Nationale Scheikundeolympiade

**THEORIETOETS**

**opgaven**

**dinsdag 9 juni 2009**

****

****



* **Deze theorietoets bestaat uit 9 open vragen met in totaal 37 deelvragen**
* **Gebruik voor elke opgave een apart antwoordblad, voorzien van naam**
* **De maximumscore voor dit werk bedraagt 134 punten**
* **De theorietoets duurt maximaal 4 klokuren**
* **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5e druk**
* **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert.**
1. Nafion® (21 punten)

Nafion® is een polymeer dat wordt toegepast als membraan in elektrochemische cellen. Nafion® kan worden beschouwd als een additiepolymeer, ontstaan uit twee soorten monomeren. Een gedeelte uit het midden van een molecuul Nafion® kan als volgt in structuurformule worden weergegeven:



In dit gedeelte wisselen beide monomeereenheden elkaar niet regelmatig af. De groepen die in bovenstaande structuurformule met –SO3H zijn aangeduid, worden sulfonzuurgroepen genoemd.

1. Geef de structuurformules van de twee soorten monomeren waaruit het polymeer is gevormd. Geef de sulfonzuurgroepen met –SO3H weer. 3p

Nafion® is een sterk hygroscopische stof. Dat wil zeggen dat het veel water kan opnemen. Deze eigenschap wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van sulfonzuurgroepen in de moleculen.

Het zwavelatoom in de sulfonzuurgroep heeft covalentie 6. Dit betekent dat het zwavelatoom zes atoombindingen heeft met de omringende atomen. Eén van die bindingen is de binding met een koolstofatoom. De covalentie van de zuurstofatomen is 2 en de covalentie van het waterstofatoom is 1.

1. Geef de sulfonzuurgroep in lewisfomule weer. 3p
2. Leg uit hoe het komt dat sulfonzuurgroepen watermoleculen kunnen binden. Teken zo’n binding. 2p

Het hygroscopische karakter van Nafion® is belangrijk bij de toepassing als membraan in een elektrochemische cel. Het membraan kan namelijk alleen elektrische stroom geleiden wanneer het voldoende water heeft opgenomen. Het Nafion® lost daarbij niet op in het water.

Onderstaande tekening is een schematische weergave van een brandstofcel met een membraan van Nafion®.



De brandstofcel bestaat uit twee poreuze elektroden A en B, beide gemaakt van grafiet. De elektroden zijn van elkaar gescheiden door een membraan van Nafion®. Door elektrode A stroomt waterstof en door elektrode B stroomt zuurstof. Wanneer beide elektroden door middel van een geleidende verbindingsdraad met elkaar worden verbonden, gaat er een elektrische stroom lopen. Bij de reacties die daarbij optreden, ontstaat alleen in elektrode B water. De stroomgeleiding via de verbindingsdraad geschiedt door middel van transport van elektronen. In het membraan geschiedt de stroomgeleiding door verplaatsing van een ander soort deeltjes.

1. Leg uit in welke richting (van elektrode A naar elektrode B of omgekeerd) de elektronen zich bij stroomlevering door de verbindingsdraad bewegen. 2p
2. Leg uit welk soort deeltjes zich bij stroomlevering door het membraan verplaatst en in welke richting (van elektrode A naar elektrode B of omgekeerd) die deeltjes zich door het membraan bewegen. 3p

In een brandstofcel wordt chemische energie omgezet in elektrische energie.

1. Bereken hoeveel dm3 waterstof (298 K, *p = p*o) minstens nodig is om de standaardbrandstofcel 2,16·105 J elektrische energie te laten leveren. 3p

Een belangrijke eigenschap van Nafion® is de zuurcapaciteit. Dit is het aantal millimol sulfonzuurgroepen in 1,00 g Nafion®. De zuurcapaciteit van Nafion® wordt in de fabriek door middel van een titratie bepaald en als een van de eigenschappen in de productspecificaties vermeld. Deze bepaling is nodig omdat niet precies bekend is in welke verhouding beide monomeereenheden in het polymeer voorkomen. Bij de bepaling van de zuurcapaciteit gaat men niet uit van Nafion® zelf, maar van het natriumzout van Nafion®. De reden hiervoor is dat dit natriumzout minder water bevat en beter te drogen is dan Nafion® zelf. In het natriumzout van Nafion® zijn alle –SO3H groepen vervangen door groepen die kunnen worden weergegeven met –SO3– Na+. Het natriumzout van Nafion® is evenals Nafion® zelf onoplosbaar in water.

De bepaling kan als volgt worden uitgevoerd.

1. Droog een hoeveelheid van het natriumzout van Nafion®.
2. Weeg een hoeveelheid van dit gedroogde natriumzout nauwkeurig af.
3. Breng het zout over in een erlenmeyer en voeg overmaat zoutzuur toe.
4. Filtreer en spoel het residu na met gedestilleerd water om de overmaat zoutzuur te verwijderen.
5. Breng het residu over in een erlenmeyer en voeg overmaat NaCl oplossing toe.
6. Filtreer opnieuw en spoel het residu na.
7. Titreer het filtraat met natronloog.

In stap 3 van dit voorschrift worden alle –SO3– Na+ groepen omgezet tot –SO3H groepen.

In stap 5 worden alle –SO3H groepen weer omgezet tot –SO3– Na+ groepen. De H+ ionen van de sulfonzuurgroepen komen in de oplossing terecht.

Bij een dergelijke bepaling werd 1,73 gram van het gedroogde natriumzout van Nafion® afgewogen. Voor de titratie was 14,4 mL 0,104 M natronloog nodig. Met behulp van dit titratieresultaat kan het aantal mmol –SO3– Na+ groepen in de onderzochte hoeveelheid van het natriumzout van Nafion® worden berekend en daarmee de zuurcapaciteit van het Nafion®. Bij deze berekening speelt ook het verschil in massa tussen de groep –SO3– Na+ en de groep –SO3H een rol.

1. Bereken met behulp van het titratieresultaat het aantal mmol –SO3– Na+ groepen in 1,73 gram van het gedroogde natriumzout van Nafion®. 1p
2. Bereken de zuurcapaciteit van het Nafion® in mmol –SO3H groepen per 1,00 g Nafion®. 4p
3. Brandstoffen (15 punten)

In deze opgave beschouwen we twee verbindingen: methaan als modelstof voor aardgas en octaan als modelstof voor benzine.

1. Geef de reactievergelijking voor 3p
a. de volledige verbranding van methaan
b. de volledige verbranding van octaan (als model voor benzine).
2. Bereken met behulp van Binastabel 57A de verbrandingsenthalpie (verbrandingswarmte) van deze twee reacties. 3p
De vormingswarmte van octaan is −208,2 kJ mol−1.

Aardgas wordt vaak een schone brandstof genoemd, onder andere omdat er minder CO2 per eenheid van energie wordt uitgestoten bij gebruik van aardgas.

1. Klopt het, dat aardgas/methaan schoner is dan benzine/octaan? 2p
Maak gebruik van de antwoorden op vraag .

Voor de vergelijking van de energetische waarde van brandstoffen worden twee getallen gebruikt: de energetische bovenwaarde en de energetische onderwaarde. Het verschil zit in het al dan niet meerekenen van de condensatiewarmte van het bij verbranding gevormde water:

bovenwaarde = onderwaarde + condensatiewarmte

1. a. Heb je bij vraag de energetische bovenwaarde of de energetische onderwaarden uitgerekend? 3p
b. Bereken de andere energetische waarden met behulp van Binastabel 57A.
2. Laat door berekening zien dat de verbrandingsreactie van methaan een aflopende reactie is (laat dus zien dat de ‘evenwichtsconstante’ van deze verbrandingsreactie extreem groot is). 4p
Maak bij deze berekening gebruik van de thermodynamische relatie tussen *G* en *K*, en die tussen *G*, *H* en *S*.
3. Platland (25 punten)

Het Periodiek Systeem der elementen in onze driedimensionale wereld is gebaseerd op de vier kwantumgetallen voor de elektronen:

*n* = 1, 2, 3 ……;

*l* = 0, 1, 2, ……, *n* − 1;

*ml* = 0, ± 1, ± 2,………, ± *l*;

*ms* = ± ½

Stel je voor dat je in Platland bent. Dat is een tweedimensionale wereld waarin het Periodiek Systeem der elementen is gebaseerd op drie kwantumgetallen voor de elektronen:

*n* = 1, 2, 3, ……;

deze *m* speelt de rol van *l* en *ml* uit de driedimensionale wereld,
dus *s*, *p*, *d*-niveaus worden door deze *m* bepaald

*m* = 0, ± 1, ± 2, ……, ± (*n* − 1);

*s* = ± ½

De volgende opdrachten hebben betrekking op dit tweedimensionale Platland waarin de ervaring, verkregen uit onze driedimensionale wereld, geldig is.

1. Teken de eerste vier perioden van het Platlandse Periodiek Systeem der elementen. 3p
Nummer de elementen volgens hun kernlading.
Gebruik deze nummers ook als symbool.
Geef bij ieder element de elektronenconfiguratie.
2. Welke regels in Platland komen overeen met de octet- en 18-elektronenregel in onze driedimensionale wereld? 2p

Bekijk de elementen met *n* ≤ 3.
Elk Platlands element heeft minstens één overeenkomstig element in onze driedimensionale wereld.

1. a. Geef de chemische symbolen van deze overeenkomstige elementen.
b. Voorspel op grond van deze analogie of de tweedimensionale elementen vast, vloeibaar of gasvormig zijn onder normale omstandigheden. 2p
2. a. Voorspel het verloop van de eerste ionisatie-energieën van de Platlandelementen met *n* = 2. Geef dit verloop in een grafiek weer.
b. Geef in een Platlands Periodiek Systeem met een pijl de richting aan van toenemende elektronegativiteit. 3p
3. a. Teken de energieniveaus van de molecuulorbitalen van de neutrale homonucleaire twee-atomige moleculen van de elementen met *n* = 2, met daarin de elektronenvulling.
b. Welke van deze moleculen zijn stabiel in Platland? 4p

Bekijk eenvoudige binaire verbindingen (verbindingen met twee atoomsoorten) van de elementen met *n* = 2 met het lichtste element (atoomnummer 1).

1. a. Teken de elektronenformules (lewisstructuren).
b. Teken de ruimtelijke structuren.
c. Geef de formules van de overeenkomstige verbindingen in onze driedimensionale wereld. 6p
2. a. Teken de hybrideorbitalen van de elementen met *n* = 2.
b. Welk element vormt de basis van de organische chemie in Platland? (Gebruik weer het atoomnummer als symbool).
c. Geef voor ethaan, etheen en cyclohexaan de structuurformules van de overeenkomstige Platland-verbindingen.
d. Zijn er aromatische ringverbindingen mogelijk in Platland? 5p
3. Neerslachtig? (9 punten)

De concentratie van chloride-ionen in een oplossing kan worden bepaald door deze ionen neer te slaan met een zilvernitraatoplossing. Het neerslag ontleedt echter onder invloed van licht tot zilver en chloor. Men neemt aan dat chloor in een waterige oplossing reageert tot chloraat- en chloride-ionen. Met overmaat zilverionen worden de aldus gevormde chloride-ionen neergeslagen. Chloraationen vormen géén neerslag met zilverionen.

1. Geef de vergelijkingen van de drie hierboven genoemde reacties. 4p

De gravimetrische bepaling van chloride werd uitgevoerd met overmaat zilverionen. 12 Massa-% van het gevormde neerslag werd ontleed door licht.

1. Hoe groot is de relatieve fout tengevolge van deze ontleding en ga na of de uitkomst van de bepaling te hoog of te laag uitvalt. 5p
2. Organisch gepuzzel (11 punten)
* Verbinding **A** wordt bereid uit fenol (benzenol/hydroxybenzeen).
* Verbinding **A** kan worden geoxideerd tot verbinding **B**.
* Verbinding **A** wordt met H2SO4 gedehydrateerd tot verbinding **C**.
* Verbinding **A** reageert met PBr3 tot verbinding **D**.
* In het massaspectrum van **D** bevinden zich een zeer hoge piek bij *m/e* = 83 (basispiek) en twee molecuulionpieken bij *m/e* = 162 en 164. De verhouding van de piekhoogten bij *m/e* = 162 en 164 bedraagt 1,02.
* Verbinding **D** kan worden omgezet tot een organomagnesiumverbinding **E**.
* Reactie van **E** met carbonylverbinding **F** in watervrije ether levert na hydrolyse product **G**. Dit is een secundaire alcohol met molecuulformule C8H16O.
1. Geef van alle boven beschreven stappen het reactieschema in de vorm:
**uitgangsstof(fen)** $⟶$ **product(en)** en geef daarbij de structuurformules van de verbindingen **A** t/m **G**. 7p
2. Van welke producten **A** t/m **G** bestaan stereoisomeren? Leg uit! 2p
3. Geef de ‘molecuul’formules van de drie ionen in het massaspectrum van **D**. Binastabel 25 geeft de isotopensamenstelling . 2p
4. Pentyn is de basis (24 punten)

Uitgaande van 2pentyn kan men met behulp van verschillende reagentia allerlei reactieproducten verkrijgen.

Geef in elk van onderstaande gevallen het bijbehorende reactieschema van de vorm uitgangsstof  product(en). Als de stereochemie een belangrijke rol speelt teken je de structuurformules in een geschikte ruimtelijke weergave. Als er meer dan één product ontstaat, geef dan ook aan wat het hoofdproduct is.

De reagentia zijn:

1. H2/Pd/CaCO3,chinoline 4p
2. Na, NH3(l) 4p
3. HBr (molverhouding 1:1) 4p
4. HBr (molverhouding 2:1) 6p
5. KMnO4, H2O, buffer met pH = 7 2p
6. H2O/H2SO4/HgSO4 4p
7. Kinetiek van een peroxide (10 punten)

Koolwaterstoffen kunnen in lucht onder invloed van licht omgezet worden in organische peroxiden. Deze reactie verloopt volgens het onderstaande mechanisme:

RH + O2  R⋅+ HO2⋅

R⋅+ O2  RO2⋅

RO2⋅ + RH  ROOH + R⋅

2 R⋅ R−R

1. Leid de snelheidsvergelijking voor de vorming van ROOH af (er mogen géén radicaalconcentraties in de vergelijking voorkomen). 10p

Hint: Pas op elk intermediair dat van belang is voor de vorming van het uiteindelijke product de steady-statebenadering toe.
Stel vervolgens de snelheidsvergelijking op van de vorming van het product en voer een aantal substituties uit, waardoor de intermediairconcentraties uit deze vergelijking wegvallen.

1. Een kleurrijke bepaling (10 punten)

Koper- en kobaltionen vormen beide een complex (ML) met ligand L als de pH groter is dan 8.

Het absorptiemaximum voor het kopercomplex ligt bij 450 nm en voor het kobaltcomplex bij 300 nm.

1. Bereken het koper- en het kobaltgehalte (respectievelijk x en y ) van de testoplossing aan de hand van de volgende tabel: 10p

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| oplossing | Cu-gehalte (ppm) | Co-gehalte (ppm) | *E*(300nm) | *E* (450 nm) |
| 1 | 2,0 | 0,0 | 0,125 | 0,730 |
| 2 | 0,0 | 2,0 | 0,640 | 0,050 |
| test | x | y | 0,681 | 1,026 |

Hint: stel de dichtheid van de oplossingen op 1,0∙103 g L−1 en bereken eerst de molaire extinctiecoëfficiënten, ε van koper en kobalt in L g−1 cm−1.

1. Radiodiagnose (9 punten)

131I is een radioactief isotoop van jood (een e− emitter; ook wel − straler genoemd). Het wordt in de medische wetenschap als diagnosticum gebruikt. Afwijkingen in de werking van de schildklier kunnen zo met een Geigerteller opgespoord worden. De vervalconstante *k* van 131I is 9,93⋅10−7 s−1.

1. Geef de ‘reactie’vergelijking van het radioactief verval van 131I. 1p
2. Bereken de halveringstijd van 131I in dagen. 2p
3. Bereken de tijd in dagen die nodig is om de hoeveelheid radioactiviteit van een monster 131I terug te brengen tot 30% van de oorspronkelijke waarde. 2p
4. Bereken de minimale hoeveelheid 131I in g die nog met een bepaalde Geigerteller gedetecteerd kan worden. 4p
Deze Geigerteller kan een activiteit van 10−4 Ci nog detecteren.
1 Ci (Curie) is de hoeveelheid radioisotoop die 3,7⋅1010 desintegraties s−1 oplevert.

NATIONALE SCHEIKUNDEOLYMPIADE

**THEORIETOETS**

**antwoordmodel**

**dinsdag 9 juni 2009**

****

****



* **Deze eindtoets bestaat uit 37 deelvragen verdeeld over 9 opgaven**
* **Gebruik voor elke opgave een apart antwoordvel, voorzien van naam**
* **De maximumscore voor dit werk bedraagt 134 punten**
* **De eindtoets duurt maximaal 4 klokuren**
* **Benodigde hulpmiddelen: rekenapparaat en BINAS 5e druk**
* **Bij elke opgave is het aantal punten vermeld dat juiste antwoorden op de vragen oplevert**
1. Nafion® (21 punten)
2. maximumscore 3

Een juist antwoord kan als volgt zijn genoteerd:



* in beide structuurformules een dubbele binding tussen de koolstofatomen 1
* rest van de structuurformule van tetrafluoretheen 1
* rest van de andere structuurformule 1

Indien een antwoord is gegeven als: 1

****

*Opmerking*

*Wanneer het volgende antwoord is gegeven:*

**

*dit goed rekenen.*

1. maximumscore 3

Een juist antwoord kan als volgt zijn genoteerd:



* aan het zwavelatoom twee dubbelgebonden zuurstofatomen getekend 1
* aan het zwavelatoom een enkelgebonden zuurstofatoom en aan dat enkelgebonden zuurstofatoom een waterstofatoom getekend 1
* op alle drie O-atomen 2 N.B.P.’s aangegeven (eventueel als streepjes). 1

*Opmerkingen*

* + Wanneer een structuurformule is gegeven zonder bindingsstreepje tussen de O en de H, hiervoor geen punt aftrekken.
	+ Wanneer de volgende structuurformule is gegeven , dit goed rekenen.
	+ Wanneer een structuurformule is gegeven waarin de binding naar het koolstofatoom ontbreekt, hiervoor geen punt aftrekken.
	+ Wanneer een structuurformule is gegeven waarin (onder andere) het koolstofatoom waaraan het zwavelatoom is gebonden, ook is getekend, bijvoorbeeld in een structuurformule als , hiervoor geen punt aftrekken.
1. maximumscore 2

Mogelijke tekeningen zijn: 1



Voorbeelden van juiste antwoorden zijn (steeds de bijbehorende tekening geven): 1

* De sulfonzuurgroepen staan H+ af en de (negatieve) ionen worden gehydrateerd.
* Een sulfonzuurgroep heeft een OH groep (zodat er waterstofbruggen mogelijk zijn tussen sulfonzuurgroepen en watermoleculen).
* Een (dubbelgebonden) zuurstofatoom in een sulfonzuurgroep kan (via de δ–) een binding / waterstofbrug vormen met (de δ+ van) een waterstofatoom in een watermolecuul.

Indien, zonder tekening, slechts een antwoord is gegeven als: „Dankzij de aanwezigheid van zuurstofatomen en waterstofatomen kunnen sulfonzuurgroepen waterstofbruggen vormen met watermoleculen.” of: „Sulfonzuurgroepen kunnen waterstofbruggen vormen met watermoleculen.” 0

1. maximumscore 2

Een juiste uitleg leidt tot de conclusie dat de elektronen via de verbindingsdraad van A naar B gaan.

* waterstofmoleculen staan elektronen af / reageren als reductor en/of zuurstofmoleculen nemen elektronen op / reageren als oxidator 1
* conclusie 1

*Opmerking*

*Wanneer een antwoord is gegeven als: „O2 moet (2) O2– worden, dus gaan de elektronen via de verbindingsdraad van A naar B.” dit goed rekenen.*

1. maximumscore 3

Een juiste uitleg leidt tot de conclusie dat de stroomgeleiding door het membraan wordt verzorgd door H+ ionen die door het membraan van A naar B gaan.

* bij de reactie van waterstof aan elektrode A ontstaan H+ ionen 1
* bij de reactie van zuurstof aan elektrode B worden H+ ionen gebonden 1
* conclusie 1

Indien een antwoord is gegeven als: ,,H+ ionen gaan (door het membraan) van A naar B.” 2
Indien een antwoord is gegeven als: ,,Positieve ionen gaan (door het membraan) van A naar B en negatieve ionen gaan (door het membraan) van B naar A.” 1
Indien een antwoord is gegeven als: ,,Positieve ionen gaan (door het membraan) van A naar B.” 1
Indien een antwoord is gegeven als: ,,Ionen gaan (door het membraan) van A naar B.” 0

*Opmerkingen*

* + Wanneer een antwoord is gegeven als: „Wanneer elektronen door de draad van A naar B gaan, moeten H+ ionen (door het membraan) ook van A naar B gaan.” dit goed rekenen.
	+ Wanneer een antwoord is gegeven waarin is uitgelegd dat H+ ionen (door het membraan) van A naar B gaan en O2–/OH– ionen van B naar A, dit goed rekenen.
	+ Wanneer een onjuist antwoord op vraag het consequente gevolg is van een onjuist antwoord op vraag , dit antwoord op vraag goed rekenen.
1. maximumscore 3

Voorbeelden van berekeningen die het volledige puntenaantal opleveren:

* Het aantal mol waterstof dat minstens moet reageren, is: $\frac{2,16∙10^{5}}{2,86∙10^{5}}$
Dat is $\frac{2,16∙10^{5}}{2,86∙10^{5}}$ × 2,45 10−2 × 103 (dm3) = 18,5 (dm3).
* 2,16·105 J is $\frac{2,16∙10^{5}}{1,60∙10^{-19}}$ eV. (De bronspanning van de cel is 1,23 V.)
Er moeten dus $\frac{2,16∙10^{5}}{1,60∙10^{-19}}×\frac{1}{1,23}$ elektronen worden geleverd.
Dat is $\frac{2,16∙10^{5}}{1,60∙10^{-19}}×\frac{1}{1,23}×\frac{1}{6,02∙10^{23}}$ mol elektronen.
Dat komt overeen met $\frac{1}{2}×\frac{2,16∙10^{5}}{1,60∙10^{-19}}×\frac{1}{1,23}×\frac{1}{6,02∙10^{23}}$ mol waterstof.
Dat is $\frac{1}{2}×\frac{2,16∙10^{5}}{1,60∙10^{-19}}×\frac{1}{1,23}×\frac{1}{6,02∙10^{23}}$ × 2,45 10−2 × 103 (dm3) = 22,3 (dm3).

−

* Het aantal mol waterstof dat minstens moet reageren, is: $\frac{2,16∙10^{5}}{2×9,65∙10^{4}×1,23}$.
Dat is $\frac{2,16∙10^{5}}{2×9,65∙10^{4}×1,23}$ × 2,45 10−2 × 103 (dm3) = 22,3 (dm3).
* opzoeken van de vormingswarmte van water (is gelijk aan de verbrandingswarmte van waterstof): (bijvoorbeeld via Binas-tabel 57A) (–) 2,86·105 (J mol–1) 1
* berekening van het aantal mol waterstof dat minstens moet reageren: 2,16·105 (J) delen door de absolute waarde van de verbrandingswarmte van waterstof 1
* omrekening van het aantal mol waterstof dat minstens moet reageren naar het aantal dm3 waterstof: vermenigvuldigen met *V*m (bijvoorbeeld via Binas-tabel 7: 2,45·10–2 m3 mol–1) en met 103 (dm3 m–3) 1

of

* berekening van het aantal eV dat overeenkomt met 2,16·105 J:
* 2,16·105 (J) delen door 1,60·10–19 (J eV–1) 1
* omrekening van het aantal eV dat overeenkomt met 2,16·105 J naar het aantal mol waterstof dat minstens moet reageren: delen door 1,23 (V) en door de constante van Avogadro (bijvoorbeeld via Binas-tabel 7: 6,02·1023 mol–1) en door 2 1
* omrekening van het aantal mol waterstof dat minstens moet reageren naar het aantal dm3 waterstof: vermenigvuldigen met *V*m (bijvoorbeeld via Binas-tabel 7: 2,45·10–2 m3 mol–1) en met 103 (dm3 m–3) 1
1. maximumscore 1

Een juiste berekening leidt tot de uitkomst 1,50 (mmol –SO3–Na+ groepen).

* berekening van het aantal mmol – SO3– Na+ groepen in 1,73 g van het natriumzout (is gelijk aan het aantal mmol OH– dat bij de titratie heeft gereageerd): 14,4 (mL) vermenigvuldigen met 0,104 (mmol mL–1) 1

*Opmerkingen*

* + Wanneer een onjuist antwoord op vraag 6 is gegeven, maar in vraag 7 het aantal mmol –SO3–Na+ groepen in 1,73 g van het natriumzout juist is berekend, bij vraag 7 toch een punt toekennen.
	+ Wanneer in de berekening van deze vraag een reken- en/of significantiefout is gemaakt, dit in dit geval niet aanrekenen.
1. maximumscore 4

Een juiste berekening leidt, afhankelijk van de gevolgde berekeningswijze, tot de uitkomst 0,882 of 0,884 (mmol –SO3H groepen per 1,00 g Nafion®).

* berekening van het massaverschil in g tussen een mol –SO3– Na+ groepen en een mol –SO3H groepen (is gelijk aan het verschil in de massa tussen een mol Na en een mol H): (bijvoorbeeld via Binas-tabel 99) 22,99 (g) minus 1,008 (g) 1
* omrekening van het massaverschil in g tussen een mol –SO3–Na+ groepen en een mol –SO3H groepen naar het massaverschil in g tussen 1,73 g van het natriumzout van Nafion® en de overeenkomstige hoeveelheid Nafion®: vermenigvuldigen met het aantal mmol –SO3– Na+ groepen in de oorspronkelijke 1,73 g van het natriumzout (is het antwoord op de vorige vraag) en met 10–3 1
* berekening van de massa in g van de hoeveelheid Nafion® die overeenkomt met de oorspronkelijke 1,73 g van het natriumzout van Nafion®: het massaverschil in g tussen 1,73 g van het natriumzout van Nafion® en de overeenkomstige hoeveelheid Nafion® aftrekken van 1,73 (g) 1
* berekening van de zuurcapaciteit: het aantal mmol –SO3– Na+ groepen in de oorspronkelijke 1,73 g van het natriumzout (is het antwoord op de vorige vraag) delen door het aantal g Nafion® dat overeenkomt met 1,73 g van het natriumzout 1

Indien als antwoord op vraag 8 slechts het antwoord op vraag 7 is gedeeld door 1,73 (g) 1

*Opmerking*

*Wanneer een onjuist antwoord op vraag 8 het consequente gevolg is van een onjuist antwoord op vraag 7, dit antwoord op vraag 8 goed rekenen.*

1. Brandstoffen (15 punten)
2. maximumscore 3

a. CH4 + 2 O2 → CO2 + 2 H2O
b. C8H18 + 12½ O2 → 8 CO2 + 9 H2O

bij beide reacties

* brandstof en zuurstof voor de pijl 1
* koolzuurdioxide en water na de pijl 1
* juiste coëfficiënten 1
1. maximumscore 3

(+ 0,76 – 3,935 −2 × 2,86)·105 = −8,90·105 J/mol methaan

(+ 2,082 – 8 ×3,935 −9 × 2,86)·105 = −55,14·105 J/mol octaan

Bij beide reacties

* Opzoeken juiste vormingsenthalpieën 1
* Juiste gebruik van tekens 1
* Juist gebruikmaken van de coëfficiënten en juiste optelling 1
1. Maximumscore 2

Hier moet de vrijgekomen warmte per mol CO2 berekend worden:

* Voor methaan: delen door 1: −8,90·105 J/mol CO2 1
Voor octaan: delen door 8: −55,14·105 J/ 8 mol CO2 = −6,89·105 J/mol CO2
* Bij octaan komt dus per mol koolstofdioxide inderdaad minder warmte vrij. 1
1. Maximumscore 3
* a. Bovenwaarde want er is gerekend met H2O(l) 1
* b. Het verschil per mol water is 44 kJ. 1
* Juiste verwerking: voor methaan komt de onderwaarde op: bovenwaarde −2 × 0,44∙105 =
−8,02·105 J/mol methaan en 1
voor octaan op bovenwaarde −9 × 0,44∙105 = −51,12·105 J/mol octaan
1. Maximumscore 4
* *S*tot = *S*sys + *S*omg = *S*sys − $\frac{∆H\_{sys}}{T}$ = *R* ln *K*  1
* *S*sys = −187 −2 × 205 + 214 + 2 × 70 (189) = −243 (−5) J 1
*H*sys = −8,90·105 J/mol
* *S*tot = −243 (−5)+ $\frac{8,90∙10^{5}}{298}$ = *R* ln *K* = 2,74 (2,98)·103 1
* *K* = $e^{\frac{2,74∙10^{3}}{8,3145}}$ = extreem groot (de verbrandingsreactie is dus aflopend) 1

*Opmerking: je kunt ook gebruik maken van de betrekking: G = −RT ln K met G = H −TS*

1. Platland (25 punten)
2. Maximumscore 3

In de tweedimensionale wereld met de gegeven elektronkwantumgetallen, levert dit het volgende Platland-PS op:



* Juiste indeling in groepen en perioden 1
* Juist gebruik van atoomnummer als symbool 1
* Juiste elektronenconfiguraties 1
1. maximumscore 2
* De octetregel wordt een sextetregel 1
* de 18-elektronregel wordt een 10-elektronregel. 1
1. maximumscore 2

De Platlandelementen hebben de volgende driedimensionale analoga (overeenkomstige elementen):



|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | H, g | 5 | B of C, s | 9 | Na, s | 13 | Cl, g |
| 2 | He, g | 6 | N of O, g | 10 | Mg, s | 14 | Ar, g |
| 3 | Li, s | 7 | F, gas | 11 | Al of Si, s |  |  |
| 4 | Be, s | 8 | Ne, gas | 12 | P of S, s |  |  |

* juiste substitutie 2D → 3D 1
* juiste aggregatietoestand 1
1. maximumscore 3
* a. De ionisatie-energieën (stijgende lijn en knikpunten) 2
b. de trend in elektronegativiteit 1



1. maximumscore 4

een juist antwoord kan er als volgt uitzien: het molecuulorbitaaldiagram van de homonucleaire X2 moleculen:



* energieniveaus juist ingetekend 1
* juiste opvulling met elektronen 1
* De stabiele twee-atomige elementen hebben meer elektronen in de B.M.O.’s dan in de A.B.M.O.'s. 1
* Stabiel zijn dus de elementen 32, 52, 62, 72. (niet stabiel zijn 42 en 82) 1
1. Maximumscore 6

a. De lewisstructuren: 2


b. de geometrieën: 2



c. de driedimensionale analoga: 2



1. maximumscore 5

a. sp1 en sp2 hybride orbitalen zijn mogelijk:  1
b. Het element van het leven is het element met Z=5. 1
c. De overeenkomstige verbindingen van ethaan, etheen en cyclohexaan zijn:


* juiste configuraties met juist gebruik symbolen 1
* juiste binding: enkel of dubbel 1
* d. Aromatische ring verbindingen zijn niet mogelijk omdat er geen elektronorbitalen over zijn die kunnen overlappen in geval van sp2 (er is nl. geen derde dimensie). 1
1. Neerslachtig? (9 punten)
2. Maximumscore 4
* Ag+ + Cl− →AgCl 1
* 2 AgCl → 2 Ag + Cl2 1
* 3 Cl2 + 3 H2O → ClO3− + 5 Cl− + 6 H+ 2

(Totaal: 6 AgCl + 3 H2O → 6 Ag + ClO3− + 5 Cl− + 6 H+)

1. Maximumscore 5
* Van 100 g AgCl ontleedt 12 g en blijft 88 g over. 1
* 12 g is gelijk aan 0,0837 mol en dus komt er 0,04185 mol Cl2 vrij. 1
* Er blijft over (12 × 107,9)/143,3 (of 0,0837 × 107,9) = 9,03 g Ag in het neerslag. 1
* 5/6 × 0,0837 mol AgCl is er nieuw gevormd (= 10,0 g) 1
* de totale massa neerslag (A) is: A = 88 g + 9,03 g + 10,0 g = 107,03 g; relatieve fout = 7,03 % 1
1. Organisch gepuzzel (11 punten)
2. Maximumscore 7



* Per stap (7×) consistente formule 1
1. Maximumscore 2
* Van G zijn er twee enantiomeren 1
* vanwege een stereocentrum. 1
1. maximumscore 2
* De basispiek bij *m/z* = 83 hoort bij het cyclohexylkation C6H11+ 1
* de pieken bij *m/z* = 162 and 164 vertonen dezelfde verhouding als het voorkomen van de twee broomisotopen. Het zijn dus de molecuulionpieken van broomcyclohexaan. 1
1. Pentyn is de basis (24 punten)
2. Maximumscore 4



1

* reductie(1x) 2
* synadditie 2
1. Maximumscore 4



2

* reductie(1x) 2
* antiadditie 2
1. Maximumscore 4



3

* Per juiste structuur 2

*Opmerking: ook cis- en trans-2-broom-2-penteen mag goed gerekend worden.*

1. Maximumscore 6



4

* Per juiste structuur 2
* Een 1,1-adduct als hoofdproduct aangegeven 2

Indien een 1,1- en een 1,2-di-adduct is getekend, hiervoor 2

Indien een 1,2-di-adduct is getekend en niet het 1,1-di-adduct als hoofdproduct is aangegeven 1

1. Maximumscore 2



5

1. Maximumscore 4



6

* Per juiste structuur 2
1. Kinetiek van een peroxide (10 punten)
2. maximumscore 10

Een juiste afleiding leidt tot de volgende uitdrukking:



* SSB1:  2
* SSB2:  1
* SSB1 + SSB2: *k*1[RH][O2] − 2 *k*4[R⋅]2 = 0 ⇒ [R⋅] =  2
*  1
*  (zie SSB2); [RO2⋅] =  2
*  2
1. Een kleurrijke bepaling (10 punten)
2. Maximumscore 10
* *E* = *⋅l*⋅[A] ⇒ ** =  1

Cu:

* **300 =  1
* **450 =  1

Co:

* **300 =  1
* **450 =  1

Stel: testoplossing met *x*  Cu en *y*  Co

* *E*300 *= *Cu(300) ⋅ *lx* +  **Co(300) ⋅ *ly* 1
* *E*450 *= *Cu(450) ⋅ *lx* +  **Co(450) ⋅ *ly* 1
* 0,681 = 62,5 *x* + 320 *y* (× ) 1
* 1,026 = 365 *x* + 25 *y* 1

0,0532 = 4,883 *x* + 25 *y* −

0,9728 = 360,12 *x* ⇒

* *x* = 2,7⋅10−3  ⇒ Cu: *x* = 2,7 ppm 1
*y* = 1,6⋅10−3  ⇒ Co: *y* = 1,6 ppm
1. Radiodiagnose (9 punten)

maximum 1 punt

1. 131I → 131Xe + e−
2. maximum 2 punten

Vervalreacties zijn 1e orde-reacties:

****

* juiste relatie tussen *t*½ en *k* 1
* juiste berekening 1
1. maximum 2 punten
* Voor een 1e orde-reactie geldt: waarin *c*0 en *c* de concentraties zijn op tijdstippen *t*0 en *t*. 1
*  1
1. Maximumscore 4 punten

1 curie (Ci) is de hoeveelheid radioisotopen die 3,7⋅1010 desintegraties per s levert.

1 Ci = 3,7⋅104 desintegraties per s

* 10−4 Ci⋅3,7⋅104 × 10−4 des. s−1 = 3,7 des. s−1 = d*N*/d*t* 1
* *t*1/2 van 131I uitgedrukt in s = 8,08 d × 86400 s d−1 = 6,98⋅105 s 1
*  2

**Nationale Scheikundeolympiade**

**practicumtoets**

**opdrachten**

**woensdag 10 juni 2009**

**Shell Technology Centre Amsterdam**

Aanwijzingen/hulpmiddelen

* Deze practicumtoets bestaat uit drie onderdelen:
ionenuitwisseling, chloridebepaling, stellen van een zilvernitraatoplossing.
* De volgorde van de experimenten mag zelf gekozen worden.
* Logboekpagina’s (5) en antwoordblad zijn bijgevoegd. Een template (invulblad) krijg je aan het eind.
* De practicumtoets duurt maximaal 4 klokuren. Binnen deze tijd moeten ook het logboek, antwoordblad en template zijn ingevuld en ingeleverd.
* Na afloop kan het glaswerk nog schoongemaakt en opgeruimd worden (tot ongeveer 18.00 uur).
* De maximumscore voor de gehele practicumtoets bedraagt 40 punten.
* De score wordt bepaald door:
− praktische vaardigheid, netheid, veiligheid (maximaal 10 punten)
− logboek (maximaal 10 punten)
− bepaling van de capaciteit via ionenwisseling (maximaal 8 punten)
− het stellen van de zilvernitraatoplossing (maximaal 12 punten)
* Vermeld op het antwoordblad, de template en elk logboekblad je naam.
* Benodigde hulpmiddelen: rekenmachine en Binas.
* Lees eerst inleiding, veiligheid en alle opdrachten door en begin daarna pas met de uitvoering.

**Extra:**

* Dit is een toets, het is niet toegestaan te overleggen met andere deelnemers.
* Wanneer je een vraag hebt, dan kan je deze stellen aan de assistent.
* Mocht er iets niet in orde zijn met je glaswerk of apparatuur, meld dit dan zodra je het ontdekt bij de assistent. Leen geen spullen van je buurman.

# Capaciteitsbepaling van een sterk basische ionenwisselaar

## Inleiding

## Veiligheid experiment

Bestudeer eerst de taakrisicoanalyse van dit experiment, welke is toegevoegd in de bijlage. In de taakrisicoanalyse kan je ook de chemiekaarten vinden.

*Vraag 1*. Welke R&S zinnen zijn van toepassing op kaliumchromaat? Minstens twee van beiden, dus twee R-zinnen en twee S-zinnen.

**Labjournaal:** de uitwerkingen / resultaten dienen op de daarvoor bestemde pagina’s in dit voorschrift te worden ververmeld, en aan het einde van het practicum worden ingeleverd. De antwoorden op vragen op het antwoordblad. Aan het eind van het practicum krijg je een losse template waarop je de experimentele resultaten in kunt vullen.

## Info ionenwisselaar

De meeste van deze synthetische ionenwisselaars bestaan uit een polymeer gevormd uit de reactie van styreen met divinylbenzeen (DVB). Dit laat men in een suspensie in water polymeriseren waardoor er bolletjes ontstaan. In deze bolletjes vormen zich lange polystyreenketens met tussenbindingen tussen de styreenketens met DVB (DVB-crosslinking).



styreen divinylbenzeen

Op deze ketens wordt chemisch een zogeheten functionele groep gezet, bijvoorbeeld een sterk basische quarternaire ammoniumgroep.



quarternair ammonium
(sterk basisch)

Een sterk basische anionenwisselaar wordt over het algemeen in chloridevorm geleverd, omdat dit de meest stabiele vorm is. Het chloride zit dan op het quarternair ammonium (in Clvorm).

De selectiviteit van ionenwisselaars voor verschillende ionen volgt in het algemeen de volgende trend:

1. Voor lage ionconcentraties en bij kamertemperatuur heeft een ionenwisselaar een hogere selectiviteit voor ionen met een hogere lading. Bij dezelfde lading zijn ze selectiever voor een hoger atoomnummer. Dit laatste effect is echter niet zo sterk als het eerstgenoemde.
2. Bij stijgende ionconcentraties wordt het verschil in selectiviteit minder sterk, soms zelfs omgekeerd.
3. De selectiviteit van anionenwisselaars is als volgt:
citraat > SO42 > oxalaat > I > NO3 > CrO42 > Br > SCN > Cl > formiaat > acetaat > F.

De capaciteit van een ionenwisselaar is een van de belangrijkste eigenschappen. Deze bepaalt hoeveel tegengestelde ionen de ionenwisselaar kan opnemen. Het volume en gewicht van een ionenwisselaar kan flink verschillen in droge en natte toestand. Dit is mede afhankelijk van het percentage crosslinking dat de ionenwisselaar bevat, de capaciteit en het soort anion. We gaan de capaciteit van een natte ionenwisselaar bepalen. De capaciteit wordt meestal uitgedrukt in milli-equivalenten per milliliter ionenwisselaar (in geval van een natte ionenwisselaar ligt de capaciteit meestal tussen 1 en 2 meq/mL).

***Info argentometrische methode voor de titratie van Cl− met Ag+***

De reactievergelijkingen:

Ag+ + Cl → AgCl

2 Ag+ + CrO42 → Ag2CrO4

Bij de titratie maken we gebruik van het ontstaan van een neerslag.

Het zilverchromaat dient als indicator en geeft een rood/geel neerslag. De kleur moet 30 seconden blijven bestaan.

*Vraag 2)* Waarom slaat het complex van zilverchromaat niet meteen neer waardoor meteen een kleurverandering optreedt als je zilverionen toevoegt aan de oplossing.

## De capaciteitsbepaling van Ion Exchange Resin

## Onderdeel 1: het uitwisselen van ionen

Inleiding: De ionenwisselaar is geleverd in de Cl− vorm en er wordt 10 mL afgemeten in een 10 mL maatcilinder. Dit gaat het beste met een kunststof pasteurpipet waarvan het topje is afgeknipt. Met een overmaat sulfaat wordt het chloride verdrongen van de ionenwisselaar. Dit wordt op de volgende wijze gedaan.
De ionenwisselaar kan het best worden overgebracht met een kleine overmaat demiwater.

Let op: alle wasvloeistof moet in een 250 mL maatkolf passen!

Breng de ionenwisselaar over op het glasfilter, en zuig d.m.v. het büchnersysteem overtollig water af.

Voeg ongeveer 10 mL sulfaatoplossing toe, zodat de ionenwisselaar net onder het vloeistofniveau staat (4% Na2SO4 oplossing). Roeren met een roerstaafje is goed voor de uitwisseling, en noodzakelijk om alle Cl− uit te wisselen. Neem hiervoor de tijd en roer een aantal keren gedurende het wachten.

Na 7 minuten via vacuüm afzuigen. Dan vacuüm weer uit, en even wachten met het toevoegen van de volgende portie.

Na 8 keer wassen/roeren is alle chloride uitgewisseld. Nog nawassen met demiwater. Breng het waswater met chloride kwantitatief over in een maatkolf van 250 mL en vul aan. (Mengen)

## Onderdeel 2: het bepalen van chloride

Van deze oplossing wordt met behulp van een pipetteerballon 25 mL gepipetteerd in een erlenmeyer.

Voeg nog ongeveer 25 mL demiwater toe.

Voeg 2 mL 5% kaliumchromaatoplossing toe.

Titreer de oplossing met een 0,1 M AgNO3 oplossing.

Denk aan je blanco.

*Vraag 3)* Bereken de capaciteit van de ionenwisselaar uitgedrukt in meq Cl / mL natte resin.

## Onderdeel 3: het stellen van de titer

De titervloeistof is een 0,1 M zilvernitraatoplossing. Om de titer te stellen maken we gebruik van een oertiterstof; in dit geval NaCl. De titerstelling wordt **drie** keer gedaan en de standaarddeviatie moet worden bepaald. Voer ook een blanco uit.

Weeg ongeveer 100 mg NaCl nauwkeurig af met een horlogeglas.

Breng het over in de erlenmeyer.

Verdun met demiwater tot 50 mL.

Voeg 2 mL 5% kaliumchromaatoplossing toe.

Titreer met 0,1 M zilvernitraat.

*Vraag 4)* Waarom moet de oertiterstof NaCl gedroogd worden?

*Vraag 5)* Bereken de titer van de AgNO3 titervloeistof en de standaarddeviatie van je metingen. Is er ook een uitschieter bij je metingen?

***Chemicaliën***

PA gedroogd NaCl in exsiccator

4% Na2SO4 oplossing

0,1 M zilvernitraatoplossing

5% kaliumchromaatoplossing

ionenwisselaar in Cl− vorm

## Materialen

10 mL maatcilinder

statiefmateriaal

kun(st)2of pipet2en

exsiccator

25/50 mL buretten

G4 filter + systeem voor vacuüm inclusief slang, stop en kolf

spuitfles met demiwater

erlenmeyers van 300 mL

100 mL bekerglaasjes

trechter

roerstaafje

horlogeglazen

afvalvat voor Ag+ en chromaat

analytische balans

## Bijlagen

Zie Taakrisicoanalyse en Chemiekaarten

# Antwoordblad naam:

**Vragen :**

1. Welke R&S zinnen zijn van toepassing op kaliumchromaat? Minstens twee van beiden, dus twee R zinnen en twee S zinnen.
2. Waarom slaat het complex van zilverchromaat niet meteen neer als je zilverionen toevoegt aan de oplossing?
3. Wat is de capaciteit van de ionenwisselaar uitgedrukt in meq Cl / mL natte resin.
4. Waarom moet de oertiterstof NaCl gedroogd worden?
5. Bereken de titer van de AgNO3 titervloeistof en de standaarddeviatie van je metingen?

**LABJOURNAAL Naam:**

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_


## Taakrisicoanalyse

NOTITIE

DATE 10 december, 2008

FROM W. Derks GSTLO/1 GW 01-24 Ext 3377

TO Gerard Hoekstein

COPY Leonie Deij GSA
Betrokkenen practicumtoets Scheikundeolympiade

REG.Nr.

SUBJECT TaakrisIcoanalyse voor Examenonderdeel van de scheikundeolympiade 2009; Bepaling van de capaciteit van een ionenwisselaar met argentometrie

## Inleiding

Deze Taakrisicoanalyse (TRA) geldt voor kleinschalig laboratoriumwerk zoals dat tijdens de scheikundeolympiade wordt uitgevoerd. Deze TRA is specifiek voor het examen. Deze kan dus niet al worden toegevoegd aan de binder. Tijdens het examen wordt er verwacht dat de leerlingen zelfstandig moeten werken. Dus kan er minimale hulp van de begeleiders worden gevraagd. In dit experiment wordt de chloride op een ionenwisselaar uitgewisseld tegen sulfaat. Dit wordt uitgevoerd op een glasfilter, welke na diverse keren spoelen wordt vacuüm gezogen, om de vloeistof af te scheiden. De vrijgekomen chloride wordt getitreerd met zilvernitraat. Als indicator wordt kaliumchromaat toegevoegd.

## Algemene maatregelen

Het doel van de taakrisicoanalyse is het herkennen van risico’s bij de uitvoering van taken en het nemen van maatregelen voordat met het werk wordt begonnen.

Bij het uitvoeren van chemische reacties doen zich mogelijk risico’s voor m.b.t. giftigheid, brandgevaar, stank, vrij komende dampen / gassen. Om de nadelige effecten hiervan te voorkomen, en daarmee de risico’s te minimaliseren, zijn er een aantal algemeen geldende maatregelen noodzakelijk:

1. De relevante werkwijzen en veiligheidsaspecten zijn tijdens de introductie en de 4 oefenpractica toegelicht. De werkzaamheden in dit experiment zijn niet anders dan die in de voorgaande practica van de scheikundeolympiade.
2. Een specifieke taakrisicoanalyse is altijd vereist voor experimenteel werk dat wordt uitgevoerd door stagiaires/studenten. Deze analyse moet bovendien ingaan op de praktische ervaring van de student op het gebied van de te verrichten werkzaamheden. Dus intensieve begeleiding op de practicumdagen. Een minimum van 5 begeleiders per 20 leerlingen.
3. In de eerste plaats dient men zich op de hoogte te stellen van de gevarenaspecten van chemicaliën / reacties d.m.v. veiligheidliteratuuronderzoek. Dit kan variëren van het raadplegen van bv. (Material) Safety Data Sheets, en het Chemiekaartenboek. Deze zijn reeds toegevoegd op het eind.
4. Alle reacties worden uitgevoerd met standaard veiligheidsvoorzieningen (labjas, veiligheidsbril, geschikte handschoenen, brandbestrijdingmiddelen, goed werkende zuurkast)
5. Werk op zo mogelijke kleine schaal, en denk ook aan alternatieven.

## Werken in glas

Bij werken met glazen opstellingen dienen, uiteraard, de bovenstaande, algemene maatregelen in acht genomen te worden. Bij relatief simpele opstellingen, bv. een simpele syntheseopstelling of een refluxopstelling van glas is geen specifieke apparatuurbeoordeling nodig, maar voor gebruik altijd even laten zien aan begeleider.

Specifieke aandachtspunten bij het werken met glazen opstellingen:

* Gebruik alleen onbeschadigd glaswerk.
* Stel glazen opstellingen altijd spanningsvrij op
* Ga na wat er kan gebeuren als het glaswerk zou breken; neem passende maatregelen om consequenties te minimaliseren, bv. via afscherming / lekbakken.
* Besteed speciale aandacht bij gebruik van glas onder vacuüm of overdruk:
	+ Gebruik alleen glazen elementen die geschikt zijn voor de betreffende druk
	+ Gebruik bij werken onder overdruk altijd een veiligheidsscherm
* Aan glaswerk onder vacuüm wordt geen officiële voorwaarde gesteld, maar niet alle glaswerk is bestand tegen vacuüm. Overleg bij twijfel.

## Analytische werkzaamheden (IR, NMR, etc)

Hoewel deze werkzaamheden meestal worden uitgevoerd met zeer kleine hoeveelheden blijven de algemene richtlijnen van kracht. Aandachtspunten bij analytisch werk:

* Voer monstervoorbereiding in geval van giftige materialen of bij mogelijke stank uit in de zuurkast. Gebruik labjas, veiligheidsbril en handschoenen.
* De eigenlijke analyse wordt vaak via toetsenbord van analyseapparaat of PC uitgevoerd. Hierbij zijn de in de ruimte geldende voorschriften (bijv. veiligheidsbril) van kracht.
* Let bij het gebruik van handschoenen op mogelijke contaminatie. Trek ze uit voor je met een toetsenbord gaat werken.

## Werken met Chemische stoffen

Wanneer gewerkt wordt met carcinogene (C), mutagene (M) of teratogene (T) stoffen, is het verplicht om de zogeheten 'arbeidshygiënische strategie’ te volgen. Dit betekent dat onderstaande maatregelen in de aangegeven volgorde genomen moeten worden:

1. Pak de bron aan (gebruik een andere stof indien mogelijk)
2. Scherm de bron af (werk met gesloten systemen)
3. Beperk blootstelling (beperk de gebruikte hoeveelheid en/of voorraad van de stof)
4. Gebruik Persoonlijke Beschermingsmiddelen (PBM’s)

## Conclusie

De bovengenoemde maatregelen moeten het risico bij het doen van kleinschalige chemische experimenten afdoende verlagen.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **GEVAAR** | **RISICO** | **MAATREGEL**(Bron / Controle / Bescherm (PBM) / Alleen werken) |
| **Blootstelling:**  |   |   |
| - fysische | Vacuum, onderdruk | Geschikt buchnersysteem, veiligheidsbril, labjas, onder begeleiding van Shell mensen |
| - chemische  | Zie Chemiekaarten | Bij allen labjas, bril en handschoenen, en chemiekaart of msds sheet bestuderenIonenwisselaarZilvernitraat : bijvullen met trechter en bekerglas, buret zo laag mogelijk bij bijvullen Kaliumchromaat : Hoeveelheid beperken. |
| - mechanische  | Werken met glaswerk | breuk; niet zelf opruimen. |
| **Letsel:** |   |   |
|  | inademen en inslikken, contact met huid en ogen | Minimale hoeveelheden, pipetteerballon gebruiken,Verder persoonlijke beschermingsmiddelen |
| **Milieuschade:** |  Chemicaliën |  Let op ; geen chemicalien door de gootsteen, giet ze in de daarvoor bestemde vaten in de zuurkasten. Vraag begeleiding bij twijfel |
|  |  |  |
| **Materiële** **schade:**  |  nvt |   |
|  |  |  |
| **Storingen:**  |  nvt |   |

## Chemiekaarten

