

Devoir de vacances en chimie

Pour les concours de la filière PSI, le programme de chimie est :

- pour la première année, celui de MPSI; la chimie organique de PCSI semestre 1 est donc exclue.
- pour la seconde année, celui de PSI.

Aide à la révision :

Programme de physique et chimie avec l'application appli.qmax.fr (gratuite, sur ordinateur ou android).
Questionnaires à choix multiples conçu par des professeurs CPGE.

Le premier contrôle sera constitué de questions de physique et chimie figurant dans les devoirs de vacances de physique et chimie (deux documents). **Exprimer** signifie que l'on attend une expression littérale.

Calculer signifie que l'on attend une valeur numérique.

Toute réponse non justifiée ne conduira pas à l'attribution de points.

Énoncé de 18 questions.

Données :

Classification périodique	fournie en annexe
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corps pur

Q.1 On travaille dans les conditions atmosphériques usuelles.

a. Exprimer puis calculer, le volume d'une mole d'eau solide ou liquide.

Un volume similaire serait celui de :

- une fourmi un glaçon (cocktail) une carafe à eau un sac à dos scolaire

b. Exprimer puis calculer, le volume d'une mole d'eau gazeuse.

Un volume similaire serait celui de :

- une fourmi un glaçon (cocktail) une carafe à eau un sac à dos scolaire

c. L'ordre de grandeur du rapport des volumes molaires $r = \frac{V(g)}{V(\ell)}$ est : 10^{-3} 10^{-1} 10^1 10^3

Q.2 Diagramme de phase du corps pur

a. Tracer l'allure du diagramme de phase de l'eau (abscisse température, ordonnée pression).

Affecter les trois domaines monophasés solide, liquide et gazeux. Positionner les points critique et triple.

b. Positionner une isobare et deux points remarquables associés. Préciser leur abscisse et ordonnée.

c. Comparer qualitativement S_{ms}, S_{ml}, S_{mg} les entropies respectives d'une mole d'eau solide, liquide ou gazeuse.

d. Comparer qualitativement V_{ms}, V_{ml}, V_{mg} les volumes respectifs d'une mole d'eau solide, liquide ou gazeuse.

e. Le diagramme de l'eau présente une spécificité rare : laquelle? Justifier à l'aide du document.

Données :

Points remarquables	Pression	Température
Point critique C	218 atm	374° C
point triple Tr	0,006 atm	0,01° C

1 atm = 1,013 bar

Document

La formule de Clapeyron donne la pente de la courbe de l'équilibre chimique $A(\alpha_1) = A(\alpha_2)$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}}$$

S_{mi} est l'entropie d'une mole de A pure à la température T et la pression P dans la phase α_i .

V_{mi} est le volume d'une mole de A pure à la température T et la pression P dans la phase α_i .

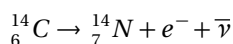
Description d'un système et évolution vers un état final

Q. 3 Combustion du carbone

- L'air est constitué d'environ 80% de diazote et de 20% de dioxygène. Exprimer puis calculer la masse molaire de l'air.
- Le charbon est ici modélisé par du carbone solide. Il réagit avec l'air pour former du dioxyde de carbone gazeux (le diazote est inerte). Écrire cette réaction dite de combustion. On note K^0 sa constante d'équilibre à la température ambiante.
- Le carbone et le dioxygène sont initialement en proportions stoechiométriques et évoluent sous pression atmosphérique P . On note P^0 la pression standard.
Exprimer, en fonction de la quantité de matière initiale n en carbone et de l'avancement réactionnel ξ , l'activité chimique de chacun des quatre constituants.
- Exprimer le quotient réactionnel Q_r vu comme une fonction de ξ .
- Exprimer l'avancement final si la réaction est totale.
- Exprimer l'avancement final si l'équilibre chimique s'établit.

Évolution temporelle d'un système chimique

- Q. 4 La radioactivité est un phénomène physique naturel au cours duquel des noyaux atomiques instables se désintègrent en dégageant de l'énergie, pour se transformer en noyaux atomiques stables.
L'évolution de la concentration d'une substance radioactive suit une loi cinétique d'ordre un. On caractérise l'activité d'un atome par sa période T , temps au bout duquel la concentration initiale C_0 a été divisée par deux.
- Établir la loi $C(t)$ donnant la concentration en noyaux radioactifs en fonction du temps t et des paramètres T et C_0 .
 - Tracer $C(t)$ en positionnant C_0 et la période T (aussi appelée demi-vie).
 - Le carbone 14 est un isotope du carbone dont la demi-vie est 5730 ans.



Proposer un protocole pour dater un objet archéologique (animal fossilisé ou matière attachée à des restes organiques).

Document sur le modèle usuel

- Le carbone naturel est composé de 99% de ${}^{12}\text{C}$, de 1% de ${}^{13}\text{C}$ et de $10^{-10}\%$ de ${}^{14}\text{C}$.
- Les réservoirs de carbone sont l'atmosphère, l'océan et la biosphère.
- L'atmosphère a eu dans le passé la même concentration en ${}^{14}\text{C}$ qu'aujourd'hui.
- La concentration relative en ${}^{14}\text{C}$ dans la biosphère vivante est la même que dans l'atmosphère.
- La mort d'un animal fait cesser l'échange entre l'animal et l'atmosphère.

Structure des entités chimiques

- Q. 5 Le fluorure de calcium, naturellement présent dans la nature, est la principale source mondiale en fluor.
- Déterminer le nombre d'électrons de valence du fluor et du calcium (classification fournie).
 - Déduire si ces éléments sont oxydant ou réducteur.
 - Déduire les ions stables du fluor et du calcium puis la formule du fluorure de calcium.
- Q. 6 Les accumulateurs (« batteries ») modernes des téléphones et ordinateurs portables sont constitués de lithium. L'électrolyte n'est pas aqueux.
- Citer deux propriétés du lithium exploitées.
 - Le lithium réagit vivement avec l'eau. Au contact de l'eau, la solution devient basique et un gaz est libéré. Écrire la réaction. Quelle est la nature de cette réaction?
- Q. 7 Le solvant eau
- Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'hydrogène et de l'oxygène. Déduire leur ion stable.
 - Écrire la formule de Lewis de la molécule d'eau (indiquer les règles utilisées).
 - Indiquer sa géométrie en minimisant qualitativement son énergie.
Ce solvant est-il polaire? (justifier) Si oui, représenter la direction du moment dipolaire moléculaire.
 - $H^+(aq)$ dont l'activité chimique définit le pH est un proton entouré de n molécules d'eau. Illustrer pour $n = 2$.
On représentera les liaisons hydrogènes par des pointillés.

- Q. 8** Le tétrachlorométhane CCl_4 est utilisé comme solvant ou réfrigérant.
- Déterminer le nombre d'électrons de valence du carbone et du chlore.
 - Écrire (en justifiant) la formule de Lewis de cette molécule.
 - Représenter sa géométrie en minimisant qualitativement son énergie.
Celle molécule est-elle polaire? (justifier) Si oui, représenter le moment dipolaire.
- Q. 9** Le trioxyde de soufre SO_3 est un polluant majeur de l'atmosphère terrestre.
- Déterminer le nombre d'électrons de valence du soufre et de l'oxygène.
 - Écrire la formule de Lewis de cette molécule sachant que le soufre est l'atome central.
 - Représenter sa géométrie en minimisant qualitativement son énergie.
Celle molécule est-elle polaire? Si oui, représenter le moment dipolaire.

Structure et propriétés physique des solides

- Q. 10** Les figures de diffraction de rayons X sur le cuivre sont compatibles avec la structure cubique à face centrée et permettent de mesurer le rayon atomique du cuivre $R = 135$ pm.
- Quelle est l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée?
 - Représenter une maille de cuivre. Définir puis calculer la coordinence et la compacité.
 - Exprimer puis calculer la masse volumique du cuivre.
- Sans calculatrice, on donnera les résultats avec 1 chiffre significatif et on prendra $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,7$.
- Q. 11** Dans le cristal de fluorure de calcium CaF_2 , les cations Ca^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées et les anions F^- occupent tous les sites tétraédriques.
- Représenter avec soin la maille cristalline. Déduire la population par maille en cation et anion.
 - Wikipedia indique :

paramètre de maille : $a = 5,463$ Angstrom
masse volumique calculée $\mu = 3,18$ g/cm ³

Relier la masse volumique à l'arête a du cube.
Calculer la masse volumique à partir de la donnée de a et de la classification périodique.
Votre valeur est-elle compatible avec celle de Wikipedia?
 - Rappeler la masse volumique de l'eau. Ce solide coule-t-il?

Transformation chimique en solution aqueuse

- Q. 12 Calcul d'un pH**
On introduit $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure d'ammonium solide (électrolyte fort) dans un litre d'eau.
- Écrire la réaction de l'ion ammonium sur l'eau. Indiquer le domaine \mathcal{D} de variation de l'avancement.
 - Quelles sont les valeurs prises par le quotient de réaction Q_r lorsque l'avancement ξ varie dans \mathcal{D} ?
L'équilibre chimique peut-il toujours être atteint?
 - Déduire l'évolution initiale du système (sans calcul).
 - Calculer le pH de la solution à l'équilibre chimique. *Donnée : $pK_a(NH_4^+(aq)/NH_3(aq)) = 9,2$*
Sans calculatrice mais avec une hypothèse simple, on donnera le résultat avec 2 chiffres significatifs.
- Q. 13 Équilibres de précipitation**
On introduit n_0 moles de dihydroxyde de fer solide dans un litre d'eau. Donner la composition finale (avec calculatrice).
- $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol
 - $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol
- Constante de solubilité à 298 K : $pK_s(Fe(OH)_2) = 15$*
- Q. 14 Diagramme potentiel-pH de l'eau**
- Établir les équations des frontières séparant les domaines de stabilité des espèces eau, dioxygène et dihydrogène.
 - Tracer le diagramme en affectant les trois domaines aux espèces précédentes.
 - Écrire la réaction de dismutation de l'eau. Est-elle thermodynamiquement favorable?
 - Calculer sa constante d'équilibre.
D'après cette valeur numérique, le coût du dihydrogène (vecteur d'énergie renouvelable) fourni par l'eau des océans est-il fort ou faible?

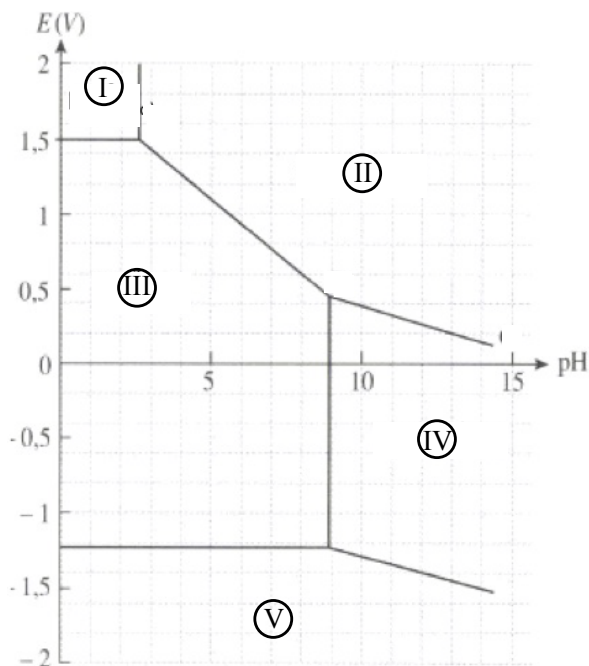
Données : Potentiels standard à 298 K :

$O_2(g)/H_2O$	1,23 V
$H_2O/H_2(g)$	0 V

 $\frac{RT}{F} \ln(10) \simeq 0,06 V$

Convention de frontière : Un gaz prédominant est sous pression partielle de 1 bar.

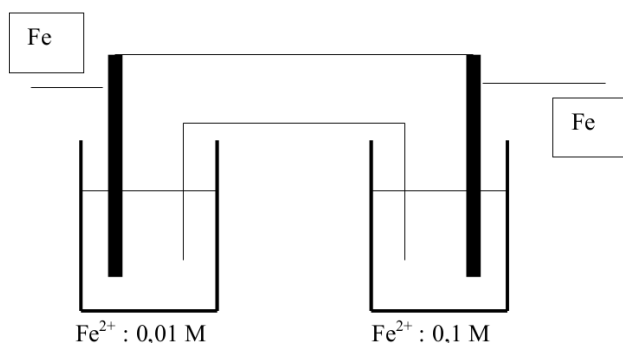
Q. 15 Diagramme potentiel-pH du manganèse



- *Convention sur une frontière :*
 - l'activité d'un soluté prédominant vaut C/C_0 .
 - Un gaz prédominant est sous pression partielle de 1 bar.
- *Données à 298 K :*
 - Concentration de tracé : $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 - Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
 - valeur approchée $\frac{RT}{F} \ln 10 \simeq 0,06 V$
 - Espèces mises en jeu : $Mn, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn(OH)_2, Mn(OH)_3$
- *Frontière du diagramme de l'eau :*
 - $-0,06 pH$ (en volt) pour le couple $H_2O/H_2(g)$
 - $1,23 - 0,06 pH$ (en volt) pour le couple O_2/H_2O

- a. Affecter les domaines I à V en précisant les règles utilisées.
- b. Déduire du diagramme le potentiel standard du couple $Mn^{2+}(aq)/Mn(s)$.
- c. Déduire du diagramme le produit de solubilité pK_s du dihydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2(s)$.
- d. Écrire la réaction de dismutation de l'ion Mn^{2+} .
Cette réaction est-elle favorisée thermodynamiquement? Argumenter à partir du diagramme.
- e. On verse de l'eau acidifiée sur de la poudre de manganèse. On observe un dégagement gazeux. Quel est le gaz libéré? Écrire la réaction observée.

Q. 16 Pile de concentration



Dans l'expérience de la figure ci-dessus, les volumes des deux récipients valent $V_1 = 200 \text{ mL}$ à gauche et $V_2 = 50 \text{ mL}$ à droite.

- a. Exprimer puis calculer la concentration finale en ion fer dans chaque compartiment.
- b. En déduire la quantité d'électricité Q qui a traversé le fil reliant les deux électrodes (expression puis calcul).
Préciser le sens du transfert électronique.

La notation M signifie mol.L^{-1}

Q. 17 Solutions dans l'organisme humain

- a. Sur un axe gradué en pH , indiquer les espèces prédominantes du dioxyde de carbone aqueux.
- b. Calculer le pH du sang d'une personne au repos. Justifier que l'espèce CO_3^{2-} est négligeable à ce pH .
- c. Le sérum physiologique vendu en pharmacie contient la même proportion de sel que l'organisme humain. Pour doser l'ion chlorure dans une dosette, on utilise une réaction totale consommant 1 ion chlorure pour p ions X . À l'équivalence, on a versé un volume v_e de solution contenant c mol.L⁻¹ d'ions X . Établir la relation donnant le nombre de moles d'ions chlorure dans la dosette.
- d. Protocole expérimental : proposer la verrerie et faire une figure du matériel. Citer au moins trois appareils permettant de suivre un titrage. Dans quel cas peut-on se passer d'appareil de mesure?

Données

- (1) Dissous dans l'eau, le dioxyde de carbone CO_2 peut capturer une molécule d'eau et s'écrire H_2CO_3 . C'est un diacide de constantes d'acidité $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$
- (2) Dans le sang d'une personne au repos, les concentrations en $CO_2(aq)$ et HCO_3^- sont respectivement 2,2 et 22 mmol.L⁻¹.
- (3) L'organisme humain est un milieu salé stabilisé à 0,9% en masse de chlorure de sodium.

Q. 18 Dosage et incertitude

Données :	Concentration de la solution de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$, notée (1)	$x_1 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$
	Incertitude-types	Solution (1) à 6% Pipette jaugée à $\pm 0,1 \text{ mL}$ Burette à $\pm 0,1 \text{ mL}$ Éprouvette à $\pm 1 \text{ mL}$

On étudie la réaction suivante, sous 1 bar, rapide et totale : $Pb^{2+}(aq) + 2MnO_4^-(aq) \rightarrow Pb(MnO_4)_2(s)$

On introduit dans un bécher :

- $v_2 = 20,0 \text{ mL}$ (pipette jaugée) de la solution contenant les ions permanganate MnO_4^- (concentration x_2 à déterminer).
- $v_0 = 80 \text{ mL}$ (éprouvette graduée) d'eau distillée.

On remplit une burette graduée avec la solution (1) puis on en verse un volume v .

- a. À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer, en fonction de v , l'avancement final ξ de la réaction avant l'équivalence.
- b. À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer, en fonction de v , l'avancement final ξ de la réaction après l'équivalence.
- c. Le volume versé à l'équivalence est $v_e = 16,0 \text{ mL}$. Exprimer puis calculer la concentration initiale x_2 en ions permanganates MnO_4^- en fonction des données ou mesures.
- d. Exprimer puis calculer l'incertitude-type B sur x_2 . Quelle contribution prédomine? Donner le résultat de la mesure sous la forme $Y = y \pm u(y)$

Rappel (cette donnée est une capacité exigible)

Nature de relation	Fonction mathématique	Composition des écarts-type
« coefficient »	$Y = \lambda X_1$ où λ est réel sans incertitude	$\sigma(Y) = \lambda \sigma(X_1)$
« somme »	$Y = X_1 + X_2$ (mais aussi $Y = X_1 - X_2$)	$\sigma(Y) = \sqrt{\sigma^2(X_1) + \sigma^2(X_2)}$
« produit »	$Y = X_1 X_2$ (mais aussi $Y = \frac{X_1}{X_2}$ et $Y = \frac{1}{X_1 X_2}$)	$\frac{\sigma(Y)}{ Y } = \sqrt{\left(\frac{\sigma(X_1)}{X_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(X_2)}{X_2}\right)^2}$

Tableau Périodique des Éléments

18		VIIIA		VIIA		VIA		VA		IVA		IIIA		IIB		IB		VIII		VIIA		VIA		VA		IVA		IIIA		IIA		IA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467