

# Ácidos

Têm um sabor azedo (o sabor do vinagre deve-se ao ácido acético; os citrinos contêm ácido cítrico).

Reagem com certos metais produzindo hidrogénio gasoso.

Reagem com carbonatos e bicarbonatos para produzir CO<sub>2</sub> gasoso.

### **Bases**

Têm um sabor amargo.

São escorregadias ao tato (muitos sabões contêm bases).



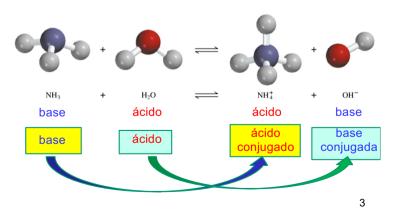
1

1

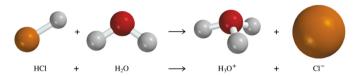
3

Um ácido de Brønsted é um dador de protões.

Uma base de Brønsted é um aceitador de protões.



Um *ácido de Arrhenius* é uma substância que produz H⁺ (H₃O⁺) em água.



Uma base de Arrhenius é uma substância que produz OH- em água.

NaOH (s) 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
 Na<sup>+</sup> (aq) + HO· (aq)  
Ba(OH)<sub>2</sub> (s)  $\longrightarrow$  Ba<sup>+2</sup> (aq) + 2HO· (aq)

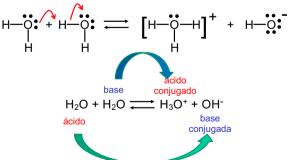
2

2

# Propriedades Ácido-Base da Água

$$H_2O(I) \longrightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$$

**Auto-ionização** da água



4

•

# Produto Iónico da Água

$$H_2O(I) \longrightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$$
  $K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$   $[H_2O] = const.$   $K_c[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$ 

**Produto iónico**  $(K_w)$  — o produto das concentrações molares dos iões  $H^+$  e  $OH^-$ , a uma dada temperatura.

| ı |                                           |
|---|-------------------------------------------|
| ı | A 25°C                                    |
| ı |                                           |
| ı |                                           |
|   | $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ |
| ı |                                           |

|                  | A solução é |
|------------------|-------------|
| [H+] = [OH-]     | neutra      |
| $[H^+] > [OH^-]$ | ácida       |
| [H⁺] < [OH⁻]     | básica      |

5

7

# pH — Uma Medida de Acidez

| <u>A solução é</u> |                                        | A 25°C                     |        |
|--------------------|----------------------------------------|----------------------------|--------|
| neutra             | $[H^{+}] = [OH^{-}]$                   | $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$ | pH = 7 |
| ácida              | [H <sup>+</sup> ] > [OH <sup>-</sup> ] | $[H^+] > 1 \times 10^{-7}$ | pH < 7 |
| básica             | [H <sup>+</sup> ] < [OH <sup>-</sup> ] | $[H^+] < 1 \times 10^{-7}$ | pH > 7 |
|                    | рН                                     | [H+]                       |        |

1-Calcule a concentração de iões de OH<sup>-</sup> numa solução de HCI cuja a concentração de iões de hidrogénio é de 1,3 *M* ?

 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 

 $[H^+] = 1,3 M$ 



6

6

| 15.1   | Valores de pH de<br>Alguns Fluidos Comuns                                                                                                                                               |                              |  |  |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--|--|
| ۲      | Amostra                                                                                                                                                                                 | Valor do pH                  |  |  |
| TABELA | Amostra  Suco gástrico no estômago Sumo de limão Vinagre Sumo de toranja Urina Água exposta ao ar* Saliva Leite Água pura Sangue Lágrimas Leite de magnésia Amónia de limpeza doméstica | 1,0-2,0<br>2,4<br>3,0<br>3,2 |  |  |
|        | domestica                                                                                                                                                                               |                              |  |  |

\* Água exposta ao ar durante um longo período de tempo absorve CO<sub>2</sub> atmosférico formando ácido carbónico, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.  $pOH = -log [OH^{-}]$ 

 $[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 

 $-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14,00$ 

pH + pOH = 14,00

8

8

7

12



2-O pH da água da chuva recolhida numa dada região do nordeste dos Estados Unidos num determinado dia era de 4,82. Calcule a concentração de iões H⁺ da água da chuva?



3-A concentração de iões OH<sup>-</sup> de uma amostra de sangue é 2,5 × 10<sup>-7</sup> M Qual é o pH do sangue?

9

9

11

Ácidos fracos são electrólitos fracos:

HF 
$$(aq)$$
 + H<sub>2</sub>O  $(I)$   $H_3O^+$   $(aq)$  + F<sup>-</sup>  $(aq)$   
HNO<sub>2</sub>  $(aq)$  + H<sub>2</sub>O  $(I)$   $H_3O^+$   $(aq)$  + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  $(aq)$   
HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>  $(aq)$  + H<sub>2</sub>O  $(I)$   $H_3O^+$   $(aq)$  + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  $(aq)$ 

$$H_2O(I) + H_2O(I) \longrightarrow H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Bases fortes são electrólitos fortes:

NaOH (s) 
$$H_2O$$
 Na<sup>+</sup> (aq) + OH<sup>-</sup> (aq)  
KOH (s)  $H_2O$  K<sup>+</sup> (aq) + OH<sup>-</sup> (aq)

$$Ba(OH)_2 (s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+} (aq) + 2OH^- (aq)$$

# Força de ácidos e bases

NaCl (s) 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
 Na<sup>+</sup> (aq) + Cl<sup>-</sup> (aq)

CH<sub>3</sub>COOH 
$$\stackrel{\text{H}_2\text{O}}{\longleftrightarrow}$$
 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>  $(aq)$  + H<sup>+</sup>  $(aq)$ 

#### Ácidos fortes são electrólitos fortes

$$HCI(aq) + H2O(l) \longrightarrow H3O+(aq) + Cl-(aq)$$

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

$$HCIO_4 (aq) + H_2O (I) \longrightarrow H_3O^+ (aq) + CIO_4^- (aq)$$

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

10

Bases fracas são electrólitos fracos:

$$F^-$$
 (aq) +  $H_2O$  (I)  $OH^-$  (aq) +  $HF$  (aq)

$$NO_2^-$$
 (aq) +  $H_2O$  (I)  $\longrightarrow$   $OH^-$  (aq) +  $HNO_2$  (aq)

11

12

| 1 | Forças Relativas de Pares Ácido-Base Conjugados |                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |  |
|---|-------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| ç | Ácido                                           |                             | Ácido                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Base conjugada                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  |  |
|   | Força Ácida Crescente                           | Acidos fracos Acidos fortes | HClO4 (ácido perclorico) HI (ácido hidroiódico) HBr (ácido bromídrico) HCl (ácido clorídrico) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ácido sultúrico) HNO <sub>3</sub> (ácido nútrico) HNO <sub>3</sub> (ácido nútrico) H <sub>3</sub> O <sup>4</sup> (ião hidrónio) HSO <sub>4</sub> (hidrogenossulfatiāo) HF (ácido fluorídrico) HNO <sub>2</sub> (ácido nitroso) HCOOH (ácido fórmico) CH <sub>3</sub> COOH (ácido acético) | Base conjugada  ClO <sub>4</sub> (ião perclorato)  Γ (ião iodeto)  Br (ião brometo)  Cl (ião cloreto)  HSO <sub>4</sub> (hidrogenossulfatião)  NO <sub>5</sub> (ião nitrato)  H <sub>2</sub> O (água)  NO <sub>4</sub> (ião sulfato)  F (ião fluoreto)  NO <sub>2</sub> (ião nitrito)  HCOO (ião formiato) |  |  |
|   |                                                 | Ácid                        | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ião amónio)<br>HCN (ácido hidrociânico)<br>H <sub>2</sub> O (água)<br>NH <sub>4</sub> (amónia)                                                                                                                                                                                                                                                                                            | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (ião acetato) NH <sub>3</sub> (amónia) CN <sup>-</sup> (ião cianeto) OH <sup>-</sup> (ião hidróxido) NH <sub>2</sub> (ião amida)                                                                                                                                          |  |  |

### 4-Calcule o pH de uma solução de HNO<sub>3</sub> 2 × 10<sup>-3</sup> M.

HNO<sub>3</sub> é um ácido forte – 100% dissociação.

Início: 0,002 M 0,0 M 0,0 M HNO<sub>3</sub>  $(aq) + H_2O(I)$   $\longrightarrow$   $H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$ 

Fim: 0,0 *M* 0,002 *M* 0,002 *M* 

 $pH = -log [H^+] = -log [H_3O^+] = -log(0,002) = 2,7$ 

### 5-Calcule o pH de uma solução de Ba(OH)<sub>2</sub> 1,8 × 10<sup>-2</sup> M.

Ba(OH)<sub>2</sub> é uma base forte – 100% dissociação.

Início: 0,018 M 0,0 M 0,0 M Ba(OH)<sub>2</sub> (s)  $\longrightarrow$  Ba<sup>2+</sup> (aq) + 2OH<sup>-</sup> (aq) Fim: 0,0 M 0,036 M

pH = 14,00 - pOH = 14,00 + log(0,036) = 12,56

14

13

### Ácidos Fracos e Constantes de Ionização Ácida

$$HA(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$HA(aq) \longrightarrow H^+(aq) + A^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

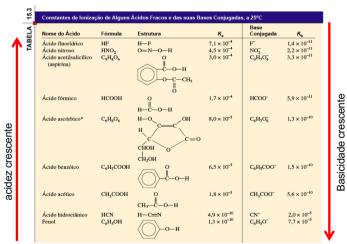
Ka é a constante de ionização ácida

Maior K<sub>a</sub> => ácido mais forte

14

13

15



\* No ácido ascórbico é o grupo hidroxilo superior esquerdo que está associado a esta constante de ionização.

16



6-Qual é o pH de uma solução de HF 0,5 M (a 25°C)? Ka= 
$$7,1 \times 10^{-4}$$
  
HF (aq)  $\longrightarrow$  H<sup>+</sup> (aq) + F<sup>-</sup> (aq)  $K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7,1 \times 10^{-4}$ 

Variação (*M*): 
$$-x$$
  $+x$   $+x$  Equilíbrio (*M*):  $0,50-x$   $x$   $x$ 

$$K_a = \frac{x^2}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$
  $K_a << 1$   $0.50 - x \approx 0.50$ 

$$K_a << 1$$
 0,50 –  $x \approx 0.5$ 

$$K_a \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4}$$
  $x^2 = 3.55 \times 10^{-4}$   $x = 0.019 M$ 

$$x^2 = 3,55 \times 10^{-4}$$

$$x = 0.019 M$$

$$[H^+] = [F^-] = x = 0.019 M$$

$$[HF] = 0.50 - x = 0.48 M$$

17



19

# 7-Qual é o pH de um ácido monoprótico 0,122 M cujo $K_a$ é 5,7 × 10<sup>-4</sup>?

$$HA(aq) \longrightarrow H^{+}(aq) + A^{-}(aq)$$

Início (M):

Variação (M):

Equilíbrio (M): 0,122 - x x x

$$K_a = \frac{x^2}{0.122 - x} = 5.7 \times 10^{-4}$$
  $K_a << 1$   $0.122 - x \approx 0.122$ 

$$K_{a} \approx \frac{x^{2}}{0.122} = 5.7 \times 10^{-4}$$
  $x^{2} = 6.95 \times 10^{-5}$   $x = 0.0083 M$ 

$$x^2 = 6,95 \times 10^{-3}$$

$$x = 0,0083 M$$

$$\frac{0,0083 \text{ M}}{0.122 \text{ M}} \times 100\% = 6,8\%$$
 Aproximação **não ok!**

Resolver em ordem a x utilizando a equação quadrática

19

20



# Quando posso usar a aproximação?

$$K_a << 1$$
  $0.50 - x \approx 0.5$ 

#### Quando x for menor que 5% do valor do qual foi subtraído.

$$x = 0.019$$
  $\frac{0.019 M}{0.50 M} \times 100\% = 3.8\%$ 

18

18

$$K_0 = \frac{x^2}{0,122 - x} = 5.7 \times 10^{-4}$$
  $x^2 + 0.00057x - 6.95 \times 10^{-5} = 0$ 

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$
  $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ 

$$x = 0.0081$$

$$x = 0.0081$$
  $x = -0.0081$ 

 $HA(aq) \longrightarrow H^+(aq) + A^-(aq)$ 

0,122 Inicial (M):

Equilíbrio (M):

Variação (M):

-x +x +x 0,122 - x x x

 $[H^+] = x = 0,0081 M$   $pH = -log[H^+] = 2,09$ 

# 8-Qual é o pH de uma solução 0,05 *M* de $K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7,1 \times 10^{-4}$

$$HF(aq) \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} H^+(aq) + F^-(aq)$$

Início (M):

0.050

0,00 0,00

Variação (M):

+*x* 

Equilíbrio (M): 0.050 - x

$$K_a = \frac{\lambda}{0,050 - x} = 7.1 \times 10^{-3}$$

 $K_a = \frac{x^2}{0.050 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$   $K_a << 1$   $0.050 - x \approx 0.050$ 

$$K_a \approx \frac{x^2}{0,050} = 7.1 \times 10^{-4}$$
  $x^2 = 3.55 \times 10^{-5}$ 

$$e^2 = 3,55 \times 10^{-5}$$

$$x = 0,006 M$$

$$\frac{0,006 M}{0,05 M} \times 100\% = 12\%$$

Mais do que 5% Aproximação não ok!

Resolver em ordem a x utilizando a equação quadrática

21

23

#### 21

# Constantes de Ionização de Algumas Bases Fracas e dos Seus Ácidos Conju Ácido conjugado $C_2H_5\dot{N}H_3$ Etilamina 5,6 × 10<sup>-4</sup> $1.8 \times 10^{-11}$ Metilamina CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> Basicidade crescente Amónia $5,9 \times 10^{-6}$ Piridina $C_6H_5NH_3$ 2,6 × 10<sup>-5</sup> H<sub>2</sub>NCONH<sub>3</sub> 0,67

#### Bases Fracas e Constantes de Ionização Básicas

 $NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$ 

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

K<sub>b</sub> é a constante de ionização básica

Maior  $K_b$  => base mais forte



Resolvemos os problemas de bases fracas como os problemas de ácidos fracos com a diferença que calculamos primeiro [OH-] em vez de [H+].

22

Constantes de Ionização de Pares Ácido-Base Conjugados

$$HA$$
  $(aq) \longrightarrow H^+ (aq) + A^- (aq)$ 

$$A^-$$
 (aq) + H<sub>2</sub>O (/)  $\longrightarrow$  OH<sup>-</sup> (aq) + MA (aq)  $K_b$ 

$$H_2O(I) \longrightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$$
  $K_w$ 

$$K_aK_b = K_w$$

24

22

 $K_a$ 

23

# Ácidos dipróticos e polipróticos

-podem dar origem a mais do que 1 protão

- ionizam-se por etapas

$$H_{2}A \longrightarrow H^{+} + HA^{-}$$
 $K_{a1} = \frac{[H^{+}][HA^{-}]}{[H_{2}A]}$ 
 $HA^{-} \longrightarrow H^{+} + A^{-2}$ 
 $K_{a2} = \frac{[H^{+}][A^{-2}]}{[HA^{-}]}$ 
 $H_{2}A \longrightarrow 2 H^{+} + A^{-2}$ 
 $K_{a} = \frac{[H^{+}]^{2}[A^{-2}]}{[H_{2}A]}$ 

 $K_a = K_{a1} \times K_{a2}$ 

25

8 - Calcula o pH de uma solução de  $H_2SO_4$  0,01 M Ka ( $HSO_4$ ·)=1,3x10-2.

| 15.5   | Constantes de Ion        | ização de Alg                  | uns Ácidos Dipróticos, de um Á   | cido Poliprótico e da  | s Suas Bases C                             | onjugadas, a 25°C     |
|--------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| TABELA | Nome do Ácido            | Fórmula                        | Estrutura                        | K <sub>a</sub>         | Base<br>Conjugada                          | <b>κ</b> <sub>b</sub> |
| TAB    | Ácido sulfúrico          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | о<br>н-о-s-о-н<br>о              | muito grande           | HSO <sub>4</sub>                           | muito pequena         |
|        | Hidrogenosulfa-<br>tião  | HSO <sub>4</sub>               | O<br>H-O-\$-O-<br>I<br>O         | 1,3 × 10 <sup>-2</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2</sup>               | $7,7 \times 10^{-13}$ |
|        | Ácido oxálico            | $C_2H_2O_4$                    | о о<br>     <br>н—о—С—С—о—н      | 6,5 × 10 <sup>-2</sup> | C <sub>2</sub> HO <sub>4</sub>             | $1,5 \times 10^{-13}$ |
|        | Hidrogenoxa-<br>latião   | $C_2HO_4^-$                    | O O<br>     <br>H-O-C-C-O-       | $6,1 \times 10^{-5}$   | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2</sup> | $1,6 \times 10^{-10}$ |
|        | Ácido sulfuroso*         | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | о<br>  <br>н—о— <b>s</b> —о—н    | 1,3 × 10 <sup>-2</sup> | HSO <sub>3</sub>                           | $7,7 \times 10^{-13}$ |
|        | Hidrogenossul-<br>fitião | HSO <sub>3</sub>               | O<br>  <br>H—O—\$—O <sup>-</sup> | 6,3 × 10 <sup>-8</sup> | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>              | 1,6×10 <sup>-7</sup>  |

- a 1ª ionização é mais extensa que a 2ª e esta é mais extensa que a 3ª

Exercício 8

26

26



9- O ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) é um ácido diprótico. Calcule as concentrações de  $H_2C_2O_4$ ,  $C_2HO_4$ -1,  $C_2O_4$ -2 e H+ numa solução de ácido oxálico 0,20M.

Ka<sub>1</sub>=6,5x10<sup>-2</sup>; Ka<sub>2</sub>=6,1x10<sup>-5</sup>

#### Propriedades Ácido-Base de Sais

Sais - são compostos iónicos

- formam-se por reação entre um ácido e uma base
- são eletrólitos fortes
- alguns reagem com a água

Hidrólise salina – reação de um anião ou catião de um sal, ou de ambos, com a água

Hidrólise salina, em geral, afeta o pH da solução

29

## Propriedades Ácido-Base de Sais

#### Soluções Ácidas:

Sais derivados de um ácido forte e de uma base fraca.

$$NH_4Cl(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Hidrólise salina

31

$$NH_4^+$$
 (aq)  $\longrightarrow$   $NH_3$  (aq)  $+$   $H^+$  (aq)

O que acontecerá em soluções que contem dois solutos e que possuem o mesmo ião (catião ou anião)?

#### Propriedades Ácido-Base de Sais

#### Soluções Neutras:

Sais que contêm um ião de um metal alcalino ou um ião de um metal alcalino-terroso (excepto o Be<sup>2+</sup>) **e** a base conjugada de um ácido **forte** (por exemplo Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

NaCl (s) 
$$\xrightarrow{H_2O}$$
 Na<sup>+</sup> (aq) + Cl<sup>-</sup> (aq)

#### Soluções Básicas:

Sais derivados de uma base forte e de um ácido fraco.

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

Hidrólise salina 
$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

30

30

32

Efeito do ião comum — desvio do equilíbrio causado pela adição de um composto que tem um ião comum com a substância dissolvida.



A presença de um ião comum **suprime** a ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca.

Considere a mistura de CH₃COONa (electrólito forte) e CH₃COOH (ácido fraco):

$$CH_3COONa (s) \longrightarrow Na^+ (aq) + CH_3COO^- (aq)$$
 $ião$ 
 $CH_3COOH (aq) \longrightarrow H^+ (aq) + CH_3COO^- (aq)$ 
 $comum$ 

32

36

#### Considere um ácido fraco HA:

$$HA (aq) \longleftrightarrow H^{+} (aq) + A^{-} (aq) \qquad K_{a} = \frac{[H^{+}][A^{-}]}{[HA]} \qquad [H^{+}] = \frac{K_{a}[HA]}{[A^{-}]}$$

$$-\log [H^{+}] = -\log K_{a} - \log \frac{[HA]}{[A^{-}]} = -\log K_{a} + \log \frac{[A^{-}]}{[HA]}$$

$$pH = pK_{a} + \log \frac{[A^{-}]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

$$pK_{a} = -\log K_{a}$$

#### Considere uma mistura do sal NaA e de um ácido fraco HA:

HA (aq)  $\longleftrightarrow$  H<sup>+</sup> (aq) + A<sup>-</sup> (aq)NaA (s)  $\longleftrightarrow$  Na<sup>+</sup> (aq) + A<sup>-</sup> (aq)  $\longleftrightarrow$  Na<sup>+</sup> (aq) + A<sup>-</sup> (aq)  $\longleftrightarrow$  Na<sup>+</sup> (aq) + A<sup>-</sup> (aq)

- 9 a)Calcula o pH de uma solução contendo CH₃COOH 0,20 M e CH₃COONa 0,30 M (Ka=1,8x10-⁵)
  - b) Qual seria o pH de uma solução de CH<sub>3</sub>COOH 0,20 M se não estivesse presente nenhum sal?
- 11 Qual a concentração inicial de uma solução de ácido fórmico (HCOOH) cujo pH no equilíbrio é 3,26? (Ka=1,7x10-4)



13- Calcule o pH de uma solução que contém HCOOH 0,30 M e HCOOK 0,52 M?

34

33

## Definição de um Ácido

Um *ácido de Arrhenius* é uma substância que produz H⁺ (H₃O⁺) em água. Um *ácido de Brønsted* é um doador de protões.

Um ácido de Lewis é uma substância que pode aceitar um par de electrões.

Uma base de Lewis é uma substância que pode doar um par de electrões.

36

35

# Ácidos e Bases de Lewis

Não há doação nem aceitação de protões!

37