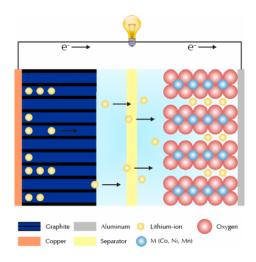
Resol els exercicis autoavaluables del tema i respon la consulta a moodle especificant quants d'ells has fet bé i quants malament. Respondre aquesta consulta és obligatori per poder accedir a propers lliuraments dins l'assignatura.

Les respostes als exercicis es poden trobar al final del document i també compilades a https://biocomputing-teaching.github.io/WebQuimicaAutomocio/pdf/Exercise.pdf

Exercici Autoavaluable I. Potencial de cel·la

La reacció que té lloc en una bateria d'ió liti com la de la imatge és:

$$LiC_6 + CoO_2 \Longrightarrow LiCoO_2 + C_6$$



Escriu les dues mitges reaccions i fes-hi el balanç. Calcula el potencial de cel·la a partir de la $\Delta \varepsilon^{\circ}$ del Li⁺ (-3.0V) i del CoO₂ (+1.1V).

Quins valors obtindries per a la reacció que tindria lloc en una bateria de Li i O_2 ($\Delta \varepsilon^{\circ}$ de la reacció $O_{2(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2 O_{2(aq)}$ és 0.3V).

Exercici Autoavaluable II. Balanç d'equacions REDOX

Escriu la equació iònica balancejada per representar la oxidació del iodur (I^-) per el ió permanganat (MnO_4^-) en una dissolució bàsica per formar iode molecular (I_2) i òxid de manganès(IV) (MnO_2). (Adaptat de [2]).

Exercici Autoavaluable III. Equació de Nernst

Quina és la concentració en equilibri de ${\rm Fe}^{2+}$ si posem una barra de ferro en una dissolució 1 M d'ions ${\rm Zn}^{2+}$?

Exercici Autoavaluable IV. Equilibri NO[2]

Es va estudiar el següent procés en equilibri a 230°C:

$$2 \operatorname{NO}(g) + \operatorname{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \operatorname{NO}_2(g)$$

En un experiment es va trobar que les concentracions d'equilibri de les espècies reactives són:

$$[NO] = 0.0542 M, \quad [O_2] = 0.127 M, \quad [NO_2] = 15.5 M$$

Calcula la constant d'equilibri (K_c) de la reacció a aquesta temperatura.

Exercici Autoavaluable V. Equilibri CaCO₃[2]

En el següent equilibri heterogeni:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

La pressió de $\rm CO_2$ és de 0,236 atm a 800 °C. Calcula: a) $\rm K_p$ b) $\rm K_c$ per a la reacció a aquesta temperatura.

Exercici Autoavaluable VI. Variacions en les constants d'equilibri

La reacció en què es produeix amoníac es pot escriure de diferents maneres:

1.
$$N_2(g) + 3 H_2(g) \implies 2 NH_3(g)$$
 (K₁)

2.
$$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \implies NH_3(g)$$
 (K_2)

3.
$$\frac{1}{3} N_2(g) + H_2(g) \Longrightarrow \frac{2}{3} NH_3(g)$$
 (K₃)

Sabent que la constant d'equilibri de la primera equació és K_1 , expressa les constants K_2 i K_3 en funció de K_1 .

Exercici Autoavaluable VII. Reaccions àcid-base

Escriu la reacció àcid-base de l'ió carbonat en aigua en equlibri amb l'ió bicarbonat. Qui té el rol d'àcid i de base en la reacció directa i la inversa?

Exercici Autoavaluable VIII. pH

Quin és el pH d'una dissolució de 0.1 M de clorur d'hidrogen? i d'una d'àcid benzoic a la mateixa concentració?

Exercici Autoavaluable IX. Solubilitat hidròxids

Els productes de solubilitat de $Fe(OH)_3$ i $Zn(OH)_2$ són $4\cdot 10^{-38}$ i $4.5\cdot 10^{-17}$. A quin pH podem considerar que la precipitació de l'hidròxid de ferro és pràcticament completa mentre que l'ió Zn^{2+} queda a una concentració de 0.5 M?

Exercici Autoavaluable X. Dissolucions amortidores[1]

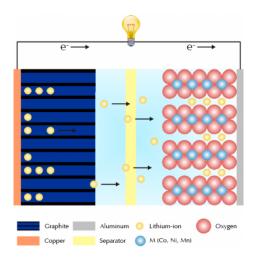
Calcular el pH d'una dissolució obtinguda quan 3,0 mol de $\rm CH_3COOH$ i 2,0 mol de $\rm CH_3COONa$ es dissolució en aigua fins a completar 1 dm³ de dissolució.

Solucions

Exercici Autoavaluable I. Potencial de cel·la

La reacció que té lloc en una bateria d'ió liti com la de la imatge és:

$$\mathrm{LiC}_6 + \mathrm{CoO}_2 \Longrightarrow \mathrm{LiCoO}_2 + \mathrm{C}_6$$



Escriu les dues mitges reaccions i fes-hi el balanç. Calcula el potencial de cel·la a partir de la $\Delta \varepsilon^{\circ}$ del Li⁺ (-3.0V) i del CoO₂ (+1.1V).

Quins valors obtindries per a la reacció que tindria lloc en una bateria de Li i O_2 ($\Delta \varepsilon^{\circ}$ de la reacció $O_{2(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2 O_{2(aq)}$ és 0.3V).

Resposta

Comencem per escriure les semireaccions. La reacció global de la bateria de Li-ion és:

$$LiC_6 + CoO_2 \Longrightarrow LiCoO_2 + C_6$$

Les semireaccions són:

• Oxidació del liti en el grafit (LiC₆):

$$LiC_6 \longrightarrow Li^+ + e^- + C_6$$

• Reducció del cobalt (CoO₂):

$$CoO_2 + Li^+ + e^- \longrightarrow LiCoO_2$$

El potencial estàndard de cel·la es calcula com:

$$E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ}$$

Els valors donats són:

- Potencial de reducció de CoO_2 (càtode): $E^{\circ} = +1.1V$
- Potencial de reducció del Li⁺ (ànode): $E^{\circ} = -3.0V$

Així doncs:

$$E_{\text{cel } \cdot \text{la}}^{\circ} = (1.1V) - (-3.0V) = 4.1V$$

Per a una bateria de liti i oxigen, la reacció global és:

$$\operatorname{Li} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_2 \longrightarrow \operatorname{Li}^+ + \operatorname{e}^-$$

Utilitzem la semireacció donada per l'oxigen:

$$O_{2(g)} + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2}O_{2(aq)} \quad E^{\circ} = 0.3V$$

L'oxidació del liti és:

$$\text{Li} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- \quad E^\circ = -3.0V$$

Per calcular el potencial de cel·la:

$$E_{\text{cel · la}}^{\circ} = (0.3V) - (-3.0V) = 3.3V$$

En resum:

Reacció	$E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^{\circ}$
$\operatorname{LiC}_6 + \operatorname{CoO}_2 \Longrightarrow \operatorname{LiCoO}_2 + \operatorname{C}_6$	4.1V
$Li + O_2 \longrightarrow Li^+ + e^-$	3.3V

Exercici Autoavaluable II. Balanç d'equacions REDOX

Escriu la equació iònica balancejada per representar la oxidació del iodur (I^-) per el ió permanganat (MnO_4^-) en una dissolució bàsica per formar iode molecular (I_2) i òxid de manganès(IV) (MnO_2). (Adaptat de [2]).

Resposta

L'equació sense balancejar és

$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_2 + I_2$$

Les dues semireaccions són:

• Oxidació:

$$I^- \longrightarrow I_2$$

• Reducció:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$$

Es balanceja cada semireacció segons el nombre i tipus d'àtoms i càrregues. Comencem amb la semireacció d'oxidació: Per balancejar els àtoms de I:

$$2I^{-} \longrightarrow I_{2}$$

Per balancejar les càrregues, afegim dos electrons al costat dret:

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

Ara, en la semireacció de reducció, afegim dues molècules d'aigua per balancejar els àtoms d'oxigen:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Per balancejar els àtoms d'hidrogen, afegim quatre ions H^+ al costat esquerra:

$$MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Ara ajustem les càrregues: com hi ha càrrega net
a4+a l'esquerra, afegim tres electrons:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Sumem les semireaccions d'oxidació i reducció. Multipliquem la d'oxidació per 3 i la de reducció per 2 per igualar els electrons: Finalment, sumant termes comuns obtenim la reacció global balancejada:

$$6 \Gamma + 8 H^{+} + 2 MnO_{4}^{-} \longrightarrow 3 I_{2} + 2 MnO_{2} + 4 H_{2}O$$

Notem que aquesta reacció necessita protons per balancejar les càrregues. Per tal de balancejar-la en una dissolució bàsica, afegim ions hidròxid (OH⁻) a banda i banda de la reacció per neutralitzar els protons:

$$6 I^{-} + 8 H^{+} + 2 MnO_{4}^{-} + 8 OH^{-} \longrightarrow 3 I_{2} + 2 MnO_{2} + 4 H_{2}O + 8 OH^{-}$$

Simplificant:

$$6\,\mathrm{I}^- + 2\,\mathrm{MnO_4}^- + 4\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 3\,\mathrm{I_2} + 2\,\mathrm{MnO_2} + 8\,\mathrm{OH}^-$$

Exercici Autoavaluable III. Equació de Nernst

Quina és la concentració en equilibri de ${\rm Fe}^{2+}$ si posem una barra de ferro en una dissolució 1 M d'ions ${\rm Zn}^{2+}$?

Resposta

La reacció que té lloc és:

$$Fe(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Zn(s)$$

Inicialment tenim 1 M de $\rm Zn^{2+}$ i 0 M de Fe^{2+}. En l'equilibri, tenim 1 – x M de $\rm Zn^{2+}$ i x M de Fe^{2+}.

Les semireaccions corresponents són:

Oxidació: Fe
$$\longrightarrow$$
 Fe²⁺ + ₂e⁻ $E^{\circ} = -0.44V$
Reducció: Zn²⁺ + ₂e⁻ \longrightarrow Zn $E^{\circ} = -0.76V$

El potencial estàndard de la cel·la es calcula com:

$$E_{\text{cel } \cdot \text{la}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ} = (-0.44V) - (-0.76V) = 0.32V$$

L'equació de Nernst és:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

On:

- $E^{\circ} = 0.32V$
- $R = 8.314 \text{ J/(mol \cdot K)}$
- T = 298K
- n=2 (electrons intercanviats)
- F = 96485 C/mol
- $Q = \frac{[Fe^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = \frac{x}{1-x}$

Substituïm els valors:

$$E = 0.32 - \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

En l'equilibri, tenim E=0. Per tant:

$$0 = 0.32 - \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{1 - x}{x}$$

Llavors:

$$0.32 = 0.0128 \ln \frac{1-x}{x} \quad \Rightarrow \quad [\text{Fe}^{2+}] = x = \frac{1}{e^{25}}$$

És a dir, que pràcticament no ha aparegut Fe²⁺.

Exercici Autoavaluable IV. Equilibri NO[2]

Es va estudiar el següent procés en equilibri a 230°C:

$$2 \text{NO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \implies 2 \text{NO}_2(\text{g})$$

En un experiment es va trobar que les concentracions d'equilibri de les espècies reactives són:

$$[NO] = 0.0542 M, \quad [O_2] = 0.127 M, \quad [NO_2] = 15.5 M$$

Calcula la constant d'equilibri (K_c) de la reacció a aquesta temperatura.

Resposta

Segons la llei d'acció de masses, l'expressió de la constant d'equilibri (K_c) és:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Substituïm les concentracions donades:

$$K_c = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2(0.127)} (\text{mol L}^{-1})^{-1} = 6.44 \times 10^5 (\text{mol L}^{-1})^{-1}$$

Exercici Autoavaluable V. Equilibri CaCO₃[2]

En el següent equilibri heterogeni:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

La pressió de $\rm CO_2$ és de 0,236 at
m a 800 °C. Calcula: a) $\rm K_p$ b) $\rm K_c$ per a la reacció a aquesta temperatura.

Resposta

Per a equilibri heterogeni, la constant K_p es pot expressar com:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Donat que la pressió parcial del CO_2 a l'equilibri és 0,236 atm, tenim:

$$K_p = 0.236 \, \text{atm}$$

Ara, per calcular K_c , usem la relació:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

On: - $R=0.0821\,\mathrm{L\,atm\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ (constant dels gasos) - $T=800\,^\circ\mathrm{C}+273.15\,\mathrm{K}=1073.15\,\mathrm{K}$ - $\Delta n=1-0=1$ (ja que només el CO₂ és gasós)

Aïllant K_c :

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

Substituint els valors:

$$K_c = \frac{0.236}{(0.0821 \times 1073.15)} = 0,00268 \,\mathrm{mol}\,\mathrm{L}^{-1}$$

Exercici Autoavaluable VI. Variacions en les constants d'equilibri

La reacció en què es produeix amoníac es pot escriure de diferents maneres:

1.
$$N_2(g) + 3 H_2(g) \implies 2 NH_3(g)$$
 (K_1)

$$2. \ \ \tfrac{1}{2} \operatorname{N}_2(\mathbf{g}) + \tfrac{3}{2} \operatorname{H}_2(\mathbf{g}) \ \Longrightarrow \ \operatorname{NH}_3(\mathbf{g}) \quad \ (K_2)$$

3.
$$\frac{1}{3} N_2(g) + H_2(g) \implies \frac{2}{3} NH_3(g)$$
 (K₃)

Sabent que la constant d'equilibri de la primera equació és K_1 , expressa les constants K_2 i K_3 en funció de K_1 .

Resposta

Quan una equació química es modifica, la seva constant d'equilibri canvia segons aquestes regles, fàcilment comprovables en l'exemple:

1. Si es multiplica o divideix la reacció per un factor n, la constant es potencia a aquest factor:

$$K' = K^n$$

2. Si s'inverteix la reacció, la constant s'inverteix:

$$K' = \frac{1}{K}$$

En aquest cas:

• La segona equació és la meitat de la primera, per tant:

$$K_2 = K_1^{1/2} = \sqrt{K_1}$$

• La tercera equació és un terç de la primera, per tant:

$$K_3 = K_1^{1/3}$$

Per tant, les relacions entre les constants són:

$$K_2 = \sqrt{K_1}, \quad K_3 = K_1^{1/3}$$

Exercici Autoavaluable VII. Reaccions àcid-base

Escriu la reacció àcid-base de l'ió carbonat en aigua en equlibri amb l'ió bicarbonat. Qui té el rol d'àcid i de base en la reacció directa i la inversa?

Resposta

La reacció de l'ió carbonat en aigua és:

$$CO_3^{2-} + H_2O \Longrightarrow HCO_3^- + OH^-$$

En la reacció directa, l'ió carbonat actua com a àcid i l'ió bicarbonat com a base. En la reacció inversa, l'ió bicarbonat actua com a àcid i l'ió carbonat com a base.

Exercici Autoavaluable VIII. pH

Quin és el pH d'una dissolució de 0.1 M de clorur d'hidrogen? i d'una d'àcid benzoic a la mateixa concentració?

Resposta

Per a calcular el pH d'una dissolució d'àcid fort, com el clorur d'hidrogen, podem utilitzar la fórmula:

$$pH = -\log\left[H^+\right]$$

Per tant, el pH de la dissolució de clorur d'hidrogen és:

$$pH = -\log 0.1 = 1$$

Per a l'àcid benzoic, com que és un àcid feble, hem de tenir en compte l'equilibri de dissolució:

$$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_6H_5COO-_{(aq)} + H_3O=_{(aq)}$$

La constant d'equilibri és:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

Com que l'àcid benzoic és feble, podem considerar que la concentració d'àcid benzoic és la mateixa que la de $\rm C_6H_5COO^-$ i que la de $\rm H_3O^+$ és la mateixa que la de $\rm C_6H_5COOH$. Així doncs, podem simplificar la fórmula de la constant d'equilibri:

$$K_a = \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1}$$

Com que la concentració d'àcid benzoic és $0.1~\mathrm{M}$, podem considerar que la concentració d'equilibri de $\mathrm{C_6H_5COO^-}$ i $\mathrm{H_3O^+}$ és molt petita en comparació amb $0.1~\mathrm{M}$. Així doncs, podem simplificar la fórmula de la constant d'equilibri:

$$K_a = \frac{x^2}{0.1} \approx \frac{x^2}{0.1} = 1.6 \times 10^{-5}$$

Per tant, la concentració d'equilibri de H₃O⁺ és:

$$x = \sqrt{K_a \cdot 0.1} = \sqrt{1.6 \times 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.26 \times 10^{-3}$$

I el pH de la dissolució d'àcid benzoic és:

$$pH = -\log 1.26 \times 10^{-3} = 2.9$$

Exercici Autoavaluable IX. Solubilitat hidròxids

Els productes de solubilitat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ són $4\cdot 10^{-38}$ i $4.5\cdot 10^{-17}$. A quin pH podem considerar que la precipitació de l'hidròxid de ferro és pràcticament completa mentre que l'ió Zn^{2+} queda a una concentració de 0.5 M?

Resposta

Els productes de solubilitat donats són:

$$K_{\text{Fe(OH)3}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3 = 4 \cdot 10^{-38}$$

 $K_{\text{Zn(OH)2}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 4.5 \cdot 10^{-17}$

La condició donada és que la concentració d'ions $\rm Zn^{2+}$ ha de ser 0.5 M. Determinem la concentració d'ions $\rm OH^-$ necessària perquè es compleixi aquesta condició.

$$[\mathrm{OH}^{\scriptscriptstyle{-}}] = \sqrt{\frac{K_{\mathrm{Zn}(\mathrm{OH})2}}{[\mathrm{Zn}^{2+}]}}$$

Substituint els valors:

$$[\mathrm{OH^-}] = \sqrt{\frac{4.5 \cdot 10^{-17}}{0.5}} = \sqrt{9.0 \cdot 10^{-17}} = 1.34 \cdot 10^{-8} \ M$$

Ara comprovem si a aquesta concentració d'ions OH^- , la precipitació de $\mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_3$ és gairebé completa.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{Fe}(\text{OH})3}}{[\text{OH}^-]^3}$$

Substituint:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(1.34 \cdot 10^{-8})^3} = 2.6 \cdot 10^{-14} M$$

Aquesta concentració d'ions Fe^{3+} és extremadament baixa, la qual cosa indica que la precipitació de $Fe(OH)_3$ és gairebé completa.

Per trobar el pH:

$$pOH = -\log[OH^{-}] = -\log(1.34 \cdot 10^{-8}) = 7.87$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 7.87 = 6.13$$

Per tant, a pH 6.13 la precipitació de $Fe(OH)_3$ és pràcticament completa mentre que l'ió Zn^{2+} queda a una concentració de 0.5 M.

Exercici Autoavaluable X. Dissolucions amortidores[1]

Calcular el pH d'una dissolució obtinguda quan $3.0 \,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{CH_3COOH}$ i $2.0 \,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{CH_3COONa}$ es dissolució en aigua fins a completar $1 \,\mathrm{dm}^3$ de dissolució.

Resposta

La concentració inicial d'àcid acètic és $3.0\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ i la de l'acetat de sodi és $2.0\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. Com a resultat de la barreja, les concentracions en equilibri de $\mathrm{H_3O^+},\,\mathrm{CH_3COO^-}$ i $\mathrm{CH_3COOH}$ són:

$$[H_3O^+] = x \operatorname{mol} \operatorname{dm}^{-3}$$
$$[CH_3COO^-] = 2 + x \operatorname{mol} \operatorname{dm}^{-3}$$
$$[CH_3COOH] = 3 - x \operatorname{mol} \operatorname{dm}^{-3}$$

La reacció en equilibri és:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O \Longrightarrow CH_3COO^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

Substituint aquestes concentracions en l'expressió de la constant d'acidesa:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(2+x)x}{(3-x)}$$

Per resoldre aquesta equació, fem l'aproximació que x és despreciable comparat amb $2.0\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ i $3.0\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, és a dir, considerem que únicament una petita fracció de l'àcid acètic es converteix en ió acetat. Així doncs, tenim:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{2x}{3}$$

d'on
$$x = 2.7 \times 10^{-5} \,\mathrm{mol}\,\mathrm{dm}^{-3}$$

Evidentment, l'aproximació feta és molt bona, ja que x és de l'ordre del 0.001% de $2,0\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. Per tant:

$$[H_3O^+] = 2.7 \times 10^{-5} \,\mathrm{mol}\,\mathrm{dm}^{-3}$$
 i $pH = 4.6$

L'aproximació realitzada únicament és vàlida si la concentració de l'àcid i de la sal són numèricament molt més grans que la constant de dissociació de l'àcid.

El cas considerat mostra dos fets:

- 1. Quan un àcid i una de les seves sals es barregen, molt poc àcid es converteix en la seva base conjugada i viceversa.
- 2. en una dissolució reguladora, les concentracions de ${\rm H_3O^+}$ i ${\rm OH^-}$ són molt més petites que les de l'àcid i la base conjugada.

Bibliografia

- [1] Aureli Caamaño Ros, Armand Servent Tarragona i Damià Obach Muntada. Química, COU. spa. Teide, 1991. ISBN: 978-84-307-3338-5. URL: https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=53646 (cons. 09-08-2023).
- [2] Jason Overby i Raymond Chang. QUÍMICA. 13a ed. McGraw-Hill, 2021. ISBN: 978-1-4562-7994-3. URL: https://www-ingebook-com.biblioremot.uvic.cat/ib/NPcd/IB_BooksVis?cod_primaria=1000187&codigo_libro=10619 (cons. 09-03-2025).