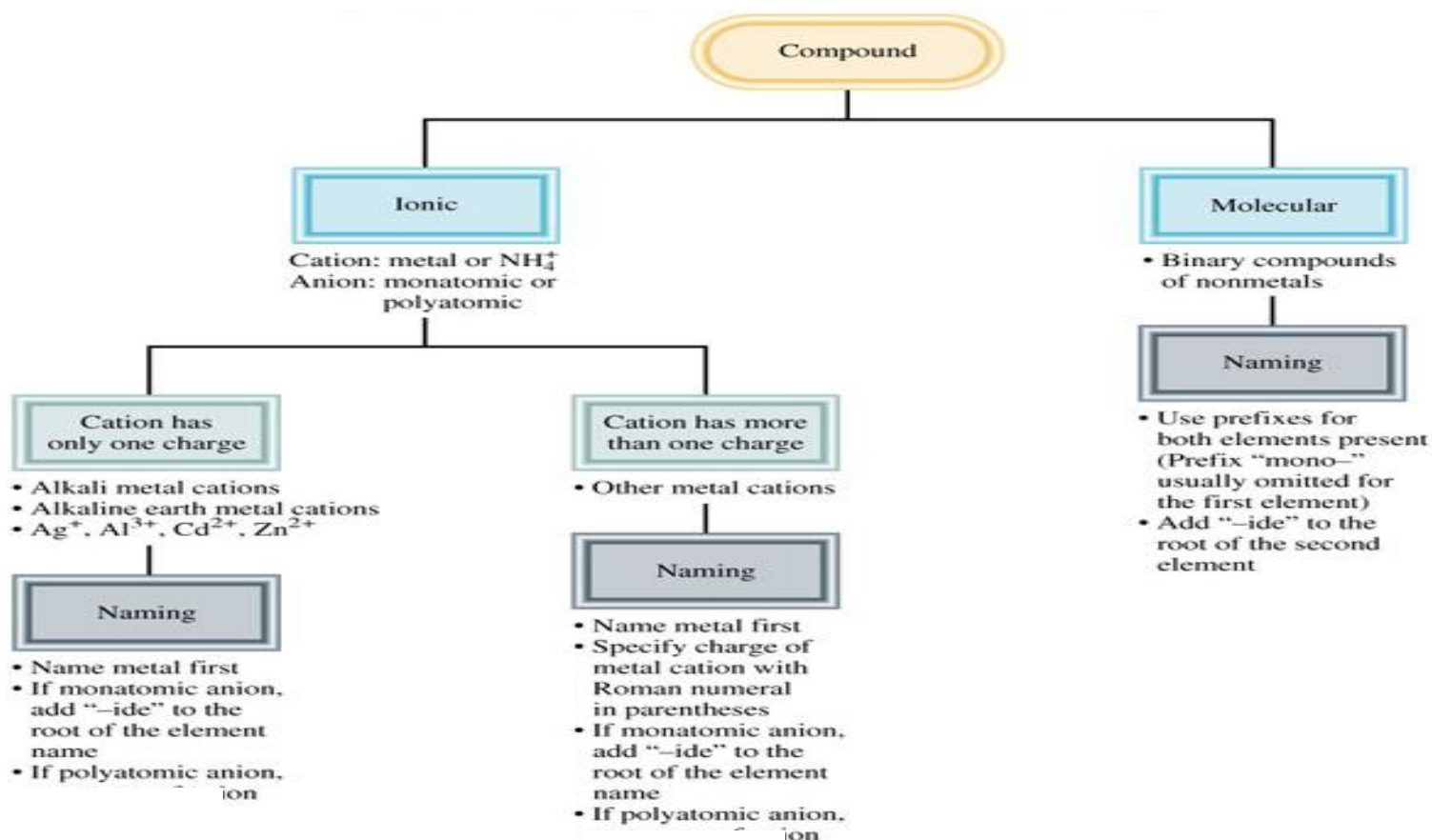
Nomenclatura – nombramiento sistemático de los compuestos químicos

Los nombres químicos hacen referencia a la composición de las sustancias

TABLE 2.7 Common and Systematic Names of Some Compounds

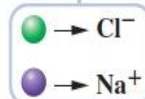
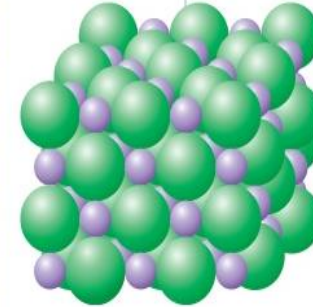
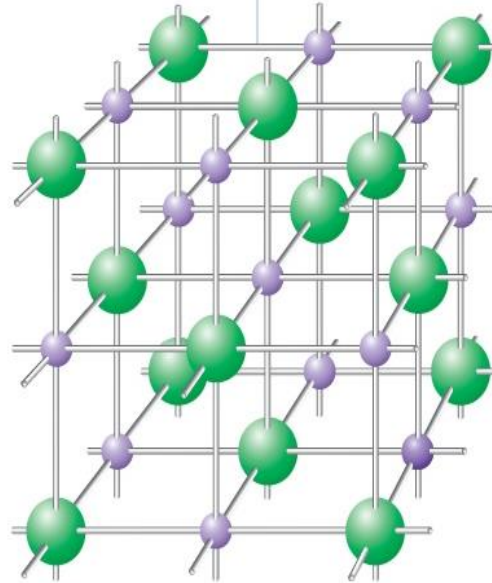
Formula	Common Name	Systematic Name
H_2O	Water	Dihydrogen monoxide
NH_3	Ammonia	Trihydrogen nitride
CO_2	Dry ice	Solid carbon dioxide
NaCl	Table salt	Sodium chloride
N_2O	Laughing gas	Dinitrogen monoxide
CaCO_3	Marble, chalk, limestone	Calcium carbonate
CaO	Quicklime	Calcium oxide
Ca(OH)_2	Slaked lime	Calcium hydroxide
NaHCO_3	Baking soda	Sodium hydrogen carbonate
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Washing soda	Sodium carbonate decahydrate
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Epsom salt	Magnesium sulfate heptahydrate
Mg(OH)_2	Milk of magnesia	Magnesium hydroxide
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypsum	Calcium sulfate dihydrate

Las reglas para nombrar compuestos inorgánicos sencillos dependerán del tipo de compuesto del que se trate.



Los **compuestos iónicos** están formados por un catión y un anión.

Las **sales** son compuestos iónicos



El nombre del compuesto se integra por el nombre del anión seguido del nombre del catión.

Aniones monoatómicos

El nombre se obtiene a partir de la derivación del nombre del elemento seguido por el sufijo *-uro*.

Cl ⁻¹	ion cloruro
S ⁻²	ion sulfuro

Cationes monoatómicos

Si solo forma un ion se nombra con el nombre del elemento.

Al ⁺³	ion aluminio
------------------	--------------

Si el elemento forma más de un ion el sistema Stock nombra al catión por el elemento seguido del numeral romano entre paréntesis que indique la carga del ión.

Cu ⁺²	ion cobre (II)
Cu ⁺³	ion cobre(III)

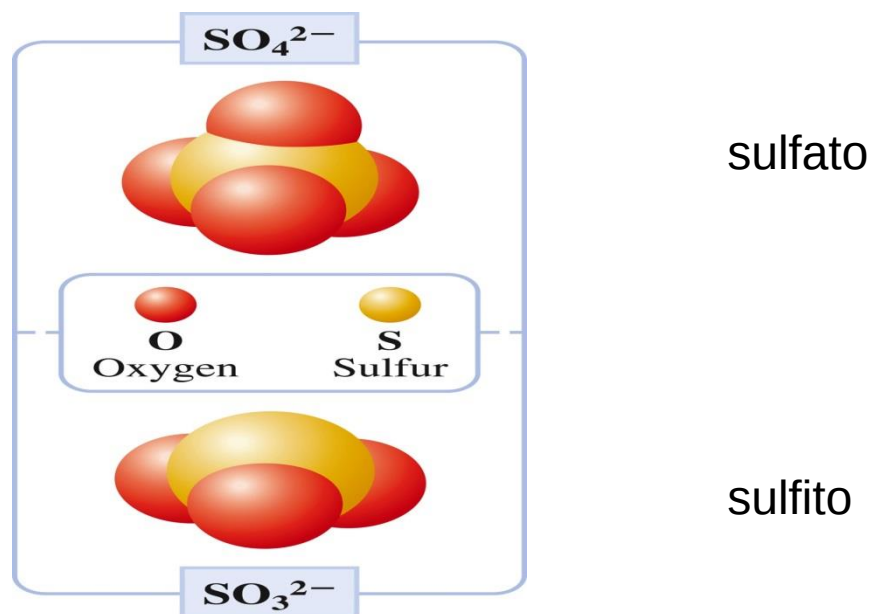
Carga de iones monoatómicos

[illegible]

Un ion poliatómico consiste en dos o más átomos enlazados entre sí de manera química con una carga eléctrica neta.

La mayoría de los iones son oxoaniones que consisten en un elemento característico o central unido al oxígeno.

Los nombres de los oxoaniones tienen un nombre derivado del elemento característico más un sufijo *-ato* o *-ito*.

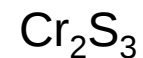
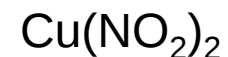
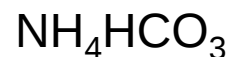


En el caso de los halógenos en los que existen más de dos oxoaniones se utilizan además los prefijos hipo- y per-.

Table 2.6 Some Common Polyatomic Ions			
Name	Formula	Name	Formula
Mercury(I) or mercurous	Hg_2^{2+}	Permanganate	MnO_4^-
Ammonium	NH_4^+	Nitrite	NO_2^-
Cyanide	CN^-	Nitrate	NO_3^-
Carbonate	CO_3^{2-}	Hydroxide	OH^-
Hydrogen carbonate (or bicarbonate)	HCO_3^-	Peroxide	O_2^{2-}
Acetate	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	Phosphate	PO_4^{3-}
Oxalate	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Monohydrogen phosphate	HPO_4^{2-}
Hypochlorite	ClO^-	Dihydrogen phosphate	H_2PO_4^-
Chlorite	ClO_2^-	Sulfite	SO_3^{2-}
Chlorate	ClO_3^-	Sulfate	SO_4^{2-}
Perchlorate	ClO_4^-	Hydrogen sulfite (or bisulfite)	HSO_3^-
Chromate	CrO_4^{2-}	Hydrogen sulfate (or bisulfate)	HSO_4^-
Dichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



Indique el nombre de los siguientes compuestos :

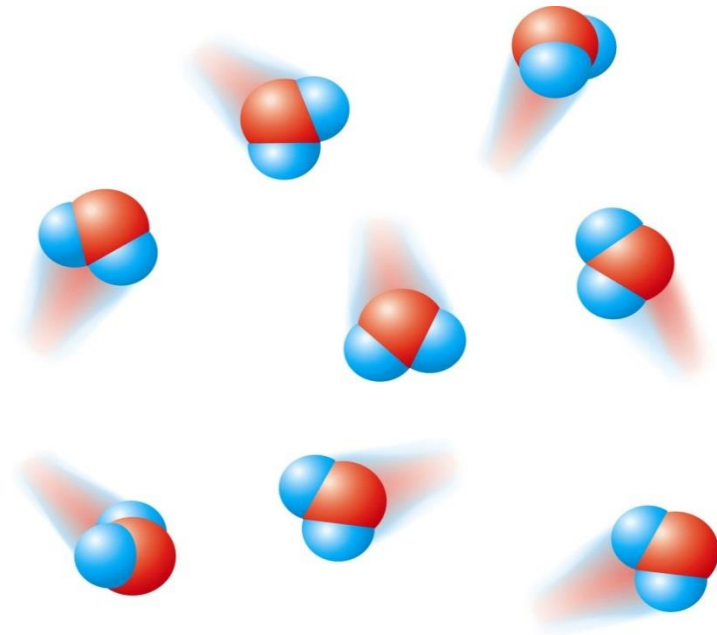


El óxido de cromo (III) se utiliza como pigmento en algunas pinturas color verde.



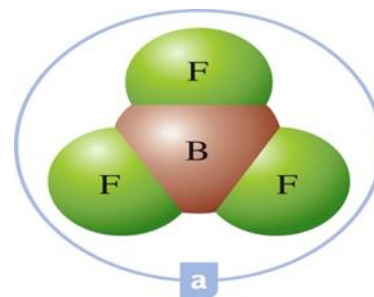
Muchos compuestos de cromo como el cromato y el dicromato de potasio tienen colores brillantes.

Un **compuesto molecular** esta unido por moléculas independientes conectadas entre si por fuerzas de atracción.



Los compuestos moleculares binarios formados por dos no metales o metaloides se nombran usando un sistema de prefijos.

Table 2.7		Greek Prefixes for Naming Compounds
Number		Prefix
1		mono-
2		di-
3		tri-
4		tetra-
5		penta-
6		hexa-
7		hepta-
8		octa-
9		nona-
10		deca-



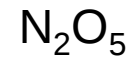
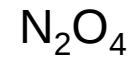
Trifluoruro de boro



Dihidruro de selenio



Indique el nombre de los siguientes compuestos:

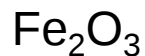


El óxido de dinitrógeno N_2O , óxido nitroso o anhídrido hiponitroso es un compuesto tóxico.

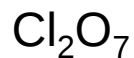
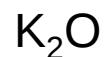
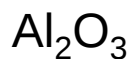
El oxígeno se une a un gran número de elementos para formar **óxidos** metálicos y no metálicos.



Siguiendo el ejemplo indique el nombre de los compuestos:



óxido de hierro (III)

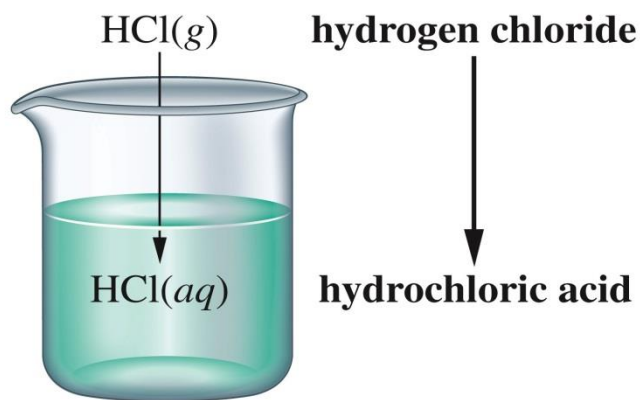


heptóxido de dicloro



Un **ácido** es un compuesto molecular que disuelto en agua produce iones hidrógeno H^+

Algunos compuestos binarios producen disoluciones ácidas cuando se disuelven en agua.



Las disoluciones se nombran con la palabra *ácido* seguida de del nombre del metal con el *sufijo – hídrico*.

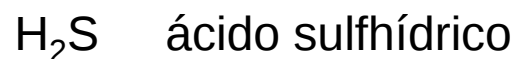


TABLE 2.5 Some Simple Acids

Anion	Corresponding Acid
F^- (fluoride)	HF (hydrofluoric acid)
Cl^- (chloride)	HCl (hydrochloric acid)
Br^- (bromide)	HBr (hydrobromic acid)
I^- (iodide)	HI (hydroiodic acid)
CN^- (cyanide)	HCN (hydrocyanic acid)
S^{2-} (sulfide)	H_2S (hydrosulfuric acid)

Para obtener el nombre de los oxiácidos se remplace a el sufijo *–ato* por *–ico* e *–ito* por *–oso*.

Table 2.8 Some Oxoanions and Their Corresponding Oxoacids			
Oxoanion		Oxoacid	
CO_3^{2-}	Carbonate ion	H_2CO_3	Carbonic acid
NO_2^-	Nitrite ion	HNO_2	Nitrous acid
NO_3^-	Nitrate ion	HNO_3	Nitric acid
PO_4^{3-}	Phosphate ion	H_3PO_4	Phosphoric acid
SO_3^{2-}	Sulfite ion	H_2SO_3	Sulfurous acid
SO_4^{2-}	Sulfate ion	H_2SO_4	Sulfuric acid
ClO^-	Hypochlorite ion	HClO	Hypochlorous acid
ClO_2^-	Chlorite ion	HClO_2	Chlorous acid
ClO_3^-	Chlorate ion	HClO_3	Chloric acid
ClO_4^-	Perchlorate ion	HClO_4	Perchloric acid

Una **base** es una sustancia que en solución acuosa libera iones hidróxido.



El hidróxido de sodio conocido como sosa caustica tiene múltiples usos industriales.



Un **hidrato** es un compuesto que contiene moléculas de agua enlazadas de manera débil en sus cristales. Los hidratos se nombran a partir del compuesto anhidro, seguido por la palabra hidratado con un prefijo para indicar el número de moléculas de agua por unidad formular del compuesto.





1.4 Magnitudes y Mediciones en Química

- Los químicos caracterizan e identifican sustancias con base en sus propiedades particulares.
- Para determinar varias de esas propiedades se requieren mediciones físicas.
- Medir es comparar la cantidad física a medir con una unidad o estándar de medición fijo.
- En los siglos XVII y XVIII los científicos encontraron que la falta de unidades estándar era un problema.
- En 1791 la Academia de Ciencias Francesa diseñó el sistema métrico que pronto fue utilizado por la comunidad científica.
- Para registrar la medición se debe especificar el número medido y la unidad (14.8 cm).

En 1960 la Conferencia General de Pesos y Medidas propuso el [Sistema Internacional de Unidades](#).

Table 1.1 **SI Base Units**

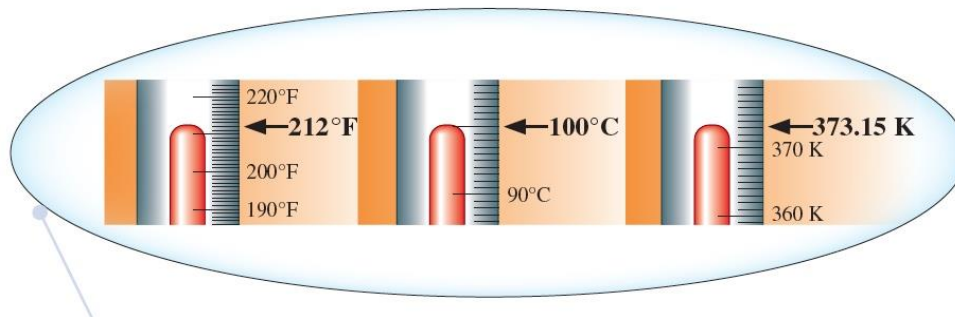
Quantity	Unit	Symbol
Length	meter	m
Mass	kilogram	kg
Time	second	s
Temperature	kelvin	K
Amount of substance	mole	mol
Electric current	ampere	A
Luminous intensity	candela	cd

Para indicar cantidades grandes o pequeñas se hace uso de los múltiplos y submúltiplos.

Table 1.2		Selected SI Prefixes	
Prefix	Multiple	Symbol	
mega	10^6	M	
kilo	10^3	k	
deci	10^{-1}	d	
centi	10^{-2}	c	
milli	10^{-3}	m	
micro	10^{-6}	μ^*	
nano	10^{-9}	n	
pico	10^{-12}	p	

Longitud, masa, tiempo y temperatura.

- El metro **m** es la unidad de longitud sin embargo el ánstrom **Å** es una unidad utilizada comúnmente por los químicos.
- El kilogramo **kg** es la unidad de masa sin embargo es una unidad base SI inusual ya que contiene un prefijo.
- El segundo **s** es la unidad de tiempo sin embargo cuando se miden tiempos grandes se transforman en minutos y horas.
- El kelvin **K** es la unidad de temperatura sin embargo la escala Celcius **°C** es de uso científico general.



Las **unidades derivadas** combinan dos o mas unidades base para describir una cantidad.

Table 1.3 **Derived Units**

Quantity	Definition of Quantity	SI Unit
Area	Length squared	m^2
Volume	Length cubed	m^3
Density	Mass per unit volume	kg/m^3
Speed	Distance traveled per unit time	m/s
Acceleration	Speed changed per unit time	m/s^2
Force	Mass times acceleration of object	$\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$ (= newton, N)
Pressure	Force per unit area	$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$ (= pascal, Pa)
Energy	Force times distance traveled	$\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ (= joule, J)

- El **análisis dimensional** es el método de cálculo en el que se llevan las unidades de las cantidades.
- Un **factor de conversión** transforma una cantidad expresada en una unidad en una cantidad expresada en otra unidad.

Table 1.4 Relationships of Some U.S. and Metric Units

Length	Mass	Volume
1 in. = 2.54 cm (exact)	1 lb = 0.4536 kg	1 qt = 0.9464 L
1 yd = 0.9144 m (exact)	1 lb = 16 oz (exact)	4 qt = 1 gal (exact)
1 mi = 1.609 km	1 oz = 28.35 g	
1 mi = 5280 ft (exact)		

- La clave en el análisis dimensional es el uso correcto de los factores de conversión.

Uso del método del factor unitario.



La velocidad del sonido en el aire es de aproximadamente 343 m/s
¿A cuántas millas por hora equivale?

$$343 \frac{\cancel{\text{m}}}{\cancel{\text{s}}} \times \frac{1 \text{ mi}}{1609 \cancel{\text{m}}} \times \frac{60 \cancel{\text{s}}}{1 \cancel{\text{min}}} \times \frac{60 \cancel{\text{min}}}{1 \text{ h}} = \underline{767 \frac{\text{mi}}{\text{h}}}$$

Una pieza metálica de platino con una densidad de 21.5 g/cm³ tiene un volumen de 4.49 cm³. ¿Cuál es su masa?

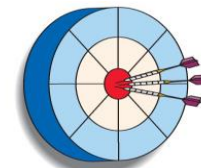
$$d = \frac{m}{V} \quad m = d \times V \quad m = 21.5 \text{ g/cm}^3 \times 4.49 \text{ cm}^3$$

$$m = 96.5 \text{ g}$$

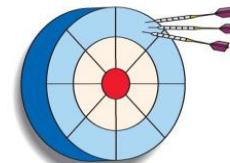
- Los números que se obtienen por conteo o por definición son números exactos.
- Los números que se obtienen por medición no son exactos debido a limitaciones del equipo y por errores humanos.

- **Precisión** proximidad de un conjunto de valores obtenidos.

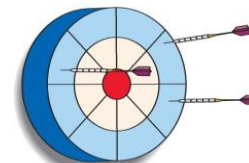
- **Exactitud** coincidencia de la medición con el valor real.



Good accuracy
Good precision

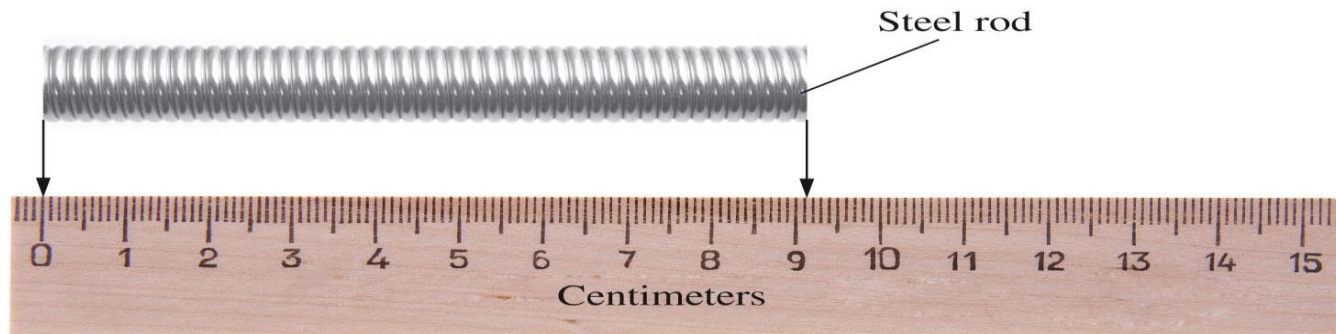


Poor accuracy
Good precision



Poor accuracy
Poor precision

- Las **cifras significativas** son los dígitos en un numero medido que incluye todos los dígitos ciertos más un dígito final que tiene cierta **incertidumbre**.



- El número de cifras significativas se refiere al número de dígitos reportados para el valor de una cantidad medida o calculada.
- A mayor número de cifras significativas mayor será la certidumbre implícita en una medición.

- Cuando se realizan varias mediciones de una cantidad, los resultados pueden promediarse.
- El redondeo es el procedimiento de eliminar cifras no significativas en el resultado de un cálculo.
- Al realizar cálculos de dos o más etapas se deben conservar las cifras no significativas para evitar errores de redondeo acumulados.
- La *notación científica* es conveniente para expresar cantidades muy grandes o muy pequeñas.

Consideraciones de las cifras significativas:

- Cualquier dígito que no sea cero es significativo.

1.234 kg 4 números significativos

- Los ceros entre números diferentes de cero son significativos.

606 m 3 números significativos

- Los ceros al comienzo de un número nunca son significativos solo indican la posición del punto.

0.08 L 1 número significativos

- Los ceros que están al final de un número son significativos si el número contiene punto decimal.

0.000420 3 números significativos

- Si no hay punto los ceros al final pueden ser significativos o no.
- Para evitar ambigüedad en las cantidades utilizar notación científica.



Cálculos con cifras significativas

Adición y sustracción

El resultado tiene el mismo número de posiciones decimales que la medición con menor número de posiciones.

$$\begin{array}{r} 89.332 \\ + 1.1 \\ \hline 90.432 \end{array}$$

← Un número significativo después del punto decimal.

← Redondeado a 90.4

Multiplicación y división

El resultado contiene el mismo número de cifras significativas que la medición con menos cifras significativas.

$$4.51 \times 3.6666 = 16.536366$$



3 números significativos

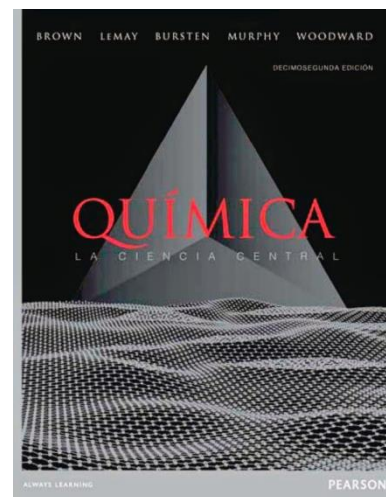
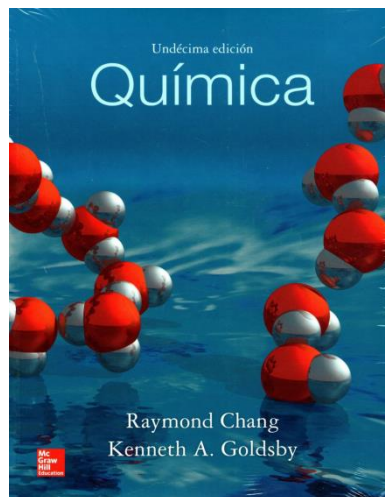
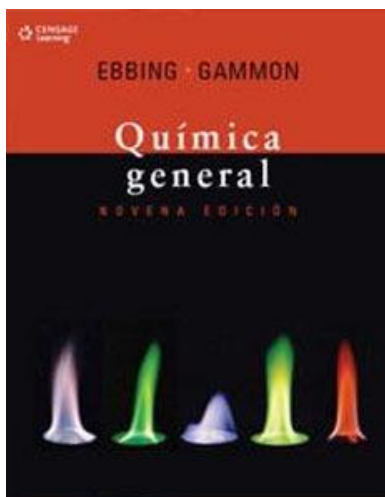
Redondeado a 16.5

Resolución de Problemas

No podrá tener la certeza de que entiende química sin resolver problemas.

Recomendaciones:

- Lea cuidadosamente la pregunta.
- Encuentre la ecuación adecuada que relacione la información dada con la incógnita.
- Verifique en la respuesta que sean correctos el signo, unidades y cifras significativas.
- Juzgue si la respuesta es adecuada o no lo es.



Referencias Bibliográficas

- Ebbing, Gammon “Química General”
Cengage Learning, 9° edición, México 2010.
- Chang “Química”
Mc Graw Hill, 11° edición, México 2013.
- Brown, Lemay, Bursten, Murphy, Woodward “Química la ciencia central”
Pearson Educación, 12° edición, México 2014.