

V203

Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve

Mirjam Prayer

mirjam.prayer@tu-dortmund.de

Nikola Mang

nikola.mang@tu-dortmund.de

Durchführung: 24.11.2020

Abgabe: 07.12.2020

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Herleitung der Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve	4
2.2	Integration der Gleichung	6
3	Durchführung	6
3.1	Niedrige Drücke	8
3.2	Höhere Drücke	8
4	Auswertung	9
4.1	Niedrigdruckbereich	9
4.2	Hochdruckbereich	12
5	Diskussion	15
5.1	Erste Versuchsreihe: Niedrigdruckbereich	15
5.2	Zweite Versuchsreihe: Hochdruckbereich	17
6	Anhang	18
	Literatur	21

1 Zielsetzung

Ziel des Versuches war es, den Zusammenhang von Temperatur und Druck bei Wasser zu untersuchen. Dieser Zusammenhang lässt sich als Kurve festhalten, einer Kurve, die diejenigen Temperaturen und Drücke enthält, bei denen im Wasser ein Phasenübergang stattfinden würde, also ein Übergang von einem Aggregatzustand in einen anderen. So gibt es in dem Diagramm drei Gebiete, wie sie in Abbildung 1 zu sehen sind.

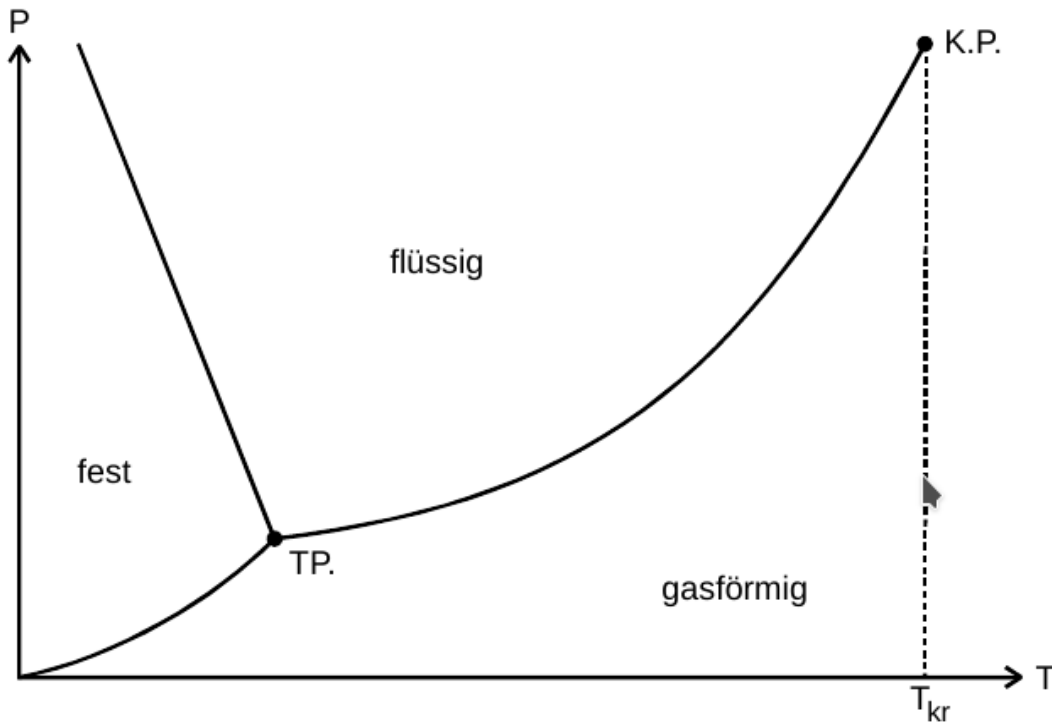


Abbildung 1: Qualitative Darstellung der Dampfdruckkurve für Wasser. (Quelle [1])

2 Theorie

Genauer betrachtet wurde der Übergang von flüssig zu gasförmig. Dieser Teil der Kurve wird als Dampfdruckkurve bezeichnet, er wird begrenzt durch den Tripelpunkt TP, bei dem alle drei Zustände bei relativ niedriger Temperatur und niedrigem Druck parallel vorliegen, und dem kritischen Punkt KP, bei dem (bei hoher Temperatur und hohem Druck) der Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase praktisch verschwindet. Gemessen wird dabei der Anstieg des sogenannten Sättigungsdampfdrucks, der Druck, der vorliegt, wenn sich die Moleküle aus der flüssigen Phase und der Dampfphase in einem Gleichgewichtszustand befinden, bei dem sich die selbe Anzahl an Molekülen aus der Flüssigkeit löst wie Moleküle wieder eingefangen werden. Erhöht sich die Temperatur,

so wird sich auch der Sättigungsdampfdruck erhöhen, da die Teilchengeschwindigkeiten größer werden und so mehr Moleküle aus der Flüssigkeit in die Dampfphase übergehen. Die sogenannte molare Verdampfungswärme L ist eine Größe, die für jeden Stoff spezifisch und von der Temperatur abhängig ist; allerdings bestimmt die Verdampfungswärme auch den Verlauf der Dampfdruckkurve. Sie ist die Energie, die nötig ist, um einen Mol Flüssigkeit einer Substanz in Dampf mit derselben Temperatur umzuwandeln. Da sich bei einer Verdampfung Moleküle aus der Flüssigkeit lösen und so intermolekulare Bindungskräfte überwinden müssen, ist diese Energie nötig.

Für einen bestimmten Temperaturbereich und mithilfe einiger Annahmen lässt sich L als Konstante annähern um so die Dampfdruckkurve zu bestimmen.

2.1 Herleitung der Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve

Es soll ein Kreisprozess betrachtet werden, in dem ein Mol eines Stoffes isotherm und isobar verdampft, woraufhin er isotherm und isobar kondensiert. Dabei ändert sich das Volumen des Stoffes. Temperatur und Druck ändern sich zwischen den jeweiligen Vorgängen wie in Abbildung 2 dargestellt. Der Ausgangszustand, in der Abbildung als

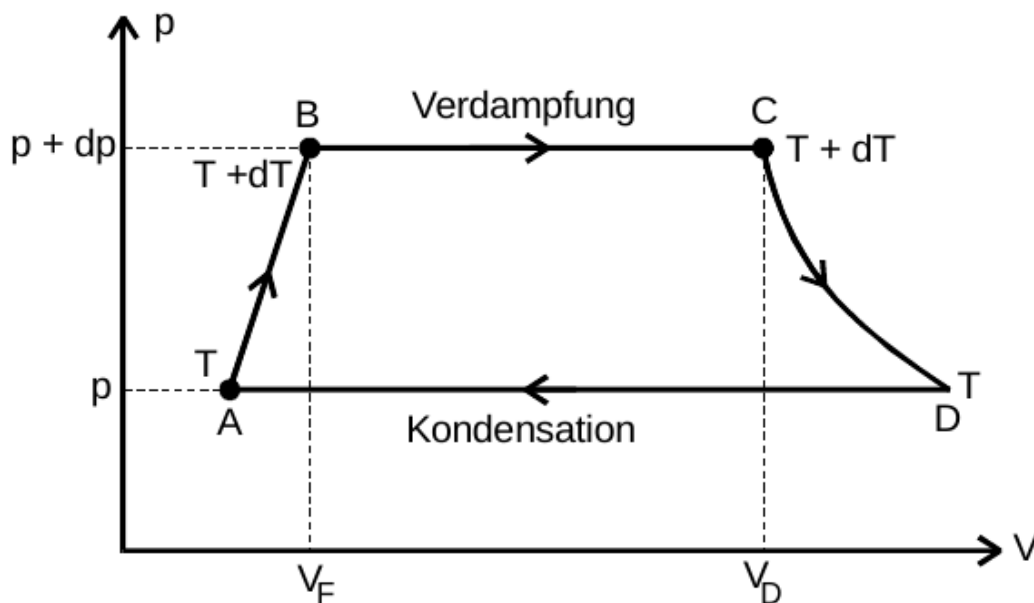


Abbildung 2: Theoretischer reversibler Kreisprozess zur Herleitung der DGL. (Quelle [1])

Punkt A dargestellt, ist die Flüssigkeit vorhanden mit Temperatur T und Druck p ; um Zustand B zu erreichen, muss eine Wärmemenge dQ_{AB} zugeführt werden. In B hat die Flüssigkeit den Druck $p + dp$ und die Temperatur $T + dT$. Wenn c_F die Molwärme der

Flüssigkeit bezeichnet, gilt für die Wärmemenge:

$$Q_{AB} = c_F dT$$

Die Verdampfung wird durch Zufuhr der Verdampfungswärme eingeleitet, für die gilt:

$$L(T + dT) = L(T) + dL$$

Für diesen Vorgang muss von der Substanz eine Arbeit verrichtet werden, für die bei einer Vergrößerung des Volumens von V_F für die Flüssigkeit und V_D für den Dampf gilt

$$A_{BC} = (p + dp)(V_D - V_F)$$

Um den Druck wieder auf die Temperatur T abzukühlen, wird dem Dampf die Wärmemenge

$$dQ_{CD} = C_D dT$$

entzogen, wobei C_D die Molwärme des Dampfes bezeichnet. Das System kehrt zum Anfangszustand zurück, indem der Dampf mithilfe mechanischer Energie komprimiert und so kondensiert wird. Dazu ist eine Arbeit nötig mit

$$-A_{DA} = p(V_D - V_F)$$

Um die gesamte Wärme zu erhalten, die dem System zugeführt wurde, werden die beidem Wärmemengen und die molare Verdampfungswärme summiert, es ergibt sich:

$$dQ_{\text{ges}} = c_F dT - c_D dT + L(T) + dL - L(T)$$

Nun ist nach dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik bekannt, dass in einem abgeschlossenen System die Wärmemenge gleich der verrichteten Arbeit sein muss.

Für die gesamte Arbeit, die verrichtet wurde, ergibt sich durch Summation:

$$A_{\text{ges}} = dp(V_D - V_F)$$

Durch Gleichsetzen folgt:

$$c_F dT - c_D dT + L(T) + dL - L(T) = dp(V_D - V_F) \quad (1)$$

Nun ist aufgrund der Reversierbarkeit des Prozesses auch der zweite Hauptsatz der Thermodynamik von Nutzen; demnach verschwindet auch die Summe der reduzierten Wärmemengen $\frac{Q_i}{T_i}$:

$$\frac{c_F dT}{T} + \frac{L + dL}{T + dT} - \frac{c_D dT}{T} + \frac{L}{T} = 0 \quad (2)$$

Unter der Annahme, dass dL und dT klein sind, können deren höhere Potenzen vernachlässigt werden und es gilt

$$\frac{L + dL}{T + dT} = \frac{L}{T} + \frac{dL}{T} - \frac{LdT}{T^2}$$

Also folgt für (2) nach Multiplikation mit T:

$$(c_F - c_D) dT + dL - \frac{LdT}{T} = 0$$

Mit Gleichung (1) lässt sich dL eliminieren, sodass sich ergibt

$$(V_D - V_F) dp = \frac{L}{T} dT \quad (3)$$

(3) ist die gesuchte Differentialgleichung, die Clausius-Clapeyronsche Gleichung. Mithilfe einiger Näherungsannahmen lässt sich durch diese Gleichung für bestimmte Temperaturbereiche die Dampfdruckkurve einer Substanz berechnen. Im allgemeinen Fall ist sie allerdings weniger hilfreich, da sich dann wegen teilweise komplexen Ausdrücken für die Volumen und die molare Verdampfungswärme die Integration als zu schwierig herausstellt.

2.2 Integration der Gleichung

Unter der Voraussetzung, dass die kritische Temperatur T_{kr} viel größer ist im Vergleich zur tatsächlichen Temperatur, können die zuvor erwähnten komplexen Ausdrücke für die Volumina und Verdampfungswärme vereinfacht und so die Integration leicht ermöglicht werden. Dann gelten:

1. $V_F \ll V_D$
2. $V_D = R \frac{T}{p}$
3. L ist druck- und temperaturunabhängig

Es ergibt sich für (3)

$$\frac{R}{p} dp = \frac{L}{T^2} dT$$

Die Integration gelingt so ohne Probleme. Also ist

$$\ln(p) = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} + \text{const} \iff p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

3 Durchführung

Ziel des Versuches war es, die Dampfdruckkurve von Wasser einmal zwischen 30 und 1000mbar und einmal zwischen 1 und 50bar. Daraus galt es, die Verdampfungswärme zu bestimmen sowie deren Temperaturabhängigkeit für $p \geq \text{bar}$.

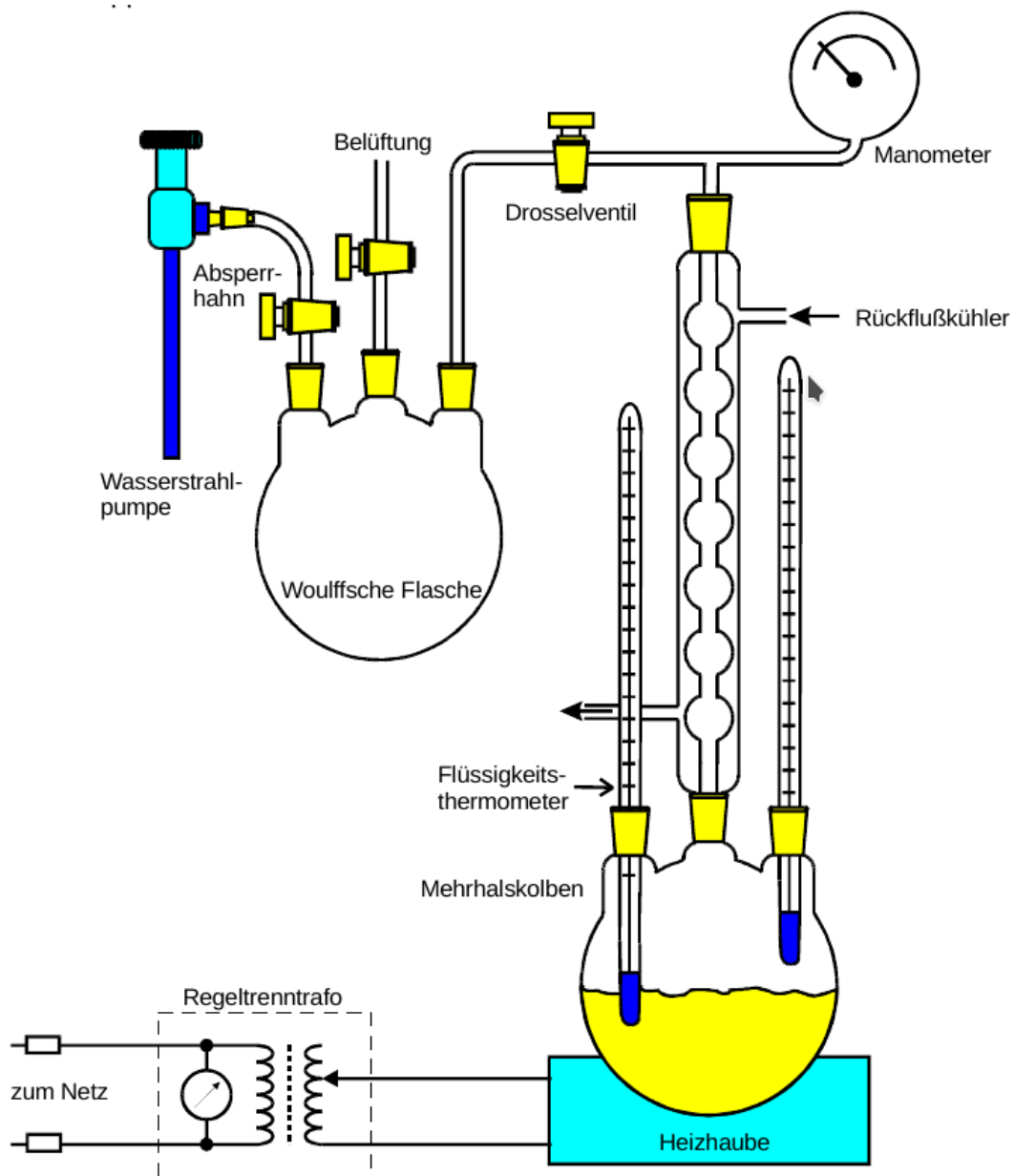


Abbildung 3: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung im Bereich niedriger Drücke. (Quelle [1])

3.1 Niedrige Drücke

Abbildung 3 zeigt die Apparatur, die genutzt werden kann, um für kleinere Drücke $p \leq 1\text{ bar}$ das Verhältnis zwischen Druck und Temperatur aufzunehmen.

Die Woulffsche Flasche dient einerseits dem Evakuieren der Apparatur, zudem soll sie es verhindern, dass kaltes Wasser in die erhitzte Apparatur einfließt. Der Rückflusskühler nutzt Kühlwasser, um aufsteigende Dämpfe zu kondensieren, damit sie nicht ins Manometer strömen.

Um den Aufbau auf den Versuch vorzubereiten, wird die Wasserstrahlpumpe zum evakuieren genutzt, wobei Absperrhahn und Drosselventil geöffnet und das Belüftungsventil geschlossen werden. Das verbundene Manometer zeigt den Druckabfall an; dessen Ausprägung ist abhängig von der Temperatur des Leitungswassers, das durch die Wasserstrahlpumpe fließt. Ist der niedrigste realisierbare Druck erreicht, werden Absperrhahn und Drosselventil geschlossen und die Heizhaube eingeschaltet. Zudem muss die Kühlwasserzufuhr gestartet werden, die sollte aber mit zunehmender Temperatur abgeschwächt werden, bis sie oberhalb von 80°C nur noch tropfen soll.

In Schritten von 20mbar wird die entsprechende Temperatur aufgeschrieben.

3.2 Höhere Drücke

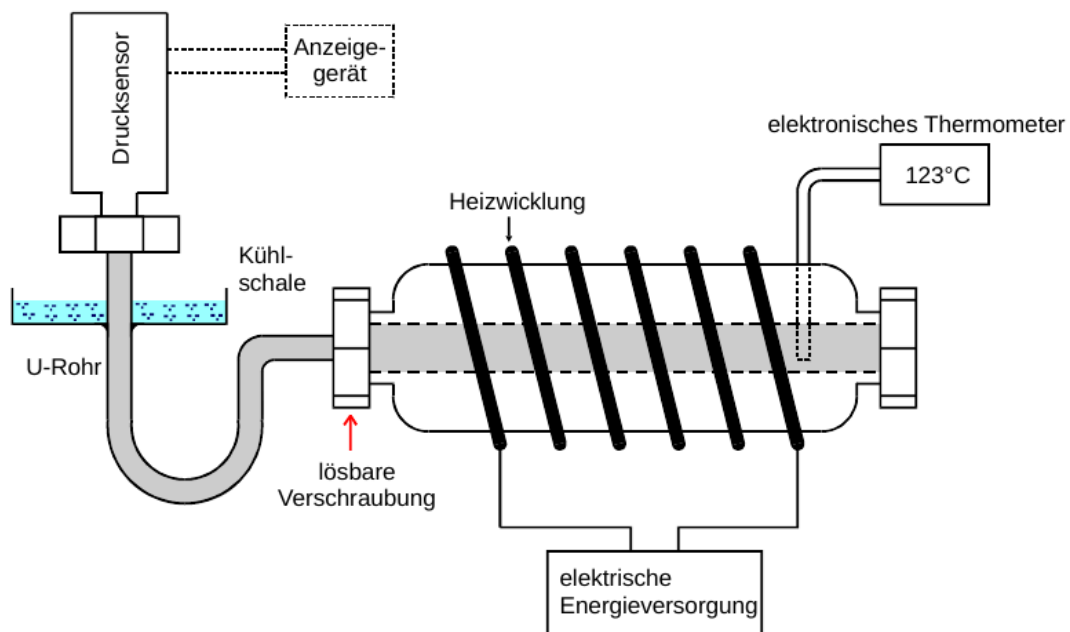


Abbildung 4: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung im Bereich höherer Drücke. (Quelle [1])

Eine weitere Apparatur, wie sie in 4 gezeigt ist, erlaubt die Untersuchung des Zusammenhangs von Druck und Temperatur bei $p \geq 1\text{ bar}$.

Die Heizwicklung, die in der Abbildung gekennzeichnet ist, umgibt einen Stahlzylinder, dessen Inneres die zu untersuchende Flüssigkeit enthält. Ein U-Rohr verbindet das Innere des Zylinders mit einem Drucksensor und einem Anzeigegerät, die Verbindung zum Stahlzylinder ist dabei durch eine Bleiplatte verdichtet. Durch ein Bohrloch im Zylinder wird ein Thermometer geführt.

Bevor die Messung beginnen kann, muss die Apparatur aufgeschraubt und der Zylinder vollständig mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt werden - hier mit entgastem Wasser. Anschließend wird die Heizung eingeschaltet und in Schritten von 0.5 bar wird die zugehörige Temperatur abgelesen.

4 Auswertung

4.1 Niedrigdruckbereich

Bei den Messungen bis 1 bar wurden die in Tabelle 1 dargestellten Werte festgehalten. Sie wurden bereits in die SI Einheiten Kelvin und Pascal umgerechnet.

Tabelle 1: Messwerte bis 1 bar

$p[\text{Pa}]$	$T[\text{K}]$
3700	301.65
5700	309.15
7700	314.15
9700	318.15
11700	322.15
13700	322.15
15700	328.15
17700	330.15
19700	333.15
21700	335.15
23700	337.15
35700	339.15
27700	341.15
29700	342.15
31700	344.15
33700	346.15
35700	347.15
37700	349.15
39700	350.15
41700	352.15
43700	353.15
45700	355.15
47700	356.15
49700	357.15
51700	358.15
53700	359.15
55700	360.15
57700	361.15
59700	362.15
61700	363.15
63700	364.15
65700	365.15
67700	366.15
69700	367.15
71700	368.15
73700	369.15
75700	369.15
77700	370.15
79700	371.15
81700	372.15
83700	372.15
85700	373.15
87700	373.15
89700	375.15
91700	375.15
93700	376.15
95700	377.15
97700	377.15
99700	378.15
101700	378.15

Zur Berechnung von L wird die in der Theorie hergeleitete Formel

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{L}{RT} \Leftrightarrow L = -\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)RT \quad (5)$$

verwendet. Der Umgebungsdruck auf Meereshöhe beträgt etwa $p_0 = 1\text{bar}$. Die allgemeine Gaskonstante lautet $R = 8.31446261815324 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2 \text{mol K}}$. Somit lässt sich L mittels linearer Regression aus folgender Grafik berechnen:

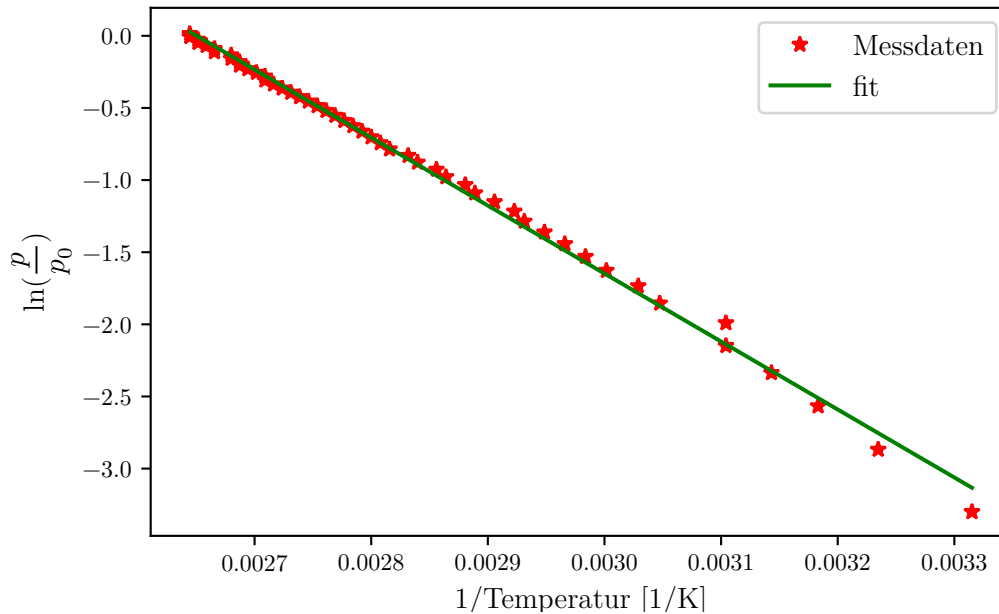


Abbildung 5: Messwerte und Ausgleichsgerade bis 1 bar

Für die Ausgleichsgerade $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{a}{T} + b$ ergeben sich die Koeffizienten

$$a = (-4686.5514 \pm 58.9156) \text{ K}$$

$$b = 10.1354 \pm 0.2268$$

Einsetzen in die Formel (5) liefert:

$$L = -a \cdot R = (3.9 \pm 0.05) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Die Unsicherheit wurde mit Numerik Python berechnet.

Die Verdampfungswärme setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Der äußeren Verdampfungswärme L_a liefert die Energie, die benötigt wird, um das Volumen einer Flüssigkeit in das eines Gases zu vergrößern. Sie lässt sich also durch die Volumenarbeit $W = pV$ ausdrücken. Da es sich um den Niederdruckbereich handelt, kann mit der idealen Gasgleichung

$pV = RT$ gearbeitet werden, so dass sich für

$$L_a = W = pV = RT$$

ergibt. Die innere Verdampfungswärme L_i , die benötigt wird, um die molekularen Bindungskräfte zu überwinden kann daher aus der Gleichung

$$L_i = L - L_a = (0,3825 \pm 0,0033) \text{ eV}$$

gewonnen werden.

4.2 Hochdruckbereich

Tabelle 2 zeigt die Messwerte im Bereich von 50 bis 800 kPa.

Tabelle 2: Messwerte ab 1 bar

$p[\text{kPa}]$	$T[\text{K}]$
50	381.15
100	392.15
150	398.15
200	405.15
250	409.15
300	414.15
350	419.15
400	422.15
450	425.15
500	428.15
550	431.65
600	434.15
650	436.15
700	440.15
750	443.15
800	446.15

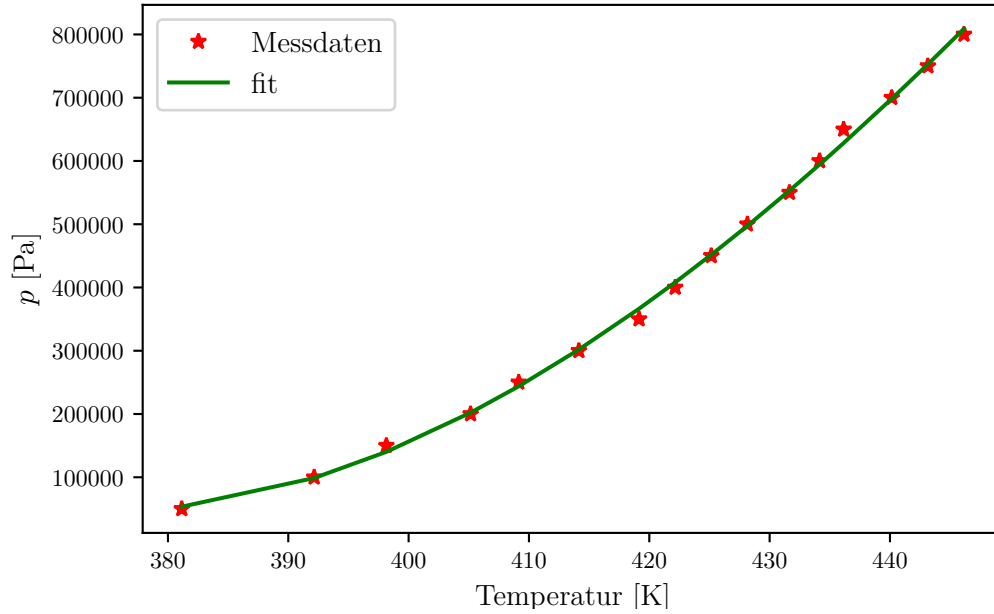


Abbildung 6: Messwerte im Hochdruckbereich

Wie in Abbildung 6 bereits dargestellt, können die Messwerte durch ein Polynom der Form $p = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d$ genähert werden. Die mit Python ermittelten Koeffizienten lauten:

$$\begin{aligned}
 a &= -0.5015 \pm 0.3859 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3} \\
 b &= 750.5024 \pm 479.7916 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2} \\
 c &= (-3.5129 \pm 1.9861) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \\
 d &= (5.269 \pm 2.7371) \cdot 10^7 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

Die Verdampfungswärme L lässt sich bekanntermaßen aus der Clausius-Clapeyron Gleichung

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT \Leftrightarrow L = (T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot (V_D - V_F)) \quad (6)$$

berechnen. Die Ableitung des Drucks nach der Zeit beträgt offensichtlich $\frac{dp}{dT} = 3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c$. V_F kann hier erneut vernachlässigt werden. Da hier zu hoher Druck herrscht, um von einem idealen Gas ausgehen zu können, wird V_D anhand der Gleichung

$$(p + \frac{a}{V^2})V = RT \Leftrightarrow V = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{a}{p}}$$

bestimmt. Eingesetzt in Gleichung 6 ergibt sich für die Verdampfungswärme:

$$L = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \left(\frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{a}{p}} \right)$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich zwei unterschiedliche Kurven für die Verdampfungswärme, die Folgenden dargestellt sind. Abbildung 7 behandelt den Fall, dass die Wurzel aufaddiert wird; Abbildung 8 den Fall, dass die Wurzel subtrahiert wird. Physikalisch sinnvoll ist allerdings nur der Term mit aufaddierter Wurzel.

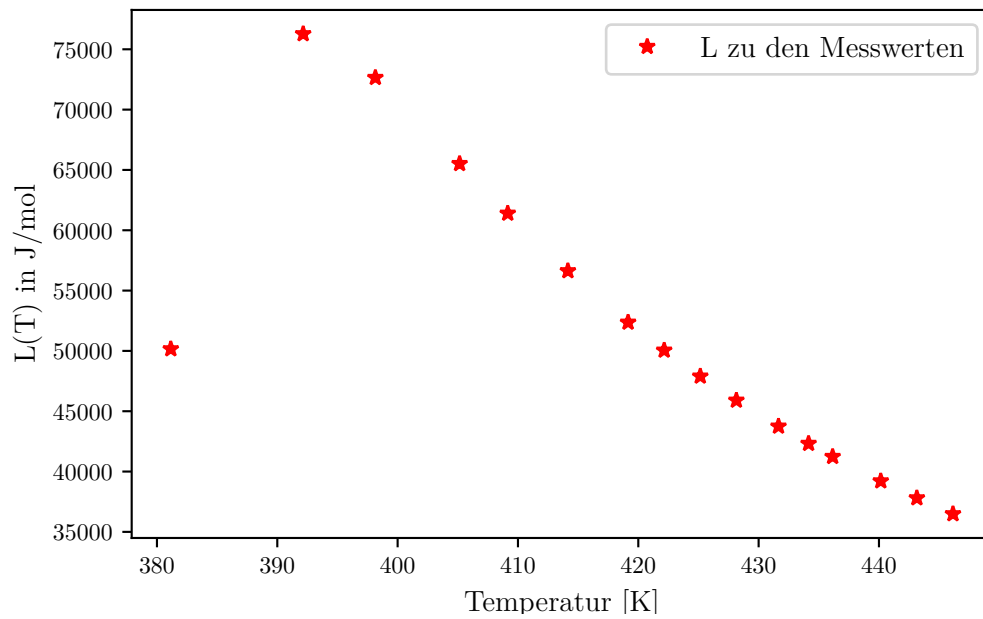


Abbildung 7: Verdampfungswärme mit positiver Wurzel

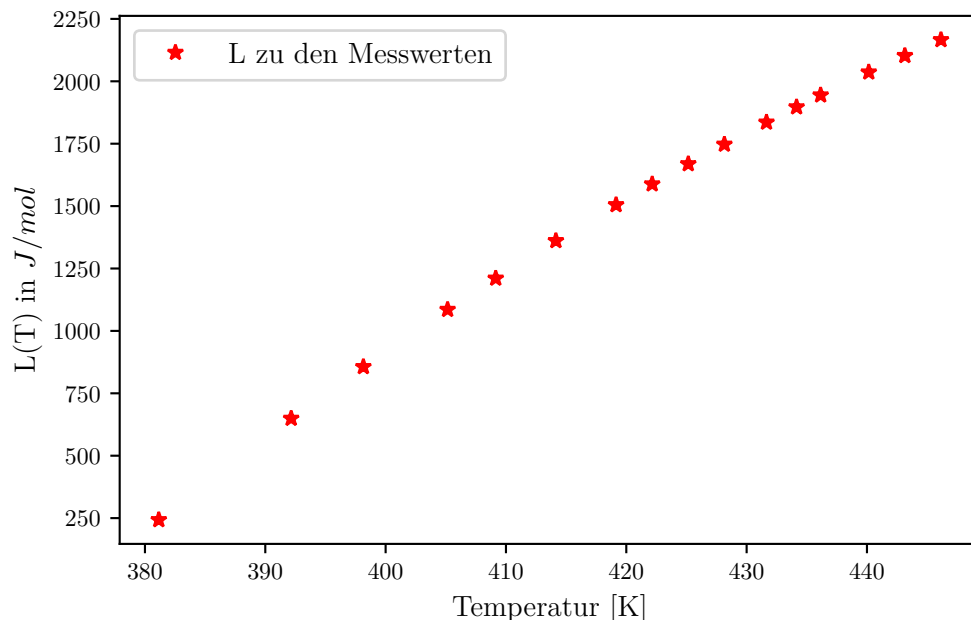


Abbildung 8: Verdampfungswärme mit negativer Wurzel

5 Diskussion

5.1 Erste Versuchsreihe: Niederdruckbereich

Die Messwerte lauten:

Tabelle 3: Messwerte bis 1 bar

$p[\text{Pa}]$	$T[\text{K}]$
3700	301.65
5700	309.15
7700	314.15
9700	318.15
11700	322.15
13700	322.15
15700	328.15
17700	330.15
19700	333.15
21700	335.15
23700	337.15
35700	339.15
27700	341.15
29700	342.15
31700	344.15
33700	346.15
35700	347.15
37700	349.15
39700	350.15
41700	352.15
43700	353.15
45700	355.15
47700	356.15
49700	357.15
51700	358.15
53700	359.15
55700	360.15
57700	361.15
59700	362.15
61700	363.15
63700	364.15
65700	365.15
67700	366.15
69700	367.15
71700	368.15
73700	369.15
75700	369.15
77700	370.15
79700	371.15
81700	372.15
83700	372.15
85700	373.15
87700	373.15
89700	375.15
91700	375.15
93700	376.15
95700	377.15
97700	377.15
99700	378.15
101700	378.15

Aus Ihnen ergibt sich die Verdampfungswärme L als

$$L = (3.9 \pm 0.05) \cdot 10^4 \frac{J}{mol}$$

In der Quelle [3] wurden die in Tabelle 4 dargestellten Werte für die Verdampfungswärme festgestellt. Beachtet werden dabei nur Werte, die im gleichen Druck- und Temperaturbereich liegen wie die gemessenen.

Tabelle 4: Messwerte des Hochdruckbereichs

$T[K]$	$L[J/mol]$
298.15	43990
313.15	43350
333.15	42483
353.15	41585
373.15	40657

Diese liegen außerhalb der Fehlergrenze des in der Auswertung berechneten Wertes für die Verdampfungswärme. Allerdings weicht die berechnete Verdampfungswärme nur um 1.6% vom Mittelwert $L = 40927$ der Literaturwerte 4 ab, sodass angenommen werden kann, dass die Differenz auf kleinere Messungenauigkeiten zurückfällt. Zunächst wurde es versäumt, die Apparatur einzuschalten, was zu einem langsamen Temperaturanstieg über einen längeren Zeitraum geführt hat. Als der Fehler aufgefallen ist musste gewartet werden, bis die Substanz wieder auf Zimmertemperatur abkühlte. Aus Zeitgründen konnte das nicht gänzlich realisiert werden, weshalb die Starttemperatur mit 28.5°C deutlich höher ausfiel als in der Versuchsanleitung beabsichtigt. Es ist zu erwarten, dass sich so ein negativer Einfluss auf die restliche Messung ergeben hat.

Auch der Fehler, der beim Ablesen von Thermo- oder Manometer entsteht, ist erwähnenswert. Da das Manometer ein Digitales war, ist der erwartete Messfehler für den abgelesenen Druck gering, allerdings wurde ein analoges Thermometer eingesetzt, was unweigerlich einen Messfehler mit sich bringt.

5.2 Zweite Versuchsreihe: Hochdruckbereich

In Tabellle 5 sind die aus den Messwerten berechneten Werte für L , sowie Theoriewerte, die der Quelle [2] entnommen wurden und die prozentuale Abweichung dargestellt.

Tabelle 5

$p[\text{kPa}]$	$L_{theo}[\text{J/mol}]$	$L_{theo}[\text{J/mol}]$	Abweichung [%]
0.5000	41490.0000	50154.0020	17.2748
1.0000	40644.0000	76271.3535	46.7113
1.5000	40068.0000	72648.6618	44.8469
2.0000	39618.0000	65511.7168	39.5253
2.5000	39258.0000	61396.5847	36.0583
3.0000	38934.0000	56627.2147	31.2451
3.5000	38646.0000	52363.0790	26.1961
4.0000	38394.0000	50044.3491	23.2800
4.5000	38160.0000	47893.1901	20.3227
5.0000	37926.0000	45896.9634	17.3671
5.5000	37728.0000	43746.4241	13.7575
6.0000	37530.0000	42317.3771	11.3130
-	0.0000	41233.0450	-
7.0000	37170.0000	39207.5587	5.1969
7.5000	-	37801.9554	-
8.0000	36828.0000	36483.5203	-0.9442

Wie zu erkennen ist, gab es bei der Messung höchstwahrscheinlich gravierende Missstände. Wie bereits beschrieben begann die Apparatur bei einem Druck von $p = 8$ bar zu zischen, was verbunden mit dem beobachteten Druckabfall den Schluss nahelegt, dass Gas aus dem Versuchsaufbau entwich. Dadurch konnte die Messung nicht in Gänze durchgeführt werden und wurde nach etwa der Hälfte abgebrochen, wodurch ein Teil der für die vollständige Darstellung nötigen Werte fehlen. Zu Bedenken ist auch, dass die mangelhafte Dichtung des Gerätes auch die vorher gemessenen Werte negativ beeinflusst haben könnte, da kein abgeschlossenes System mehr vorlag und so auch kein reversibler Prozess, was allerdings eine Grundannahme in der theoretischen Herleitung der Gleichung war.

Hinzu kommt der typische menschliche Fehler, der aus dem Ablesen an analogen Thermometern und Manometern folgt. Es ist zudem zu bemerken, dass die Nadel des Manometers bei Erschütterung des Untergrunds sprunghaft um wenige Millibar anstieg, sodass die abgelesenen Werte möglicherweise keinen gleichmäßigen Abstand zueinander haben.

Des Weiteren sind in die Herleitung der Differentialgleichung, nach der die Kurve bestimmt wurde, viele Näherungen eingegangen, die eine Abweichung von tatsächlichen Werten zur Folge haben.

6 Anhang

$p < 1 \text{ bar}$

p	T
37	28.5
57	36
77	41
97	45
117	48
137	49
157	55
177	57
197	60
217	62
237	64
257	66
277	68
297	69
317	71
337	73
357	74
377	76
397	77
417	79
437	80
457	82
477	83
497	84
517	85
537	86
557	87

p	T
577	88
597	89
617	90
637	91
657	92
677	93
697	94
717	95
737	96
757	96
777	97
797	98
817	99
837	99
857	100
877	100
897	102
917	102
937	103
957	104
977	104
997	105
1017	105

Abbildung 9: Foto der im Heft notierten Werte für den Niederdruckbereich.

p bar	V	°C
0,5	108	
1	119	
1,5	125	
2	132	
2,5	136	
3	141	
3,5	146	
4	149	
4,5	152	
5	155	
5,5	158,5	
6	161	
6,5	163	
7	167	
7,5	170	<p>(← Versuchsanordnung beginnt zu schmelzen)</p> <p>Druck sinkt</p>
8	173	
8,5		

Abbildung 10: Foto der im notierten Werte für den Hochdruckbereich.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *V203: Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve*. 2020.
- [2] GEMU Group. *Wasser Dampfdrucktabelle*. 2020. URL: https://www.gemu-group.com/fileadmin/user_upload/DownloadSupport/Wissensportal/GEM%C3%9C_Dampfdrucktabelle_de.pdf (besucht am 06.12.2020).
- [3] Fakultät Physik Universität Konstanz. *Dampfdruckkurve von Wasser*. 2020. URL: <https://ap.physik.uni-konstanz.de/AP-public/Anleitungen/Dampfdruck-Luftdichte-Luftfeuchtigkeit.pdf> (besucht am 06.12.2020).