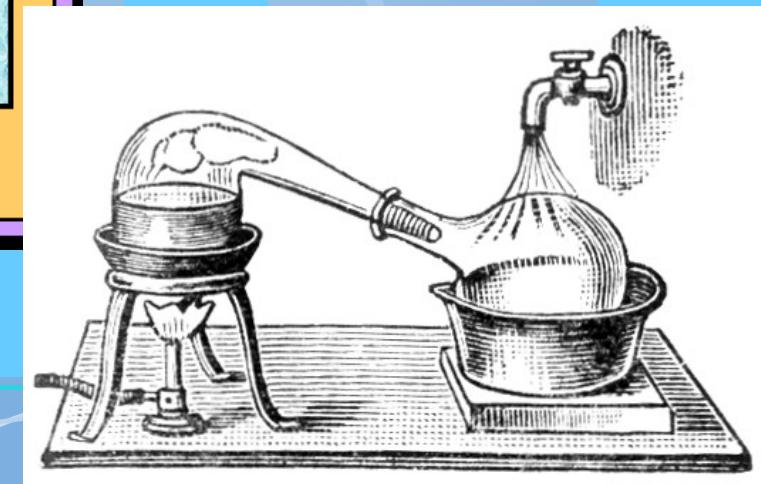
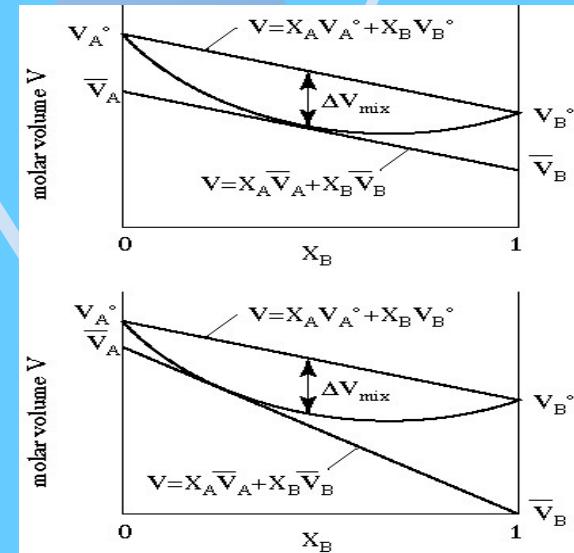
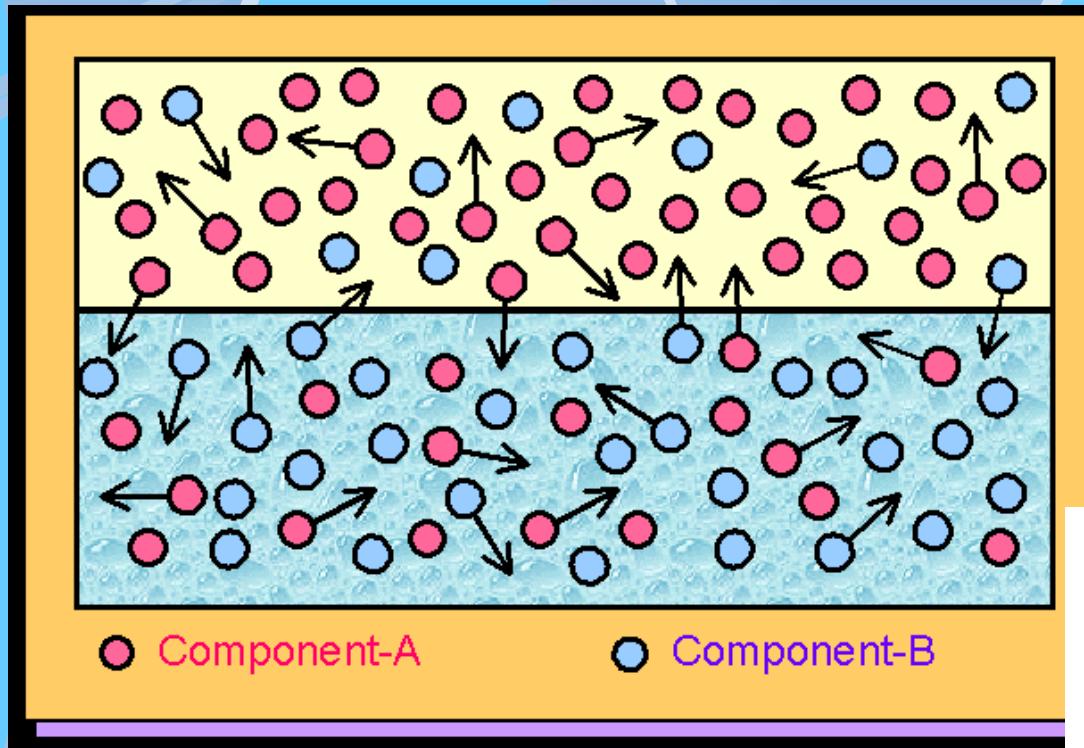
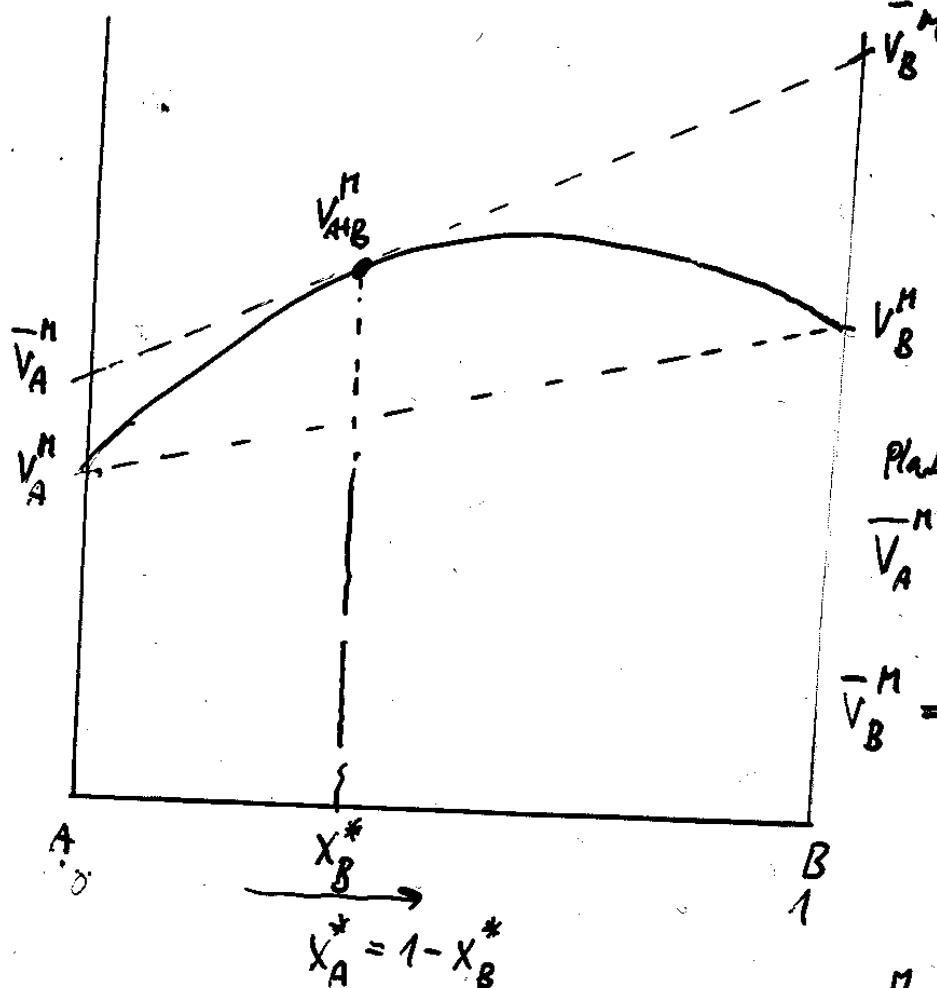


# Rovnováha v binární soustavě



# Parciální veličiny

$$V_{A+B}^M = x_A^* \cdot \bar{V}_A^M + x_B^* \cdot \bar{V}_B^M$$



Objemová  
expanze při  
smíšení

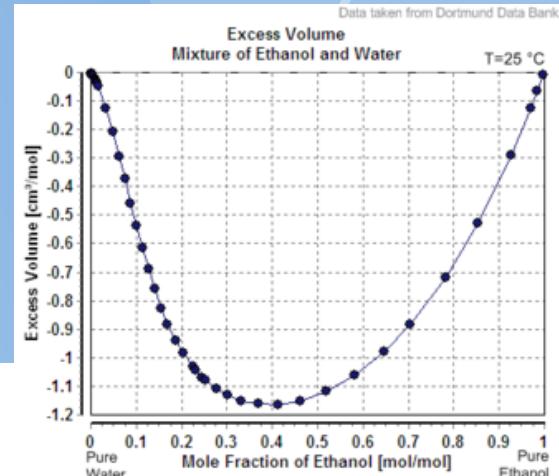
Plati:

$$\bar{V}_A^M = V_{A+B}^M + \left( \frac{dV_{A+B}^M}{dx_A} \right) \cdot x_B^*$$

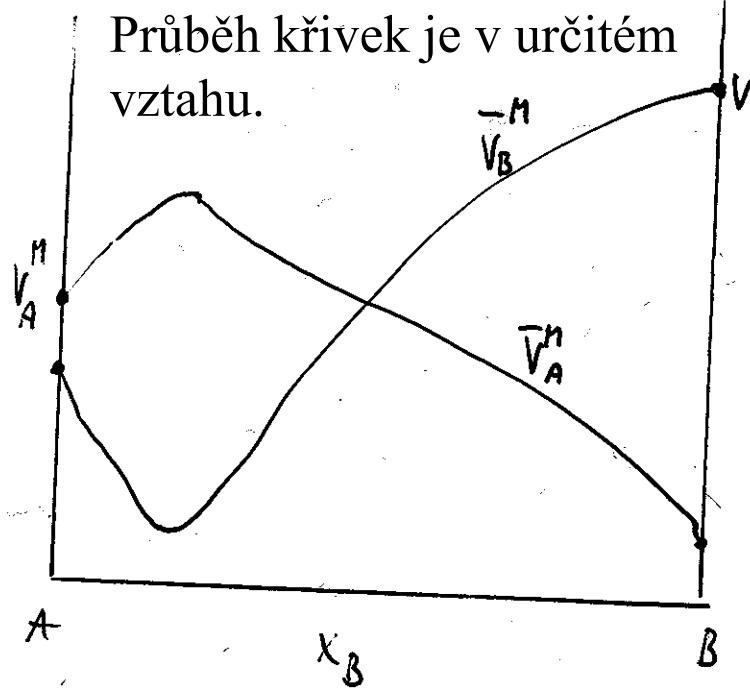
$$\bar{V}_B^M = V_{A+B}^M + \left( \frac{dV_{A+B}^M}{dx_B} \right) \cdot x_A^*$$

$$V_{A+B}^M = x_A^* \cdot \bar{V}_A^M + x_B^* \cdot \bar{V}_B^M$$

# Reálný parciální objem H<sub>2</sub>O-ethanol



Průběh křivek je v určitém vztahu.



Bibbsová-Dobemova -tonice

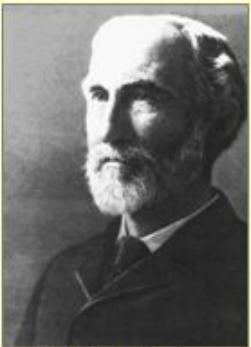
$$\phi = \sum_i x_i dV_i^n =$$

$$\phi = x_A^* dV_A^n + x_B^* dV_B^n$$

odvozeno' Atkins  
vyd. 1982 kap. 8.1

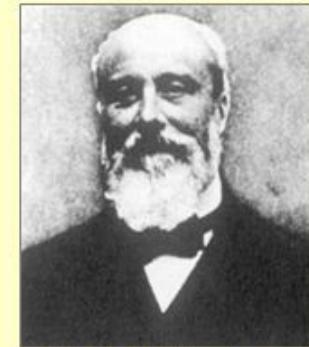
$$V_{A+B}^M = x_A^* \bar{V}_A^n + x_B^* \bar{V}_B^n$$

Objemová kontrakce při smíšení



J.W.Gibbs

## Gibbsova-Duhemova rovnice a její odvození



P.M.M.Duhem

**Z je extenzivní funkce**

$$Z = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right) n_i = \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i n_i$$

$$dZ_{[T,p]} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right) dn_i = \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i dn_i$$

Derivace součinu

$$dZ = \sum_{i=1}^N d\bar{Z}_i n_i + \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i dn_i$$

$$\sum_{i=1}^N n_i d\bar{Z}_i = 0 \rightarrow$$

$$\sum_{i=1}^N x_i d\bar{Z}_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^N x_i \left( \frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial x_j} \right) = 0 \quad j=1, \dots, N-1$$

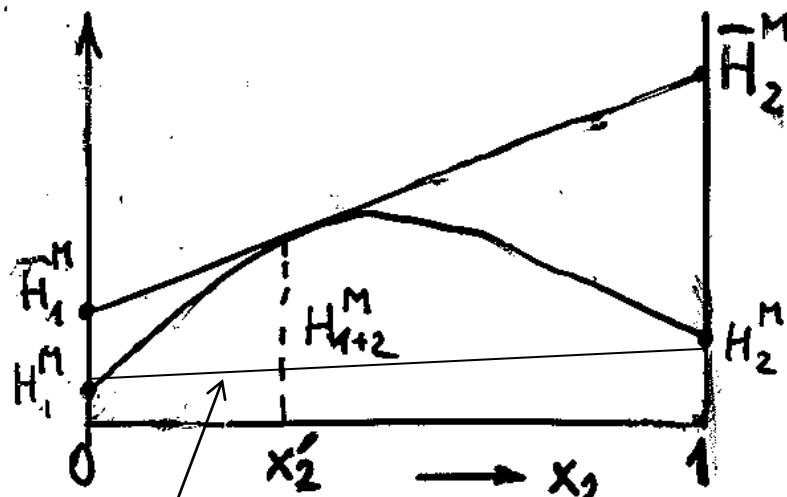
Srovnej pro  $Z \equiv V$

2014

$$\phi = x_A^* dV_A + x_B^* dV_B$$

# Parciální hodnoty TD funkcí

Vztah parciálních a integrálních molárních veličin:



$$\bar{H}_1^M = H_{1+2}^M + \left( \frac{dH_{1+2}^M}{dx_2} \right) \cdot x'_2$$

$$\bar{H}_2^M = H_{1+2}^M + \left( \frac{dH_{1+2}^M}{dx_2} \right) \cdot x'_1$$

$$H_{1+2}^M = x'_1 \cdot \bar{H}_1^M + x'_2 \cdot \bar{H}_2^M$$

platí i pro další TF:  $U, G, A, S$   
a tež i jejich molární hodnoty

The entropy of the mechanical  
mixture

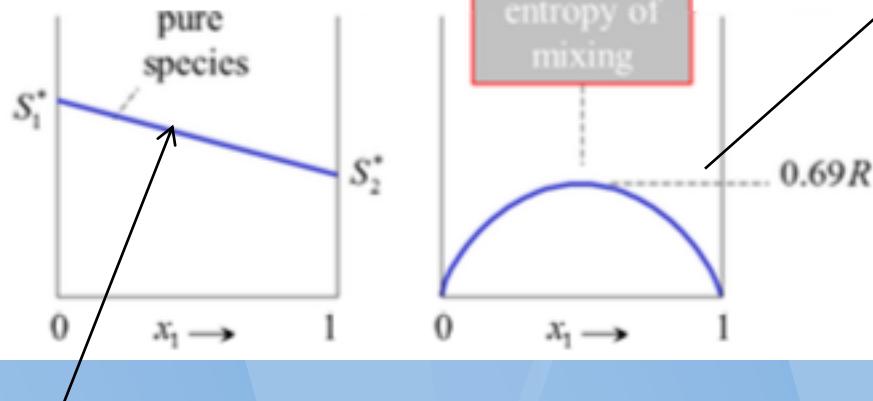
# Entropy of ideal mixing

$$\Delta S_{mix} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

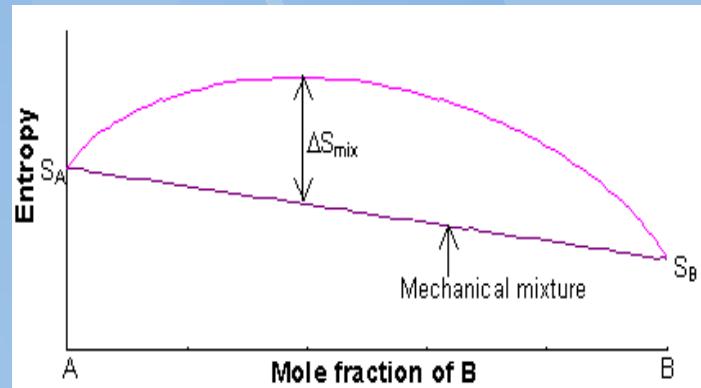
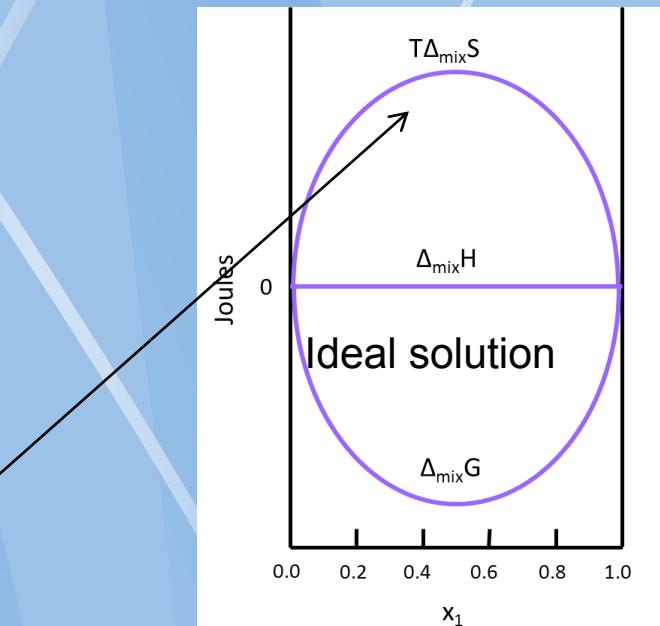
Ideal Mixture Entropy

species       $S_1 = S_1^* - R \ln x_1$        $S_2 = S_2^* - R \ln x_2$

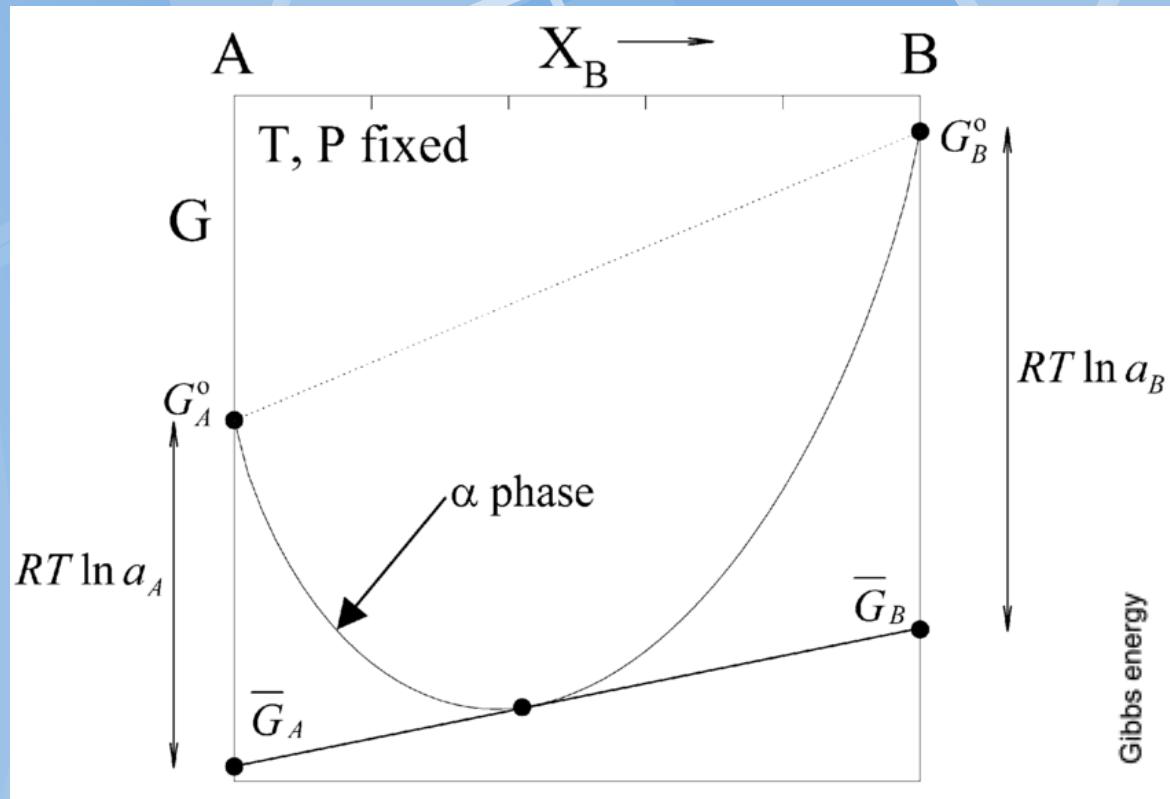
mixture       $S = x_1 S_1 + x_2 S_2 =$   
 $\underbrace{(x_1 S_1^* + x_2 S_2^*)}_{\text{pure species}} - \underbrace{R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}_{\text{entropy of mixing}}$



The entropy of the mechanical mixture

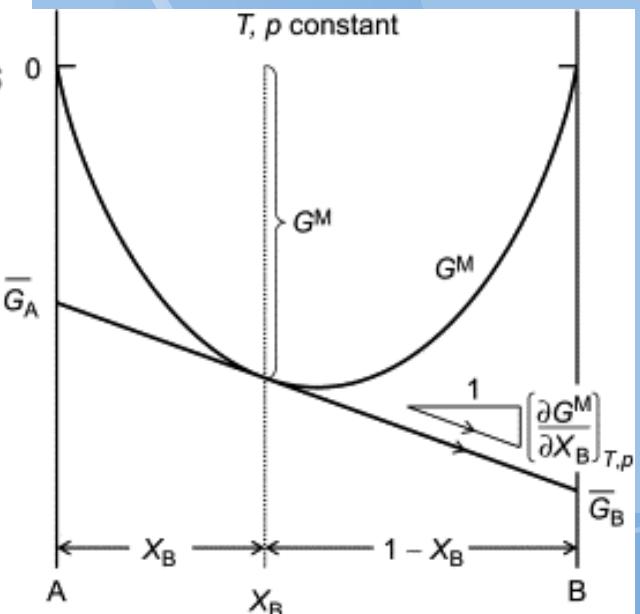


# Partial Gibbs energy (binary mixture)



Ideal mixing:

$$a_i = x_i$$



Advantage of using  $x_i$ :

# Chemical potential

## 4. Binary (two component) systems : The chemical potential

Chemical potential : governs the response of the system to adding component

Two component system need to consider *partial molar*  $\mu_A$  and  $\mu_B$ .

$G =$

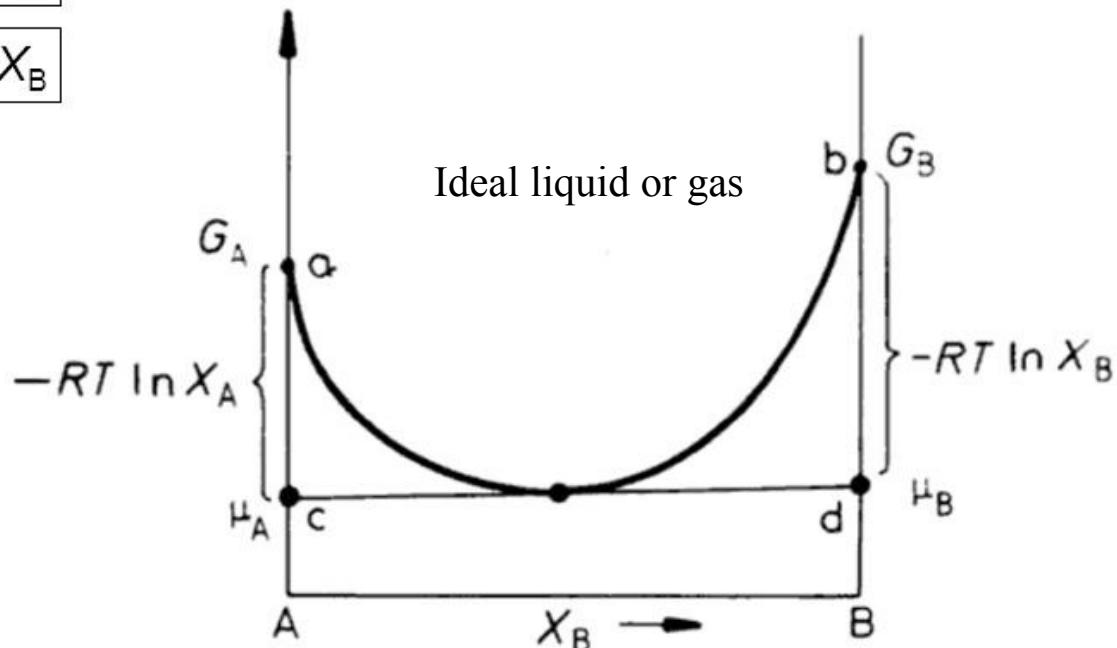
$$\text{Total molar Gibbs free energy} = -SdT + \frac{\mu_A X_A + \mu_B X_B}{\text{Je-li P,T konst}} (+VdP)$$

Simplified equations for an ideal liquid  $G = X_A \mu^A + X_B \mu^B$

$$\mu_A X_A = G_A + RT \ln X_A$$

$$\mu_B X_B = G_B + RT \ln X_B$$

i.e.  $\mu_A$  is the free energy of component A in the mixture



# Chemický potenciál

= je totéž co parciální molární gibbsova energie

$$\mu_A = \bar{G}_A = \left( \frac{\partial G_{\text{calc}}}{\partial n_A} \right)_{T, P, \text{const.}} \stackrel{\frac{n_A}{n_C}}{=} \left( \frac{\partial G_{\text{calc}}^m}{\partial X_A} \right)_{T, n, \text{const.}} (*)$$

Aplikace:

a, Čistá látka:

$$\mu_A = G_A^m \leftarrow \text{molární struktura fáze } j$$

b, Směs id. plynů:

$$G_{\text{calc}}^m = \sum_i x_i G_i^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{mix}}$$

$$= \sum_i x_i G_i^\circ + RT \cdot \sum_i x_i \ln X_i$$

viz klasická termodynamika

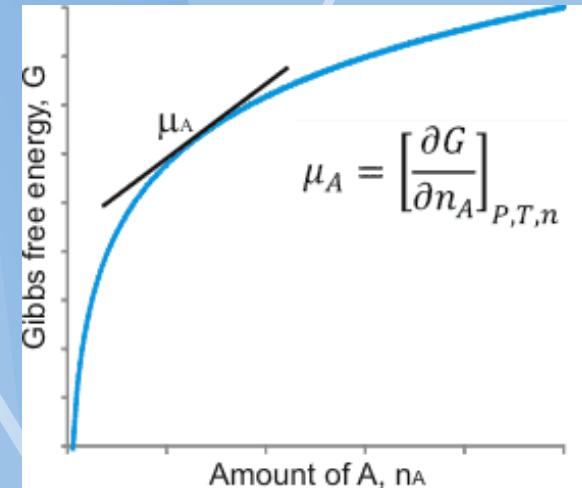
dle vztahu (\*)

$$\mu_A^g = \mu_A^\circ + RT \ln X_A$$

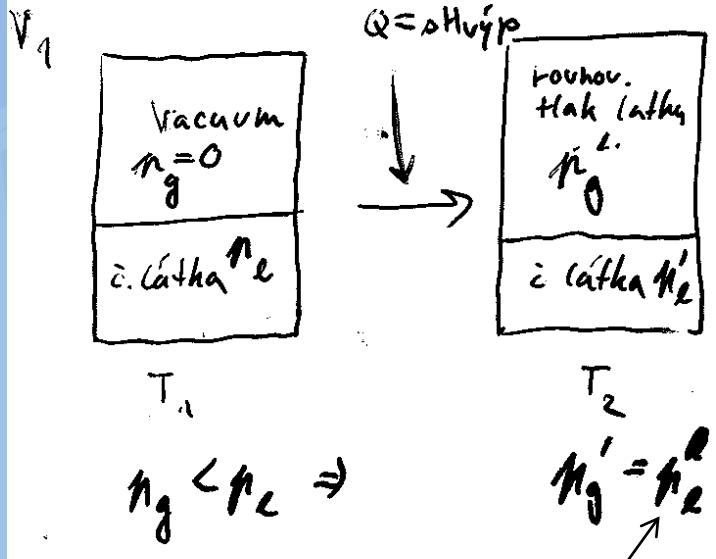
$$X_A = \frac{n_A}{n_C}$$

γ Neideační směs  $\alpha_A = \varphi_A \cdot X_A$

$$\mu_A^g = \mu_A^\circ + RT \ln \varphi_A \cdot X_A$$



# Tlak par nad jednosložkovou soustavou - odpaření



Vnitřní tlak je roven tlaku nad kapalinou. Ten zůstává stejný i v případě přítomnosti jiného plynu (chová-li se směs ideálně).

Nad čistou kapalinou se teploty  $T$  vytvoří páry, které mají tlak  $p^0$ . Nad směsí mají tlak  $p_i$ .

máli  $T_1 = T_2$  pak je třeba dodat teplo

$$\text{předpoklad: } V_1 = V_2$$

k diskusi:  $V_2 \rightarrow \infty$

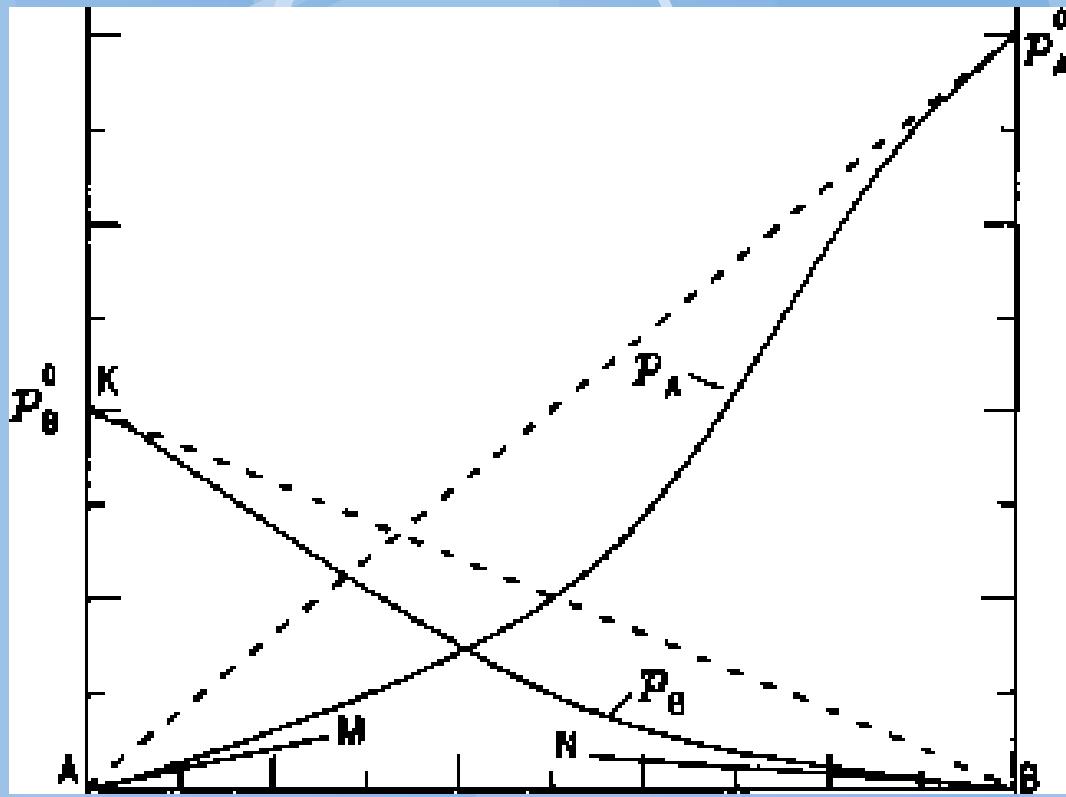
~~Dopad~~

Diagramy: Představa: soustavy pod pisten  $n, T$   
- sacíek igelitový

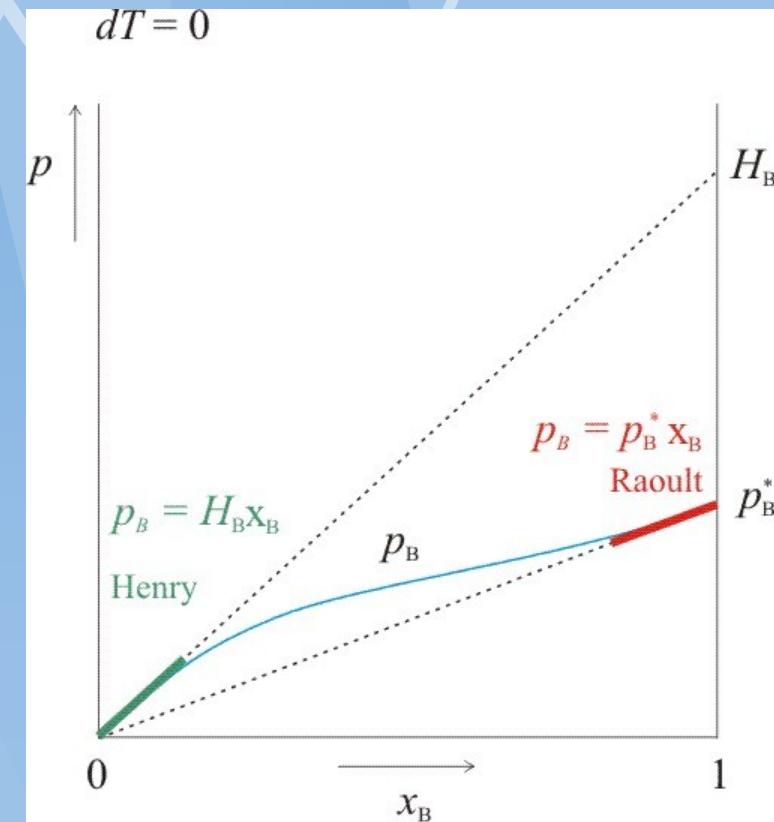
$$\frac{p_i}{p(0)} = f_i = a_i \gamma$$

$P(0) = 1 \text{ Atm} \dots \text{stand. tlak}$

# Neideální binární plynná směs (při konst. Teplotě)



Záporná odchylka od RZ



Kladná odchylka od RZ

# Magnetický příspěvek k Gibbsově energii

$$G^{\delta(\text{maga.})} = G^{\text{hemag}} + G^{\text{mag}}$$

Hillel & Jarl

$$G^{\text{mag}} = RT \cdot \ln (\beta_0 + 1) \cdot g(z)$$

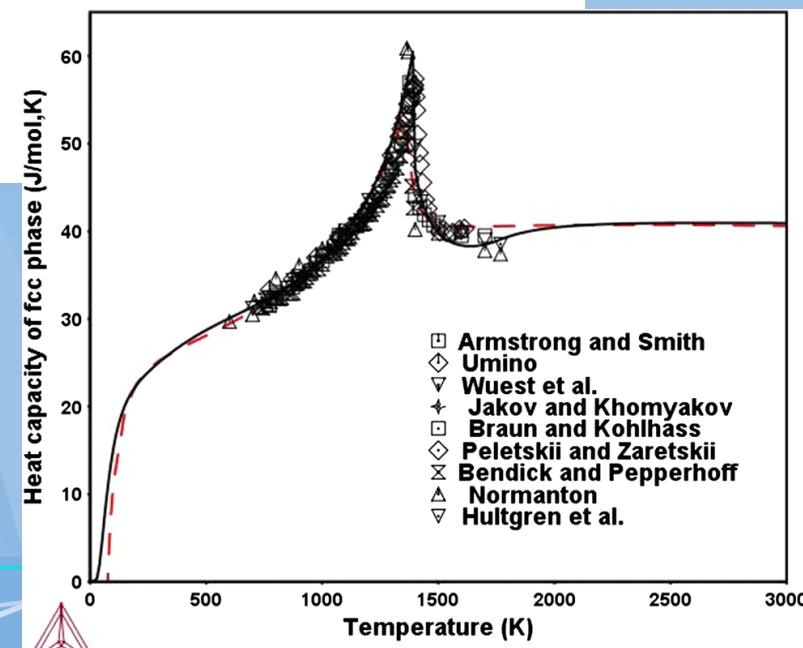
$$z = \frac{T}{T^*}$$

$$T^* = T_N \text{ nebo } = T_C$$

Neelova T

Cutie T

$\beta_0$  .... mag. moment



# Gibbsova energie fáze

$$G = H - TS$$

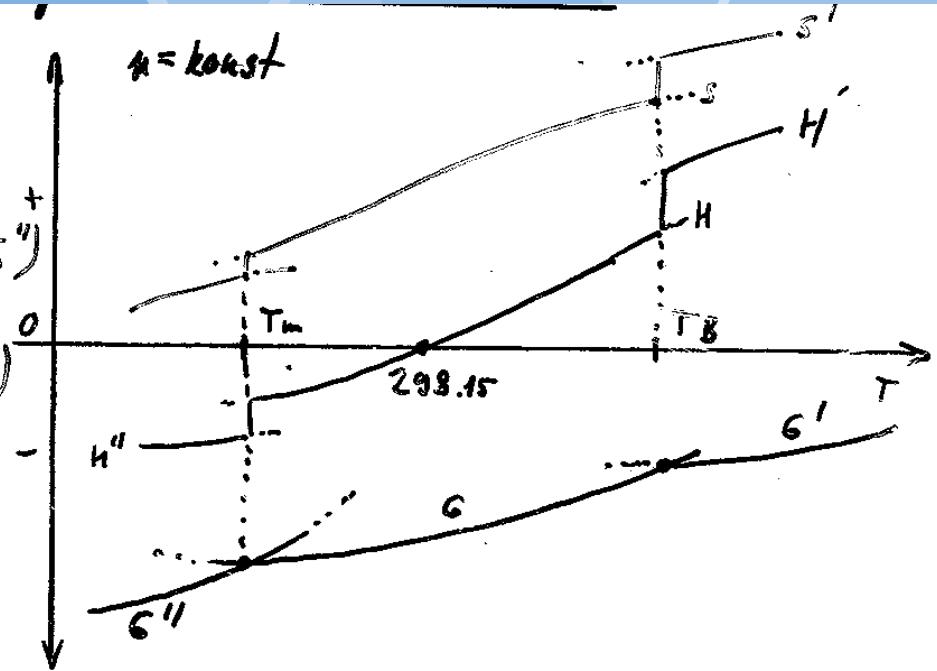
viz ugye

előnyök:

$$T=T_m : G=G'' \quad (H+T_m S = H'' + T_m S'')$$

$$T=T_B : G=G' \quad (H+T_B S = H' + T_B S')$$

$$G = G_T + G_{Mag} + G_{phs.}$$



# Odmísení stejných fází ve vícesložkových soustavách

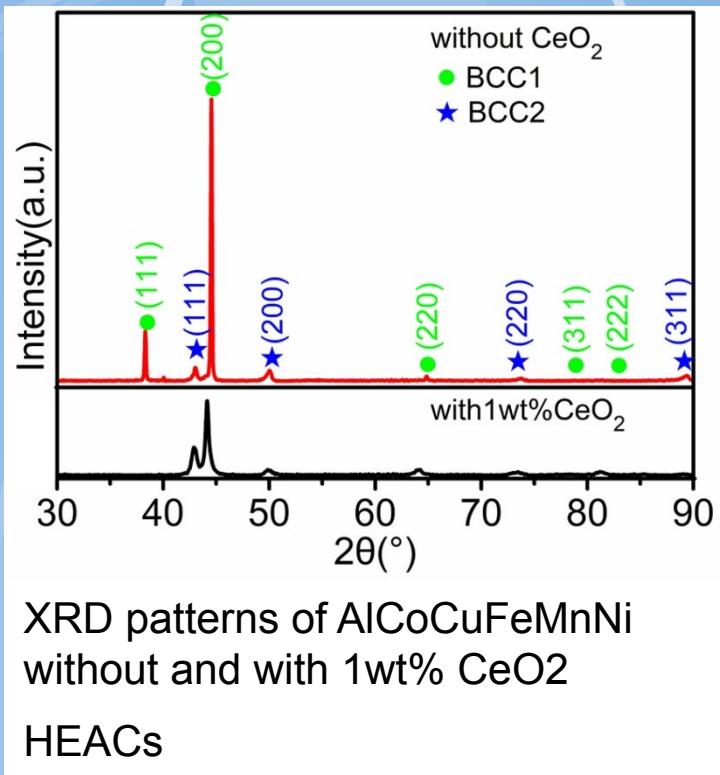


Destilace vodní parou

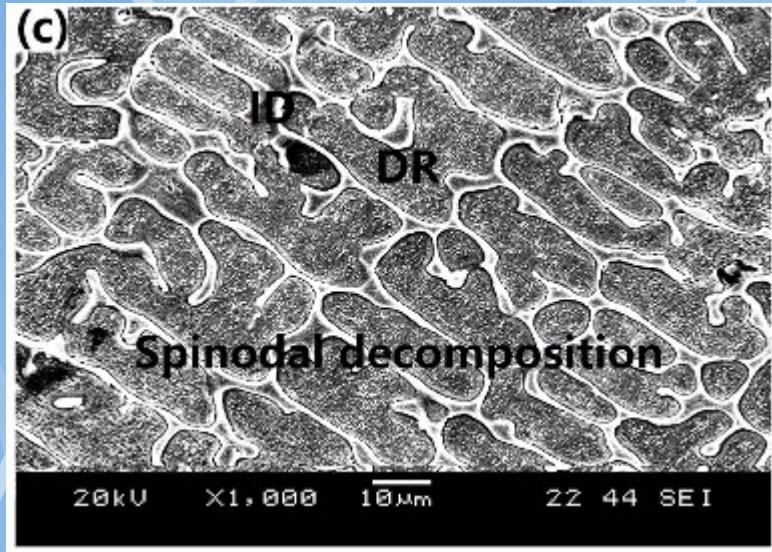


Odmísení a stratifikace kapalin

# Odmísení v tuhé fázi typu BCC



XRD patterns of AlCoCuFeMnNi  
without and with 1wt% CeO<sub>2</sub>  
HEACs

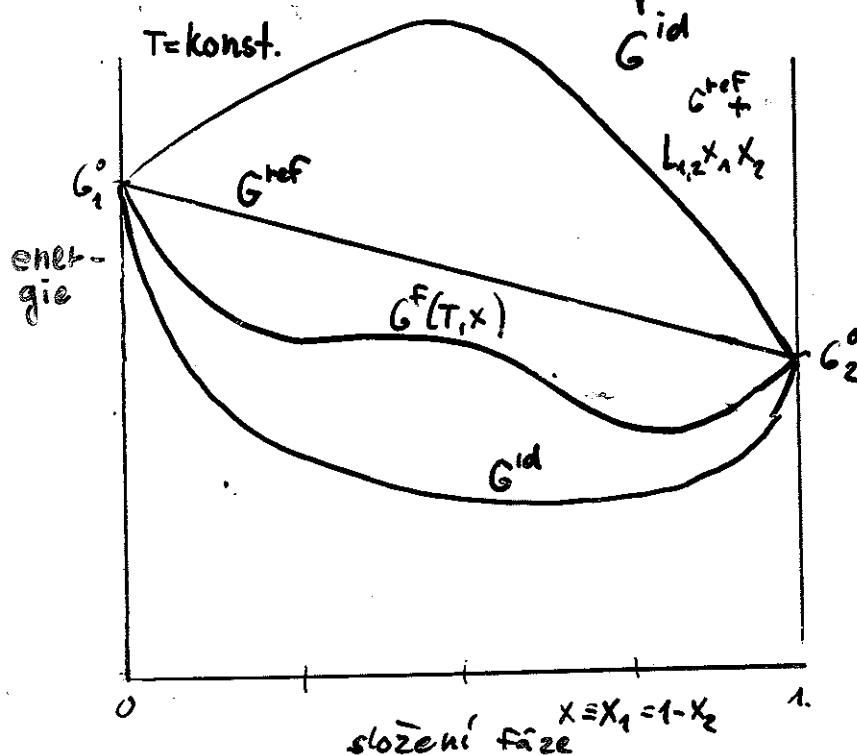


# Deformace Gibbsovy molární energie směsí

## V tuhé fázi – regulární model

Fáze o dvou složkách (užit regulární model fáze):

$$G^F(T, x_1, x_2) = \underbrace{x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0}_{G^{\text{ref}}} + \underbrace{RT \cdot (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}_{-T \Delta S^{\text{id}}} + \underbrace{L_{1,2} x_1 x_2}_{G^E} \quad (1)$$



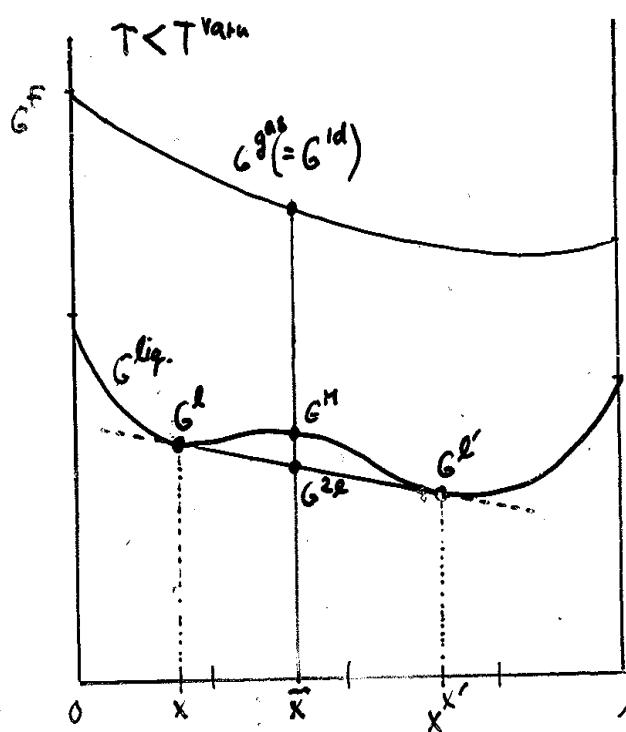
Pro určitý obor  $L_{1,2}$  funkce  $G^F(T, x)$  využívá 2 inflexní body:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_T = 0 \quad (2)$$

V pr. asymetrickosti:

$$L_{1,2} = (L_{1,2}^0 + L_{1,2}^1 (x_2 - x_1)) \quad (3)$$

# Odmíšení



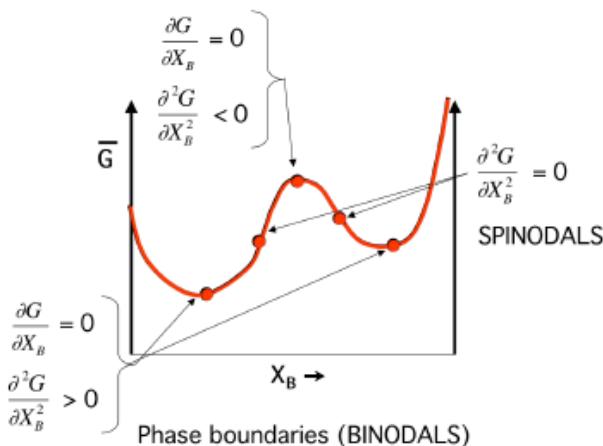
$G^f > G^m > G^{2l}$   
 meta stab.      stab.  
 stavy

$$G^{2l} = \mu^l \cdot G^l + \mu^e \cdot G^e \quad (4)$$

$$\mu^l = \mu^l + \mu^e \quad (5)$$

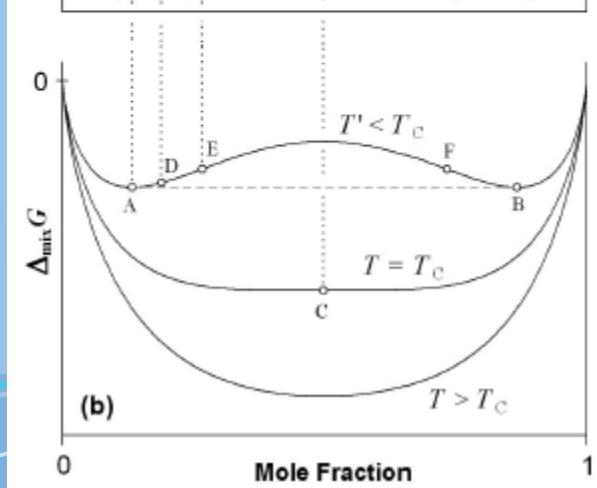
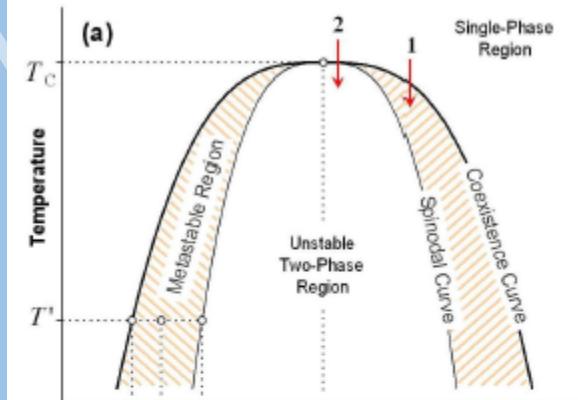
ze zákona zachování  
 hmoty (zákon pákového pravidla):

$$\mu^l = \frac{x' - \bar{x}}{x' - x} \quad (6)$$



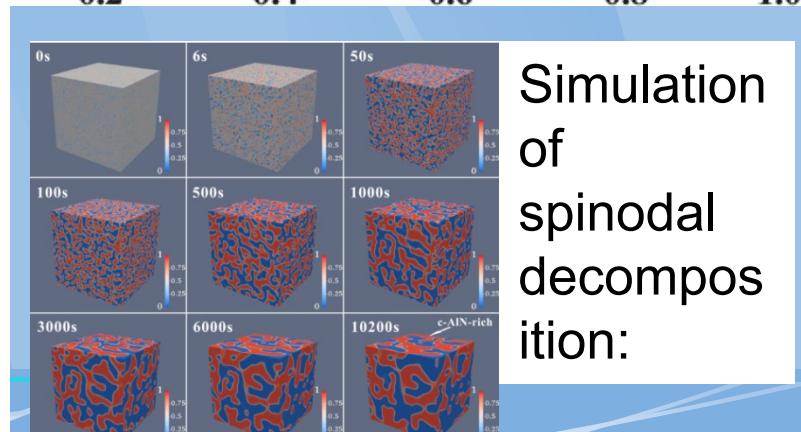
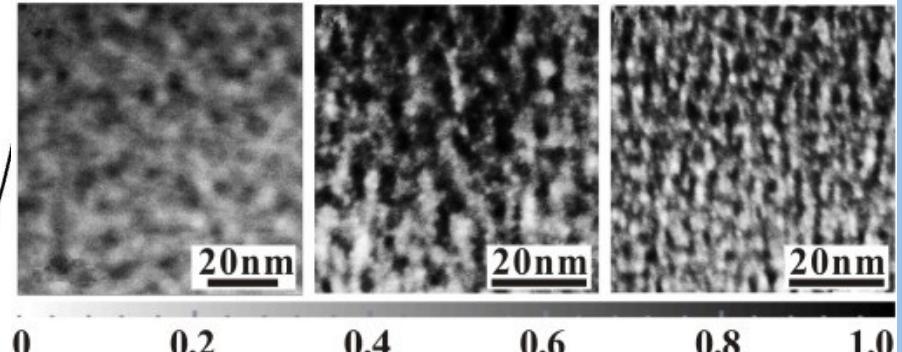
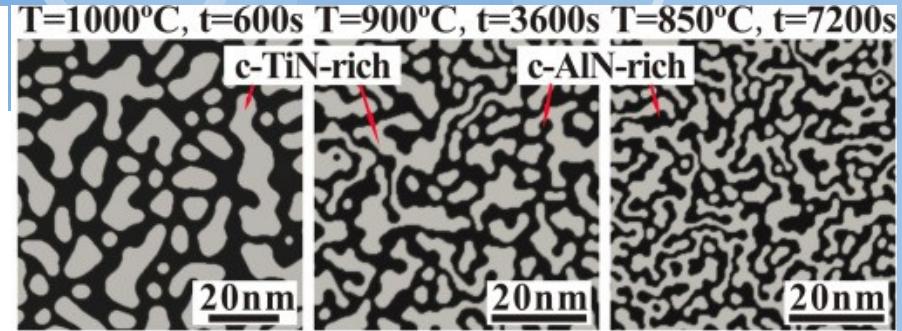
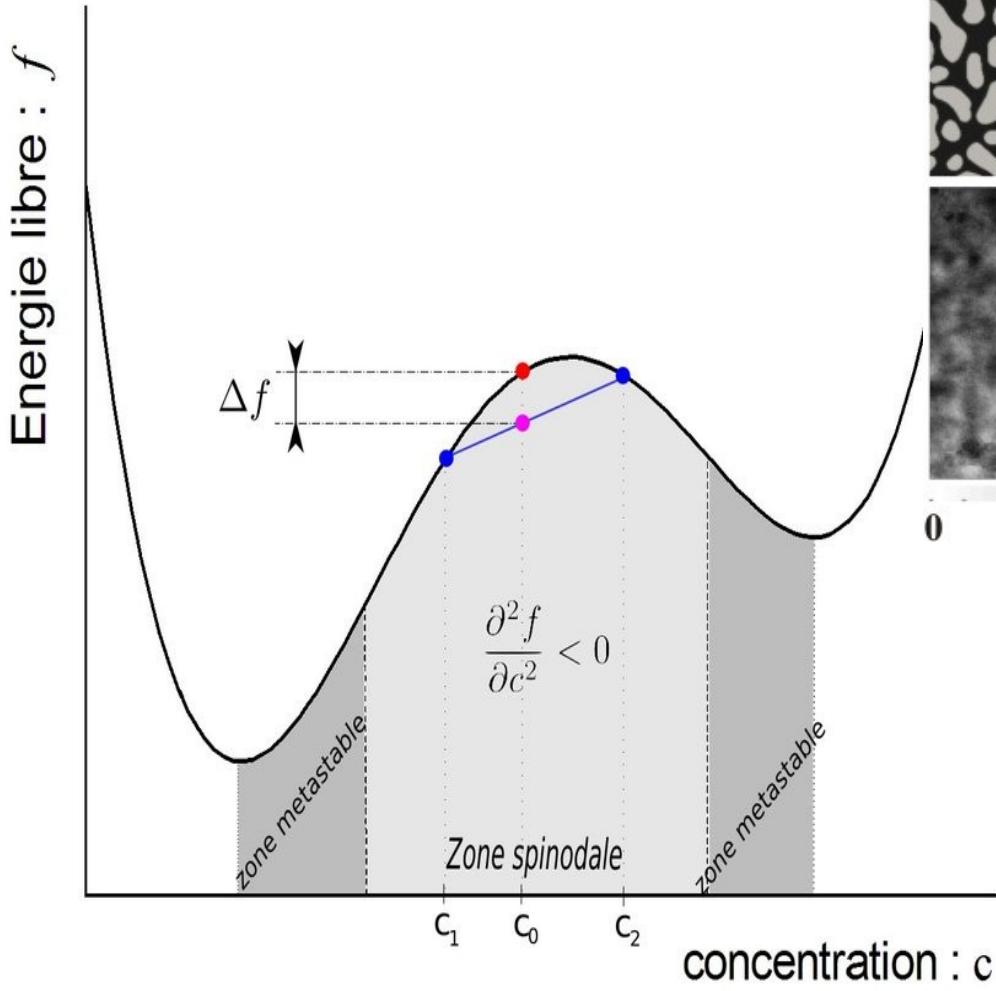
**Spinodála:** GM koncových bodů spinodál, které spojují inflexní body Gm).

**Binodála:** GM koncových bodů hranice vzájemné rozpustnosti.



# Bezbarierová nukleace spinodálního rozpadu

Typical microstructure evolution  
of spinodal decomposition:

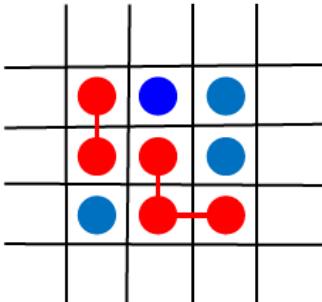


Simulation  
of  
spinodal  
decomposi-  
tion:

# Gm pro Pro polymery

## Deriving the Entropy of Mixing with Flory-Huggins Theory

### Imagine a Square Lattice Where Two Different Species (Blue and Red) Are Present



Here, we start out in a manner that is similar to as Lecture 1.7; however, we will now make the red species part of a polymer chain.

Moreover, we will shift from mole fractions to volume fractions. In doing so, we will state that a segment of the polymer chain will occupy the same volume as that of the small (i.e., solvent) molecule. This causes the volume fractions to be:

$$\phi_b = \frac{m_b}{m_b + Nm_r}; \phi_r = \frac{Nm_r}{m_b + Nm_r}$$

In doing so, it can be shown that the change in entropy for a polymer chain upon mixing is:

$$(\Delta S_m)_r = -k \ln \phi_r$$

In a similar manner, the change in entropy for the solvent upon mixing is:

$$(\Delta S_m)_b = -k \ln \phi_b$$

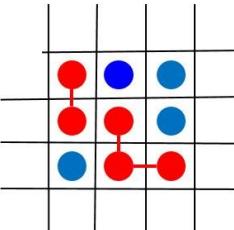
Multiplying by the number of molecules of each type and summing yields the total change:

$$\Delta S_m = -k[m_r \ln \phi_r + m_b \ln \phi_b]$$

$\phi_i$ ...volume fraction of specie i

### thalpy and Free Energy of Mixing with Flory-Huggins Theory

### Imagine a Square Lattice Where Two Different Species (Blue and Red) Are Present



The derivation for the enthalpy of mixing for the Flory-Huggins Theory is the **same** as that of the Regular Solution Theory because there was the assumption of interactions does not depend on the fact of whether the two neighboring sites were linked or not. As such, one must just change the molar fractions to volume fractions to yield the following.

$$\Delta H_m = \phi_r \phi_b \chi kT$$

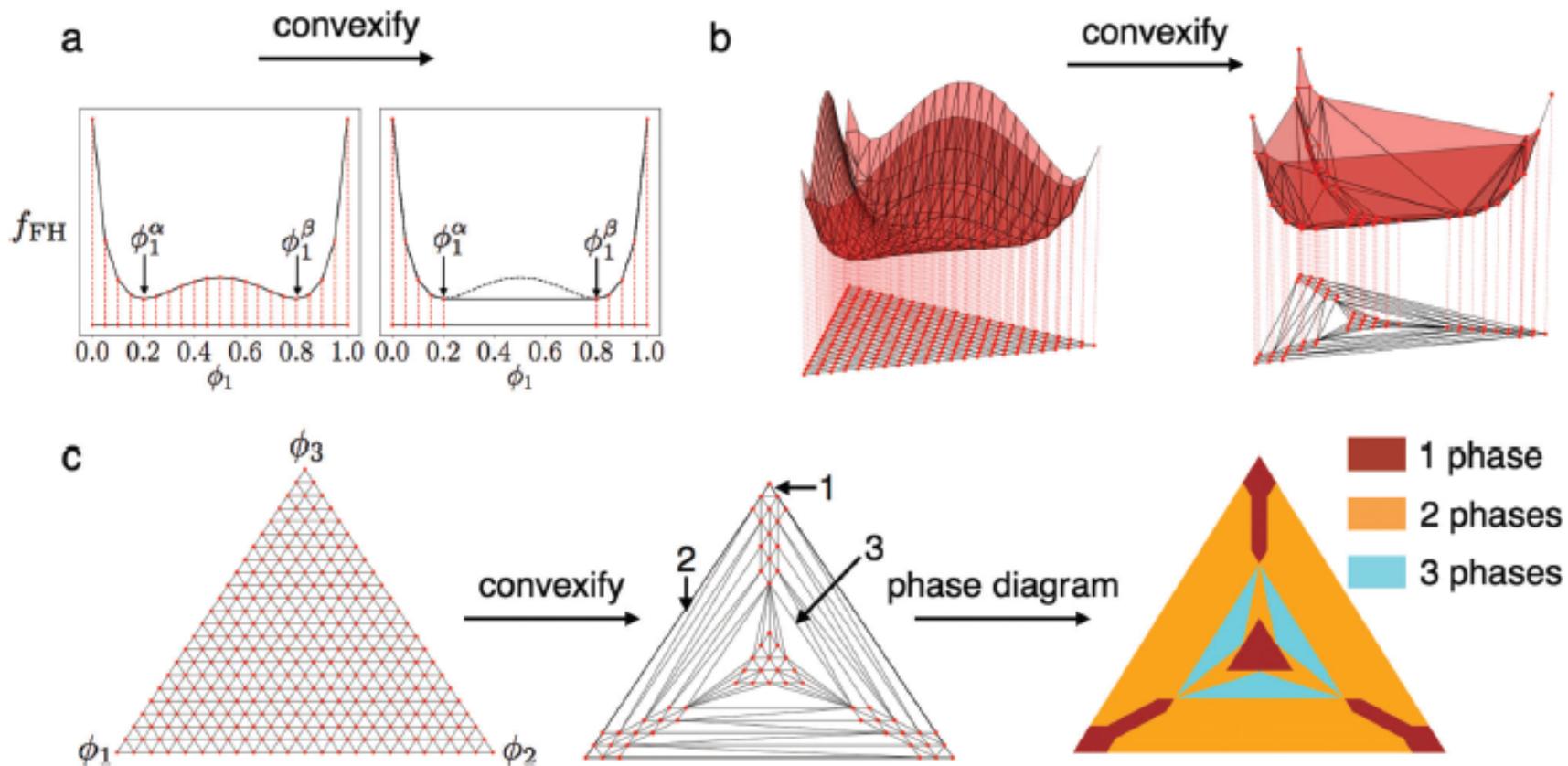
This allows us to make the same substitution as before for the free energy.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \phi_r \phi_b \chi + \left[ \frac{\phi_r}{N} \ln x_r + \phi_b \ln \phi_b \right]$$

Moreover, this expression can be extended to blends of polymers where there are  $N_r$  segments of the red polymer and  $N_b$  segments of the blue polymer. This yields:

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \phi_r \phi_b \chi + \left[ \frac{\phi_r}{N_r} \ln x_r + \frac{\phi_b}{N_b} \ln \phi_b \right]$$



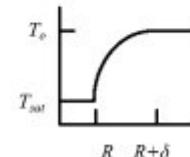
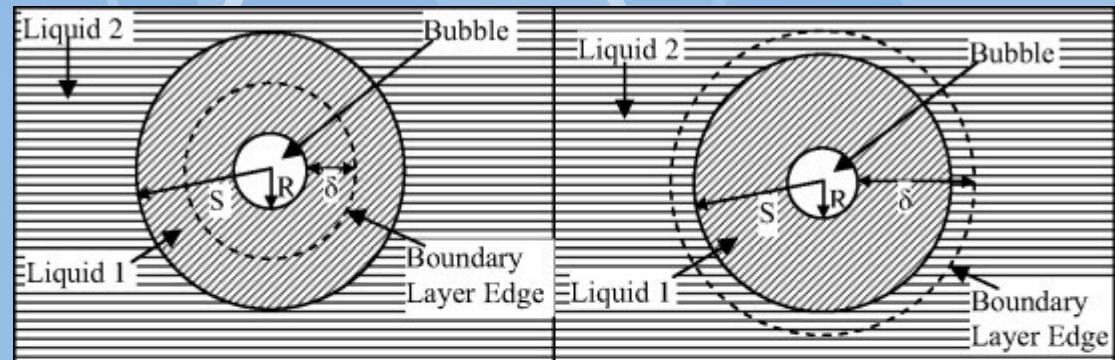
**Fig. 1** Construction of phase diagrams based on finding the convex hulls of free energy functions for (a) binary and (b and c) ternary mixtures. (a) The original free energy function (black solid line in left) and the convexified one using the common tangent construction (black solid line in right) for a binary mixture with Flory interaction parameter  $\chi_{12} = 2.31$ . Red dots and lines correspond to a discrete approximation of the free energy function evaluated on a uniform grid (left) and to the convex hull of the free energy function (right). Red points are projected to the abscissa (composition space). Short projected segments from the convex hull correspond to single phase regions, while long projected segments correspond to two phase ones. (b) Discrete approximation of the free energy function (left) and its convex hull (right). (c) Projected triangles from the original free energy function (left) and from the convex hull (middle). The number of stretched sides for projected triangles corresponds to the number of coexisting phases for the composition points that reside within such triangles. This information is used to construct the ternary phase diagram (right).

# Rovnováha nemísitelných kapalin

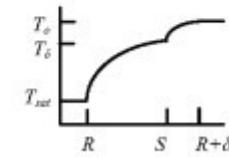
**Nemísitelnost:**  
polární a nepolární  
kapaliny..... nutno  
popisovat různými  
modely pro Gm  
(asociáty, ionty,...)

**Energii a  
povrchové napětí  
rozhraní mezi  
nemísitelnými  
kapalinami nelze  
zanedbat pro  
modelování Gm.**

Var nemísitelných kapalin

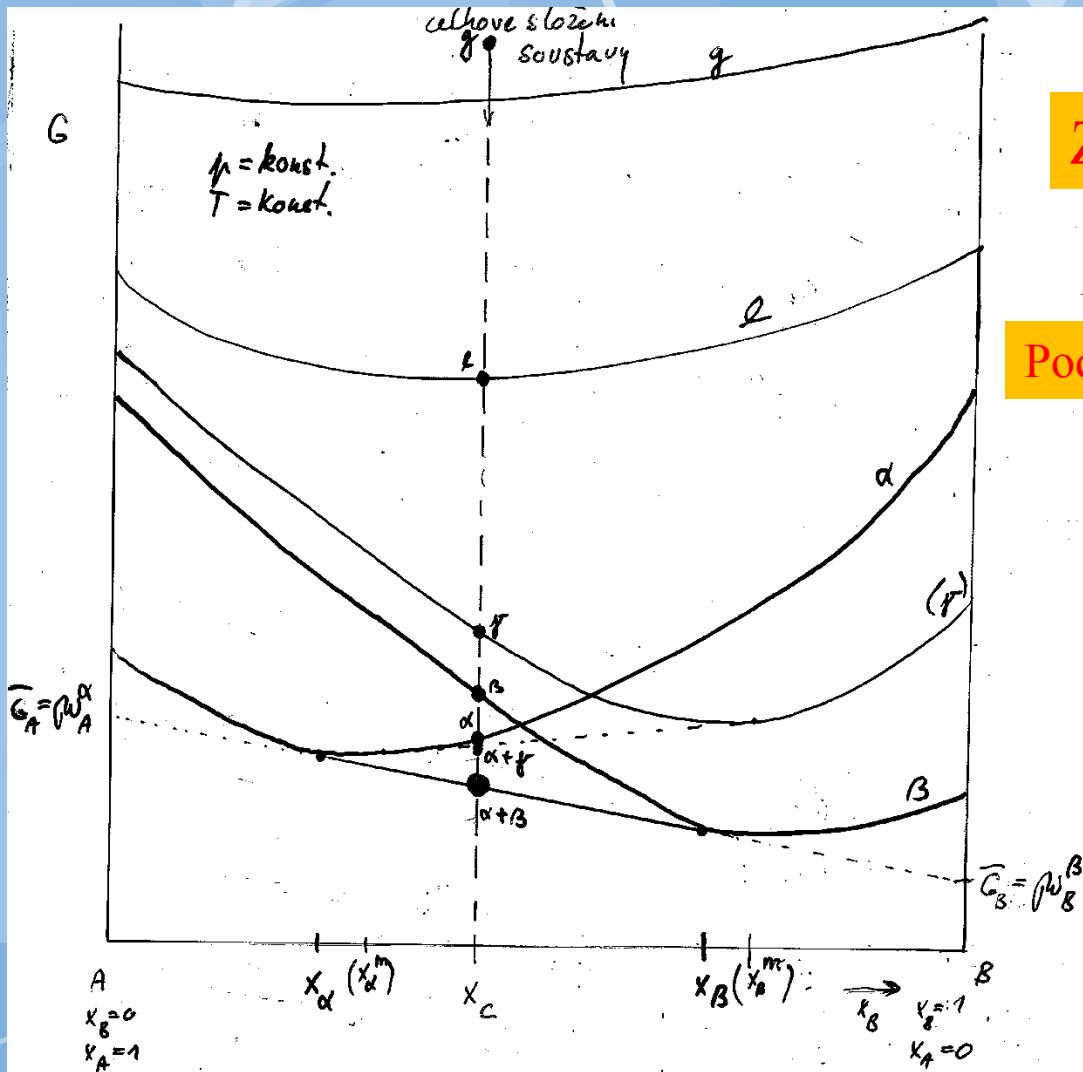


(a)



(b)

# Termodynamické důvody vzniku fázové rovnováhy



Získání řešení

Podmínky

Integrální podm. FR

Diferenciální podm. FR

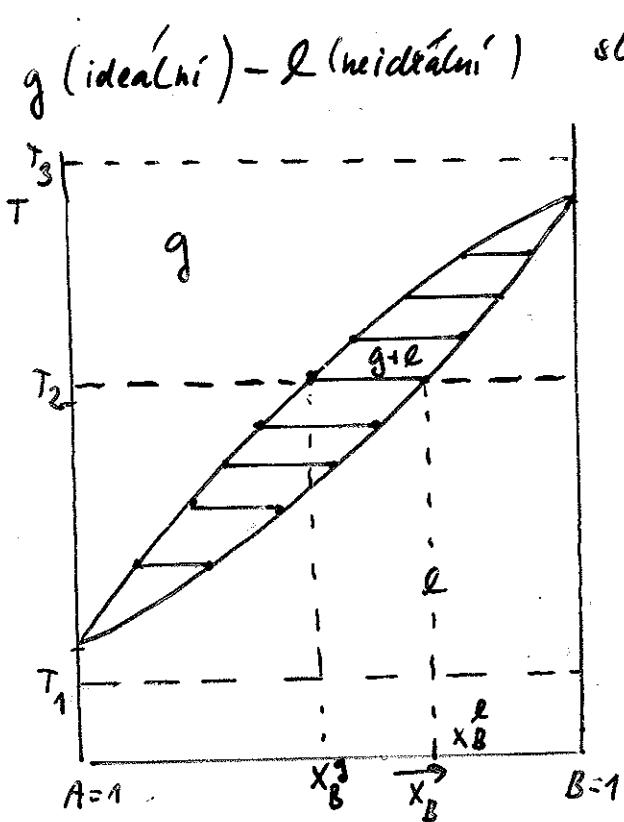
$\min G_C$

$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$  ( $i=1, 2, \dots, n$ )

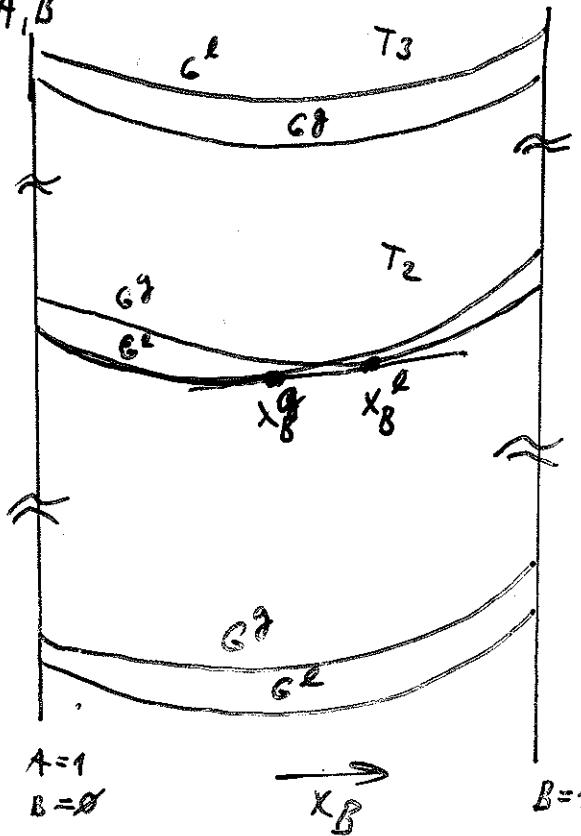
(řešení soustavy rovnic s podmínkou)

- zákon zachování hmoty
- stechiometrie
- koncentra (zachování náboje)

# Ideální binární FR



složky A, B



- závěry:
1. pro úplnou separaci je třeba do destilace
  2. Pokud má diagram extém (azeotrop) získáme destilaci čistou složku + azeotrop
  3. Destilace „2 baňky do baňky“ nestará k úplné separaci složek. Složení destilátu i výchozí směsi se polynutle mění

# Aktivita složek v binárních diagramech

$$a_A^\alpha = a_A^\beta, \quad a_B^\alpha = a_B^\beta$$

(1.47)

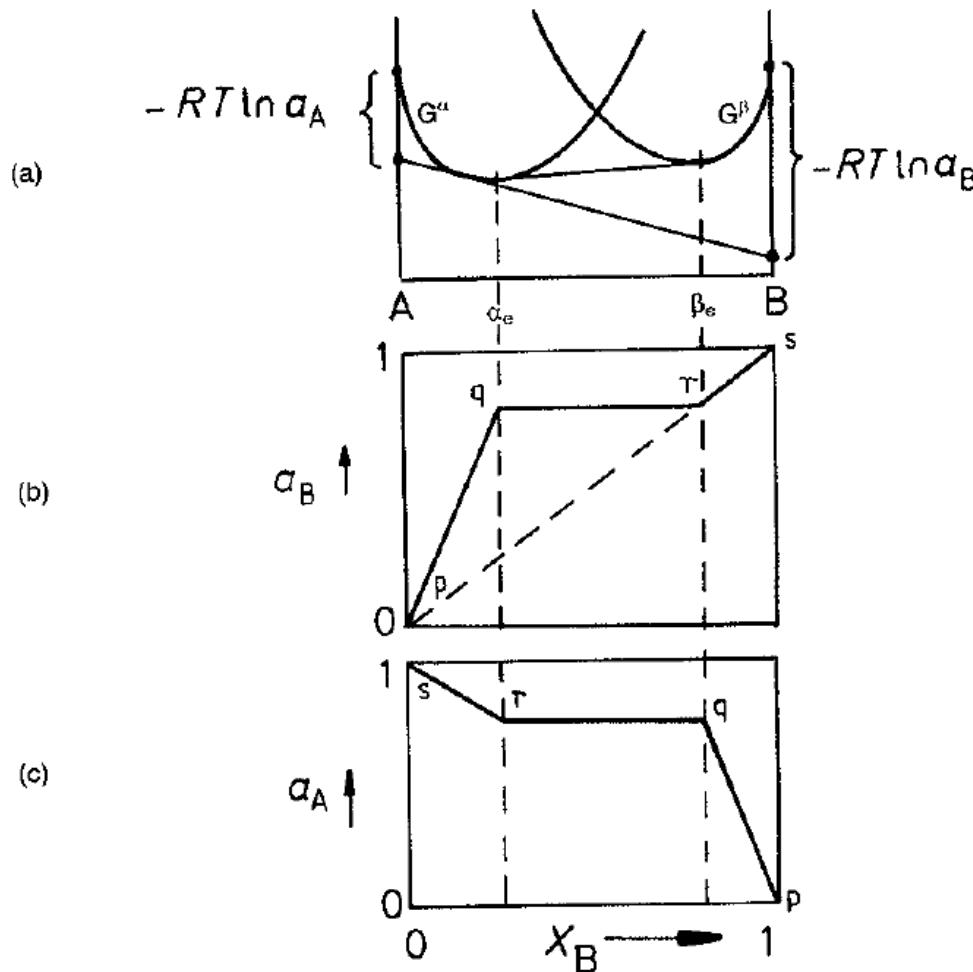
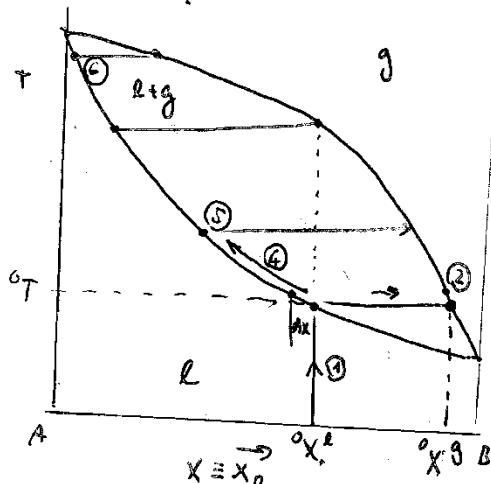


Fig. 1.28 The variation of  $a_A$  and  $a_B$  with composition for a binary system containing two ideal solutions,  $\alpha$  and  $\beta$ .

# Destilace - > rovnačka L-g

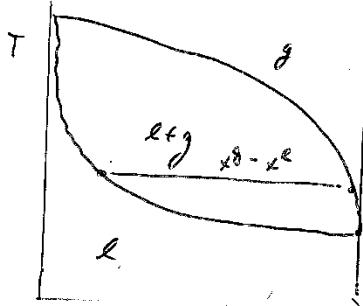
Destilace z lávky do lávky



- ① ohřev kapaliny
- ② složení taveniny z hřešku paru  ${}^{\circ}x_g = {}^{\circ}x_L$  (předloha)
- ③ změna o dx
- ④ změna složení v lávce
- ⑤ poroz? složení v předloze se mění
- ⑥ stop (dál nemá smysl)  
(není efektivně pokračovat)

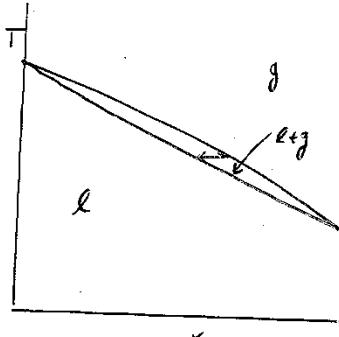
$$\ln \frac{n_{\text{poč}}}{n_{\text{kon}}} = \int_{x_{\text{poč}}}^{x_{\text{kon}}} \frac{1}{x_B - x} dx$$

Dobrá deličitelnost

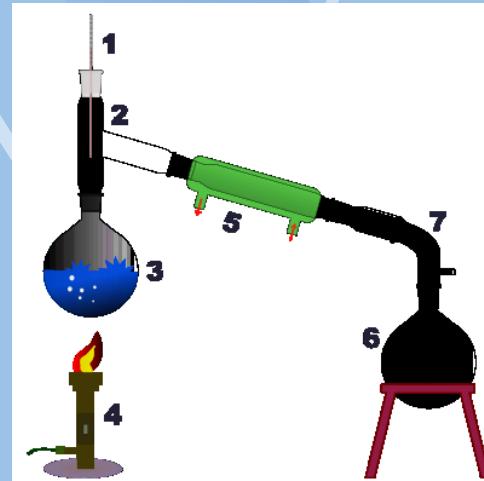
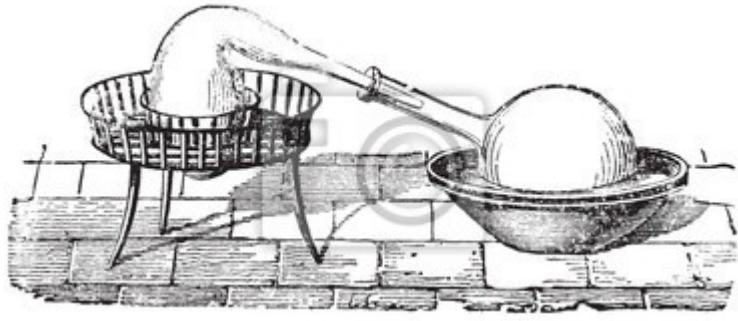


neplatí kritéria C<sup>2</sup> a G<sup>2</sup>

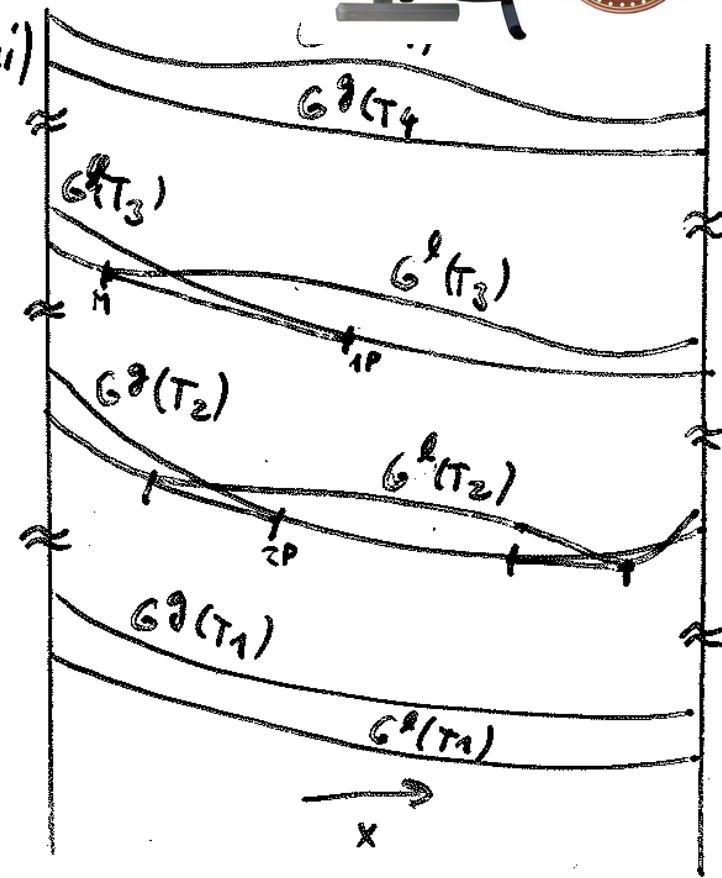
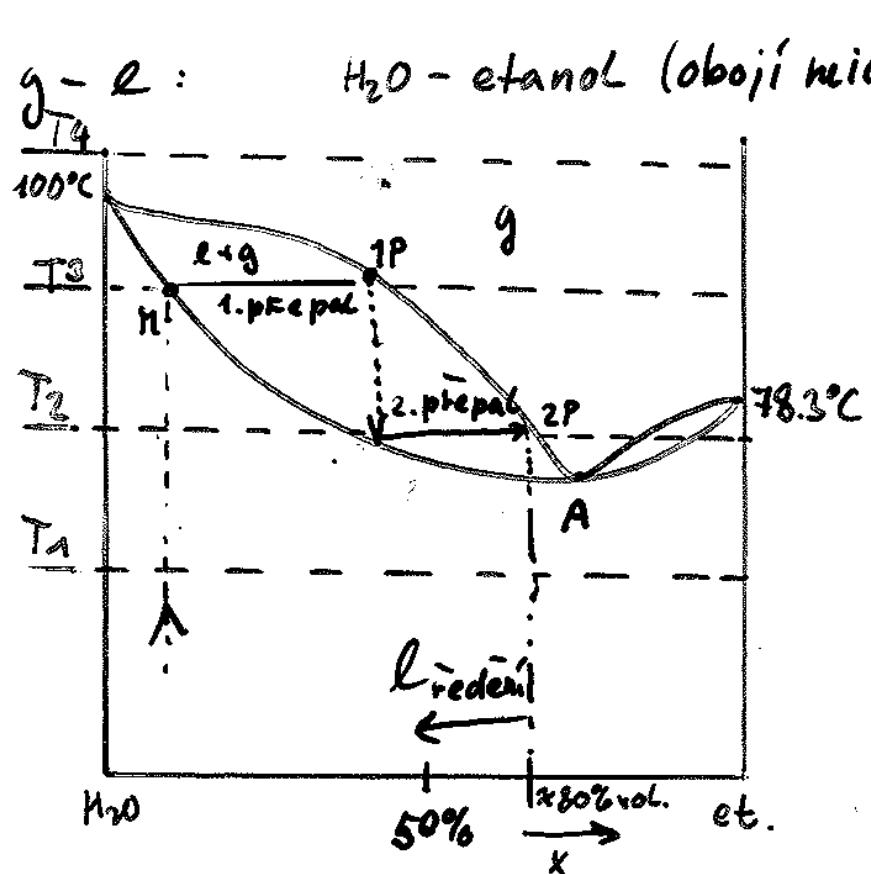
Správná deličitelnost



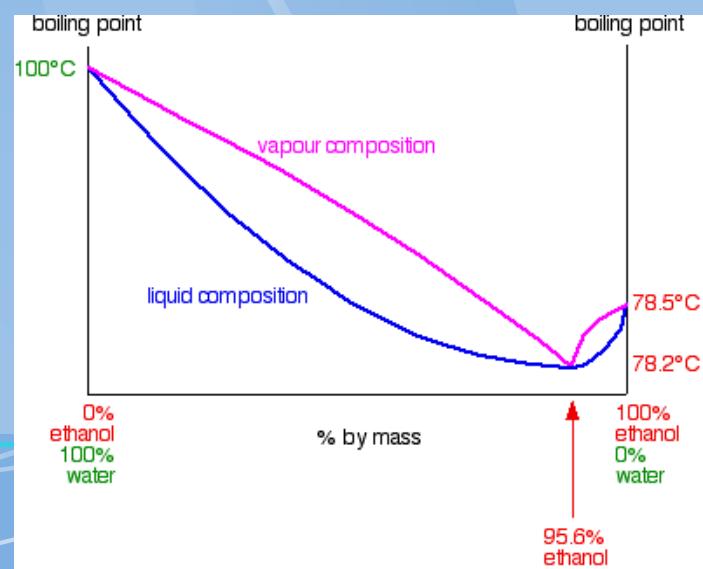
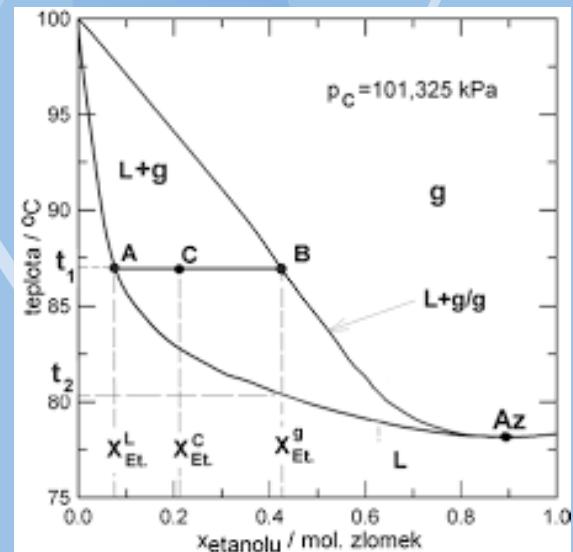
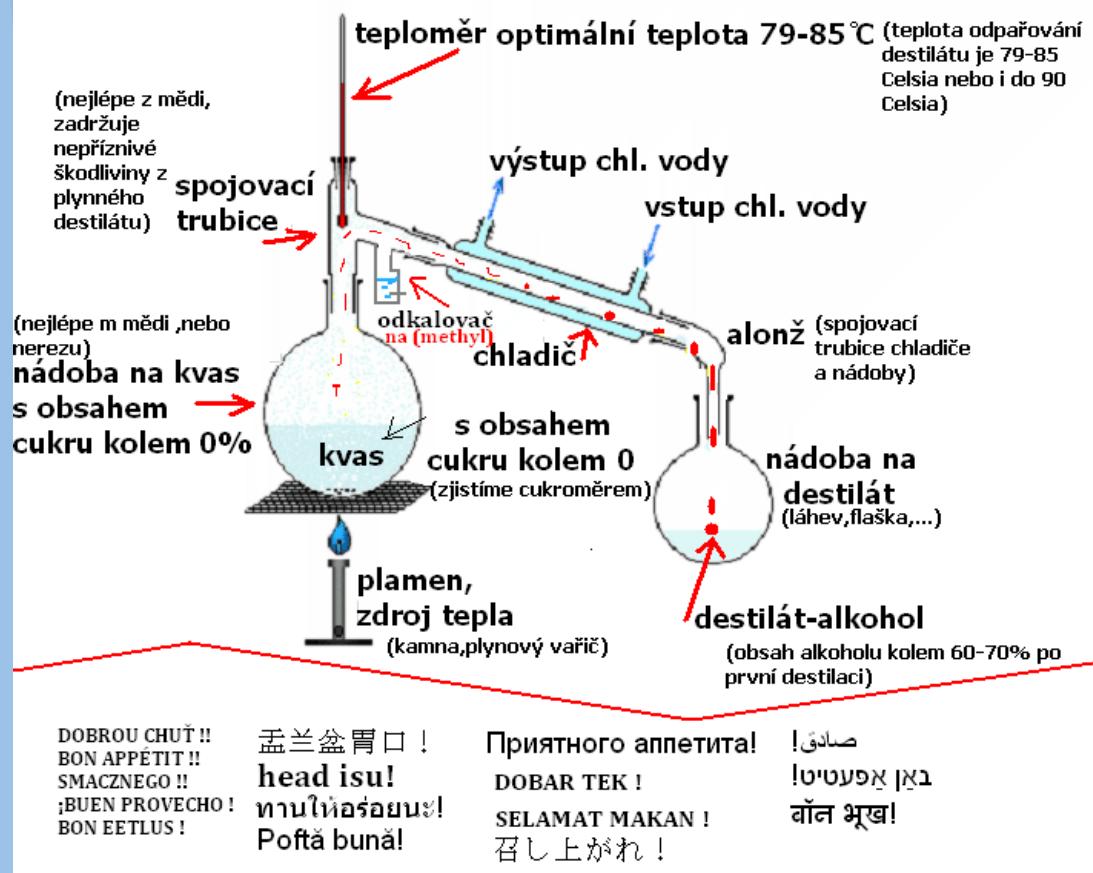
(malý rozdíl mezi složkami)



# Binární FR s azeotropem



# Praktická destilace



# Experiment

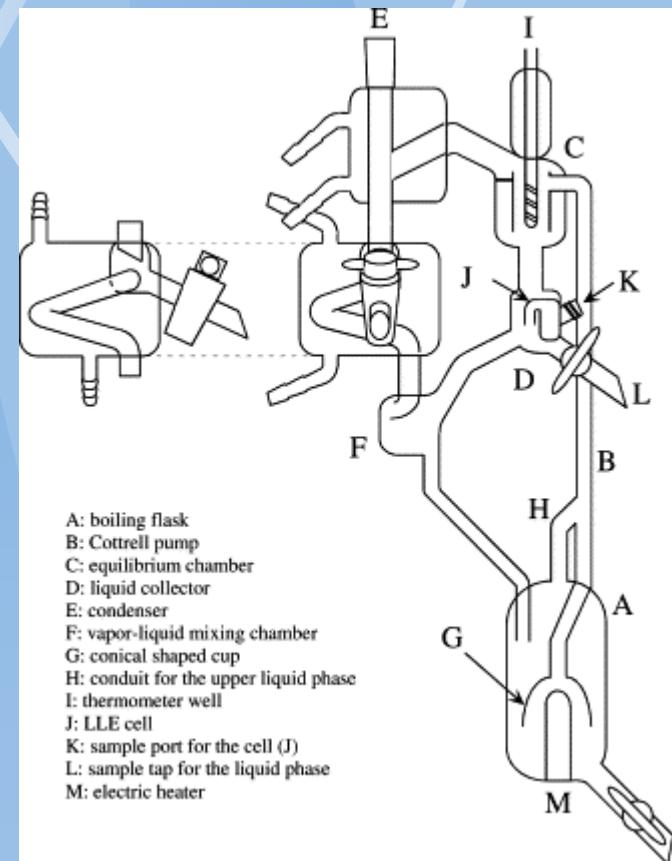
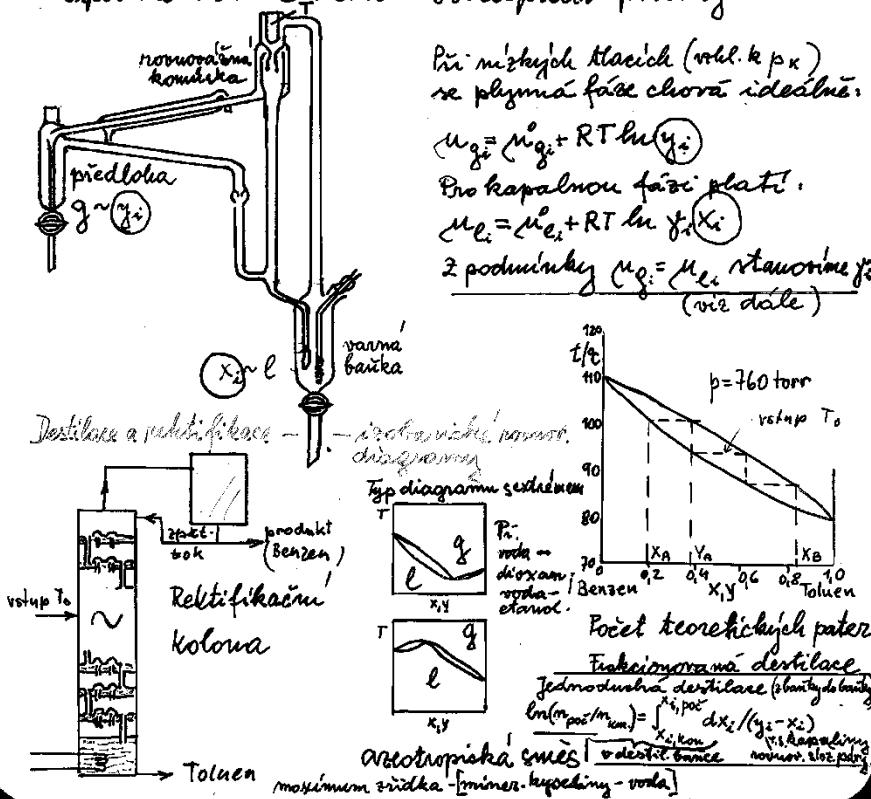
## Heterogenní rovnováhy v soustavě o dvou složkách

Ramsväg 2 f.d.:

## Romovaria brasiliana - polyst.

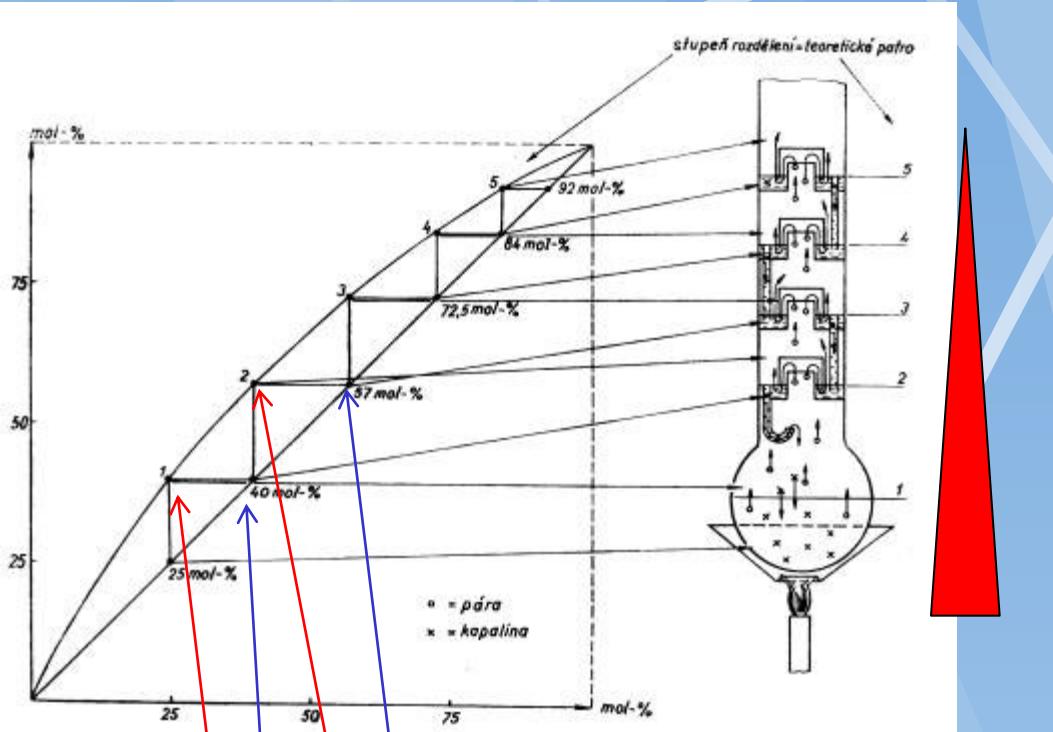
Zdroj termodynamických dat o kapalné fázi

## Experimentální zařízení – Gillespieův přístroj

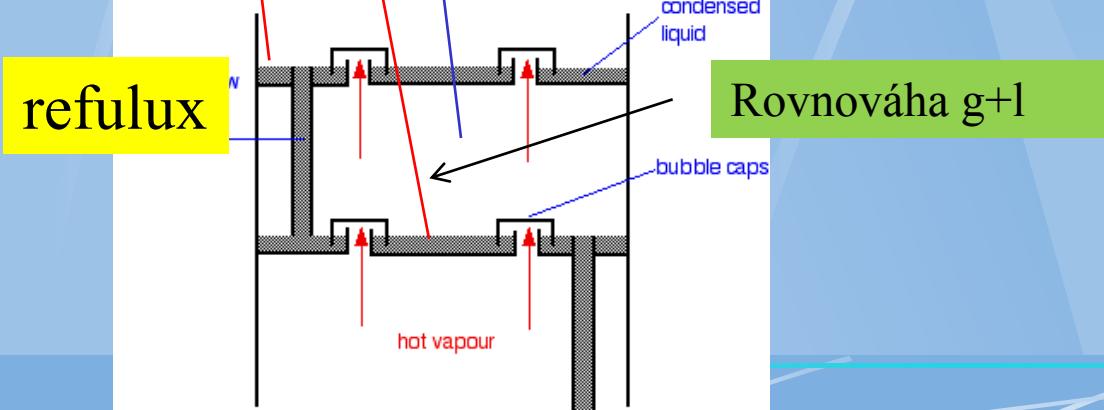
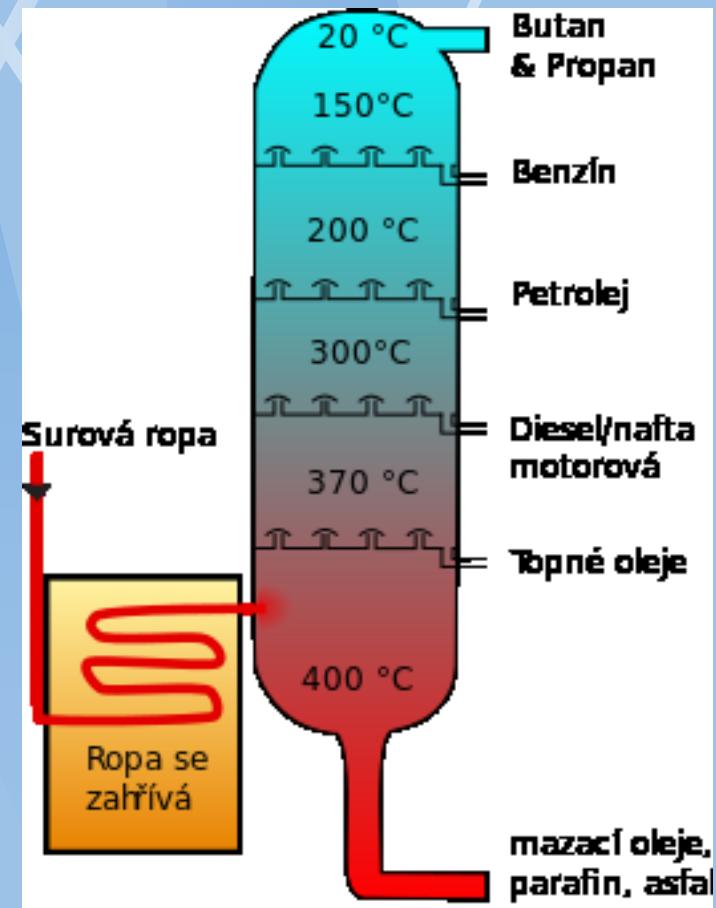


# Stanovení složení koexistujících fází (liquid-gas)

# Reálná kolona

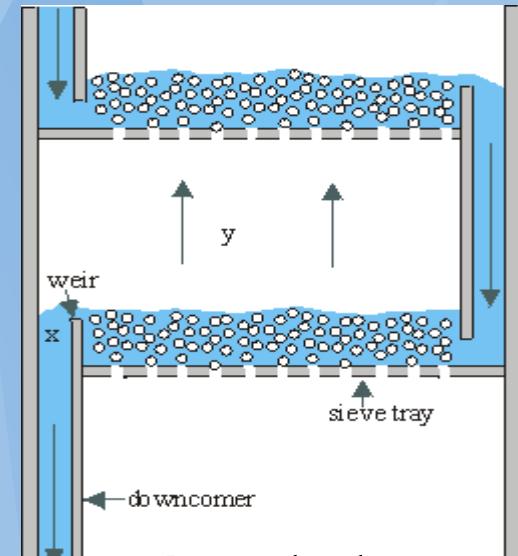
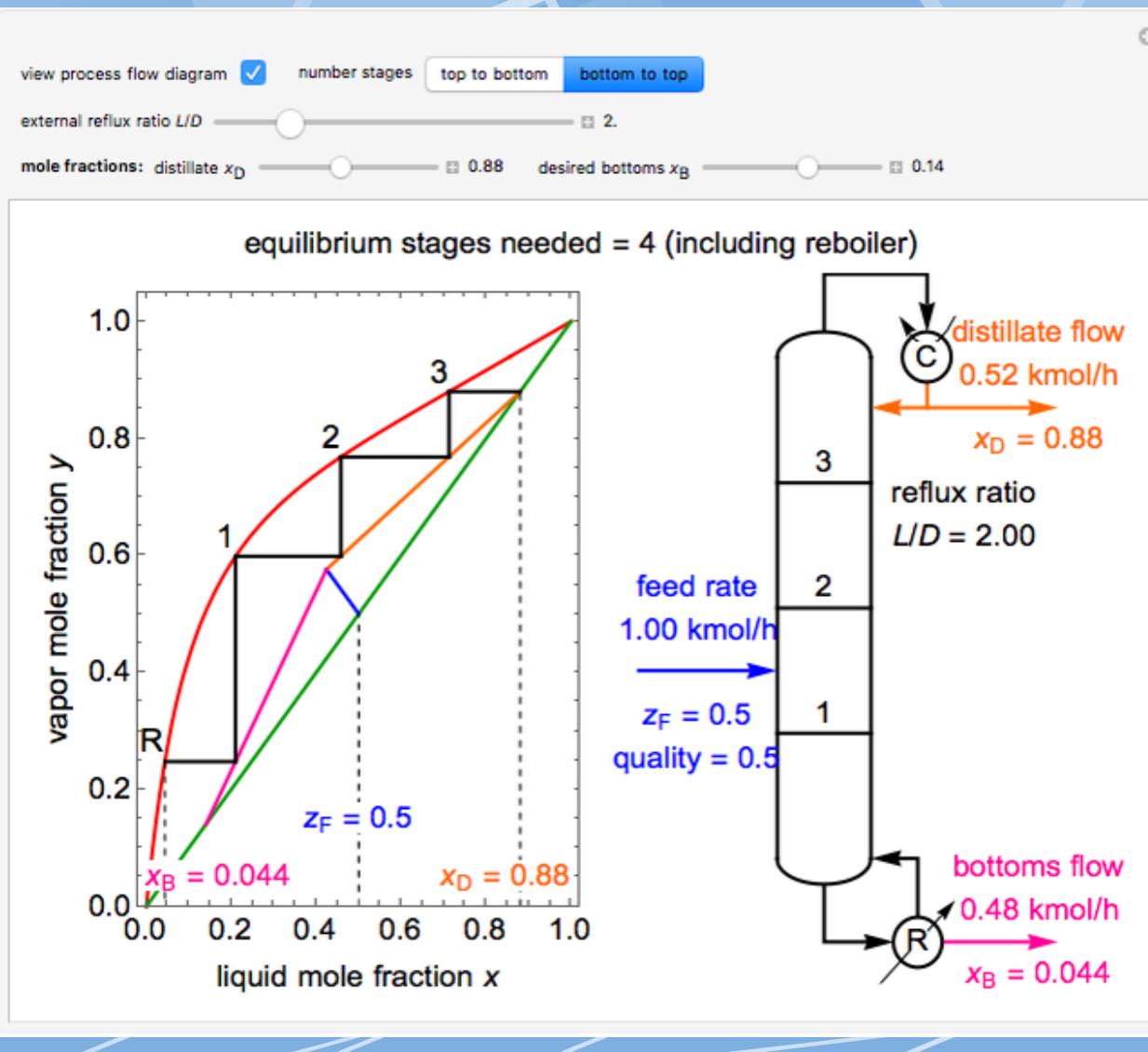


Destilace ropy

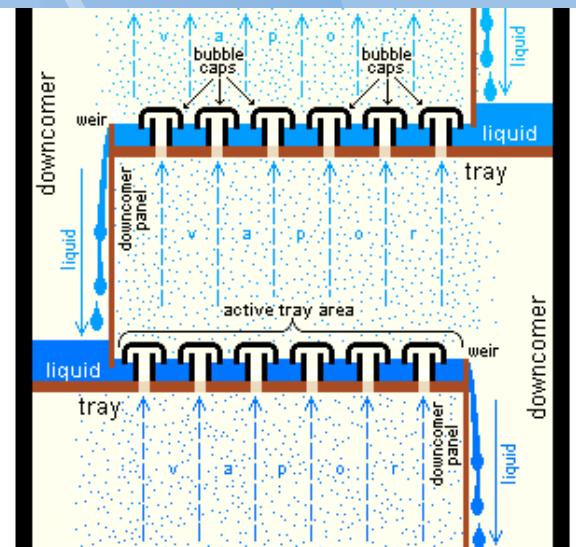


Kontinuální proces

# Technologie

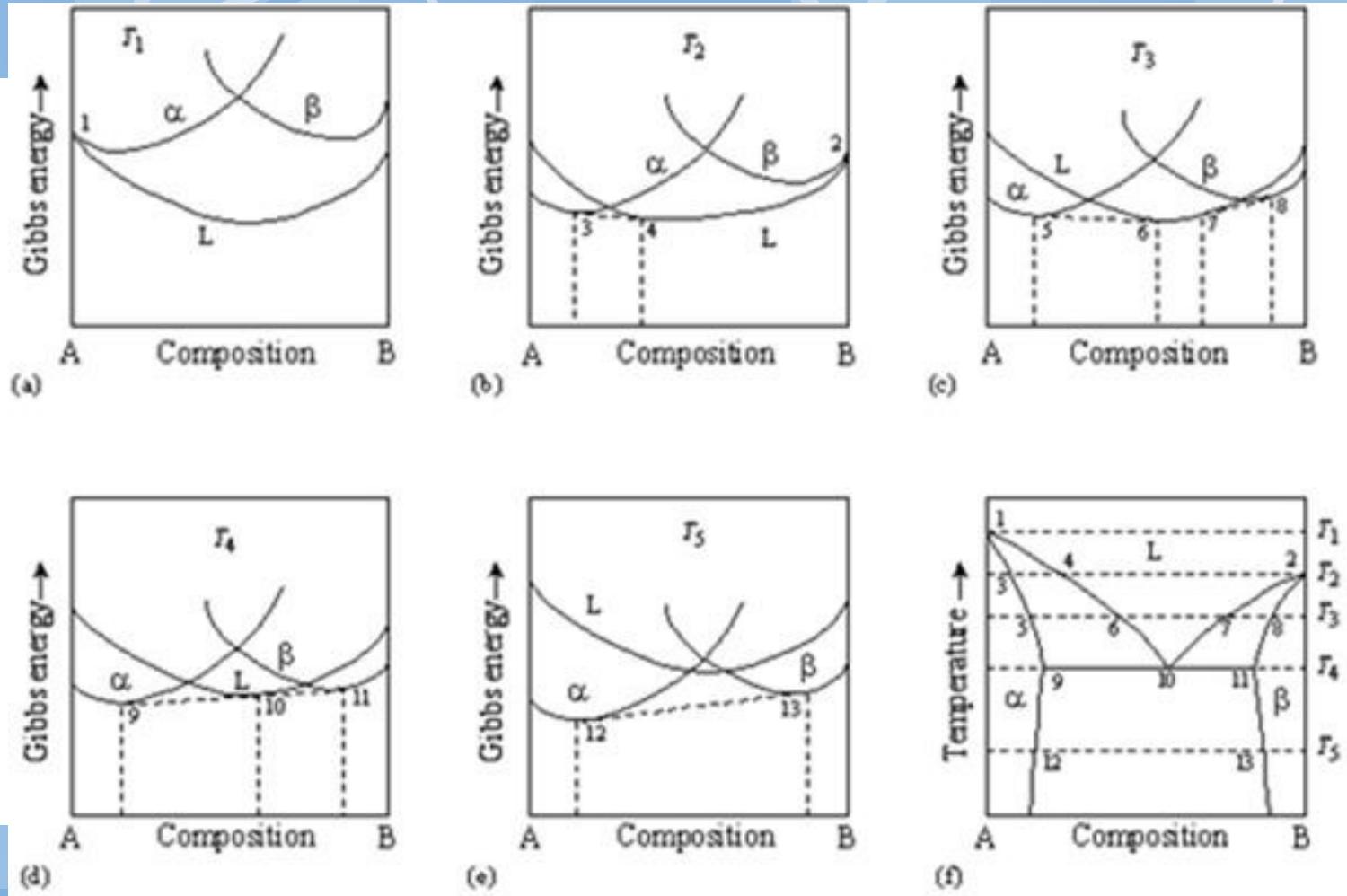


Síta v koloně

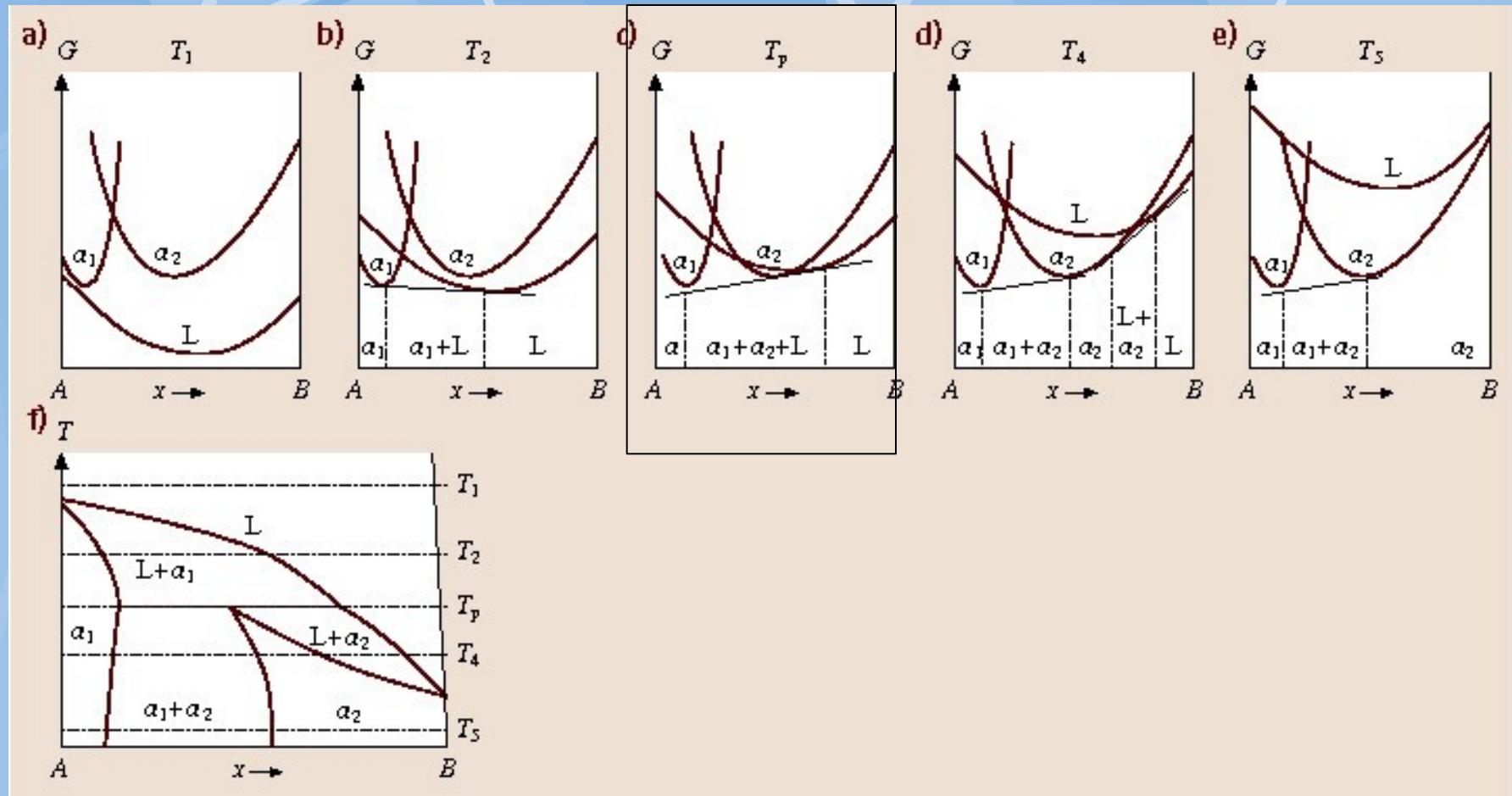


kloboučky v koloně

# Třífázová rovnováha v binární soustavě



# Peritectic equilibrium



## Eutectic-type invariant reactions

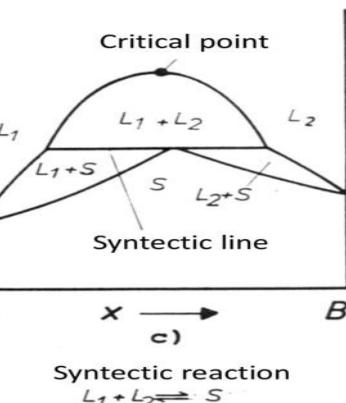
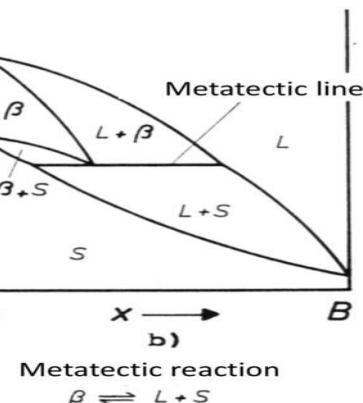
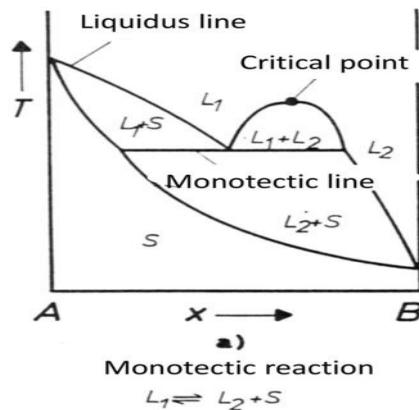
1. Eutectics:  $I \rightarrow s_1 + s_2$
2. Monotectics:  $I_2 \rightarrow I_1 + s$
3. Eutectoids:  $s_2 \rightarrow s_1 + s_2$
4. Catalectic:  $s_1 \rightarrow I + s_2$

## Peritectic-type invariant reactions

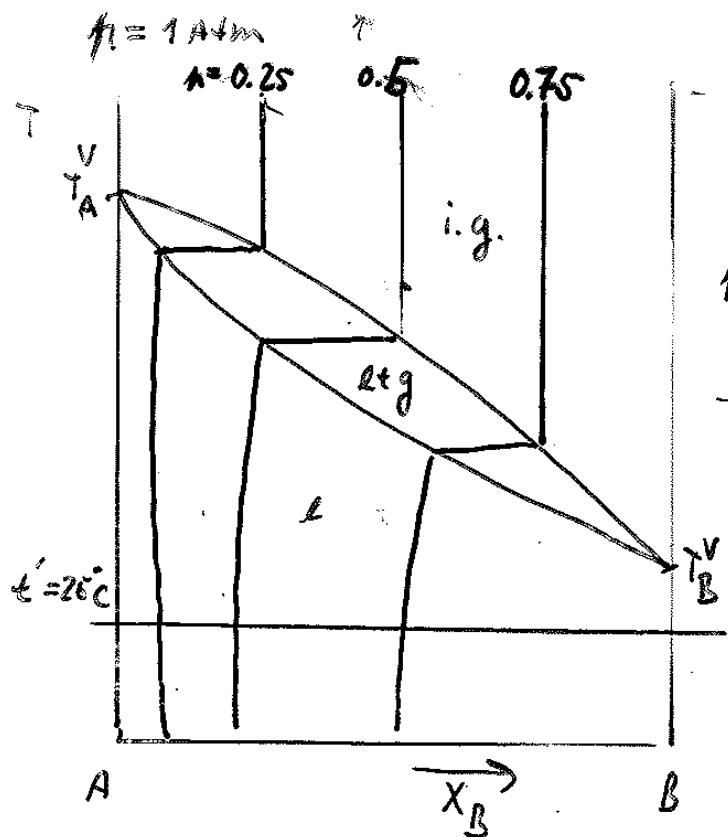
1. Peritectics:  $I + s_2 \rightarrow s_1$
2. Syntectics:  $I_1 + I_2 \rightarrow s$
3. Peritectoids:  $s_1 + s_3 \rightarrow s_2$

Invariant Point	Reaction	Example	System
Eutectic	$\text{I} \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $\text{I} \rightleftharpoons S_1 + S_2$		Ag - Cu Pb - Sn
Eutectoid	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $S_1 \rightleftharpoons S_2 + S_3$		Fe - C Al - C
Peritectic	$\text{I} + \alpha \rightleftharpoons \beta$ $\text{I} + S_1 \rightleftharpoons S_2$		Cu - Zn
Peritectoid	$\beta + \alpha \rightleftharpoons \gamma$ $S_1 + S_2 \rightleftharpoons S_3$		Al - Ni Cu - Zn
Metatetic	$\alpha \rightleftharpoons \text{I} + \beta$ $S_1 \rightleftharpoons \text{I} + S_2$		U - Mn
Monotectic	$\text{I}_1 \rightleftharpoons \alpha + \text{I}_2$ $\text{I}_1 \rightleftharpoons S_1 + S_2$		Cu - Pb
Syntectic	$\text{I}_1 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \alpha$ $\text{I}_1 + \text{I}_2 \rightleftharpoons S_1$		K - Zn Na - Zn

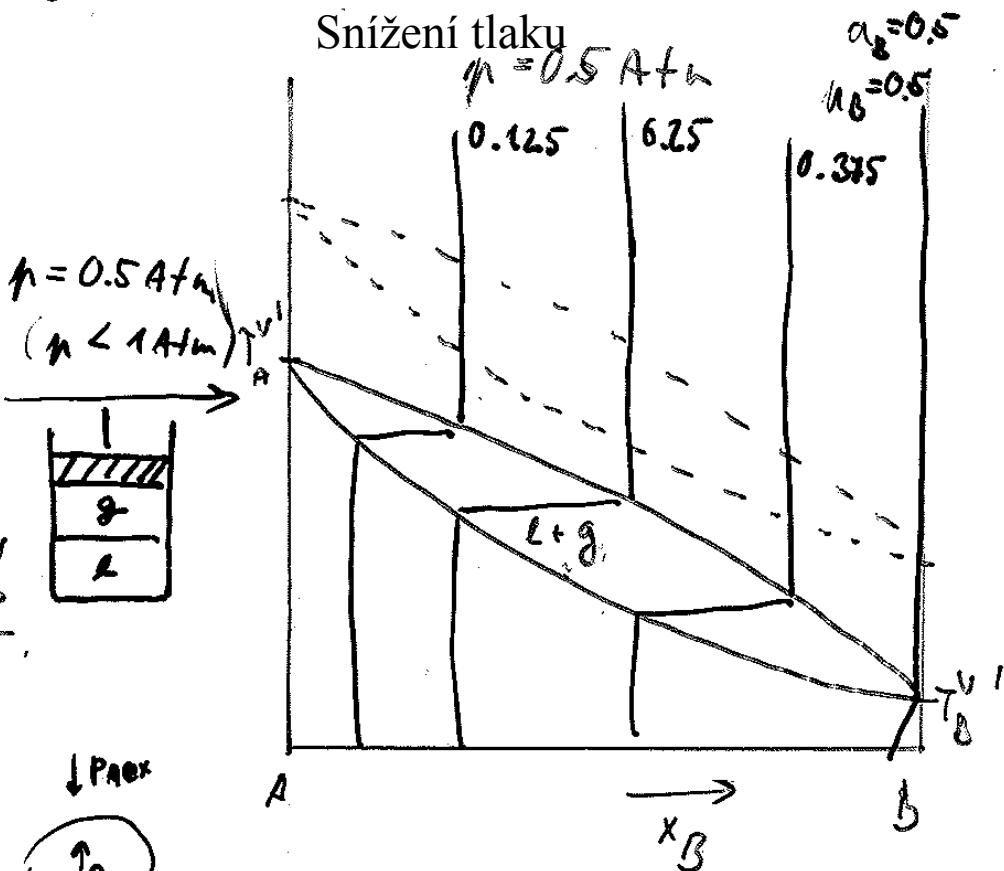
Types of binary diagrams

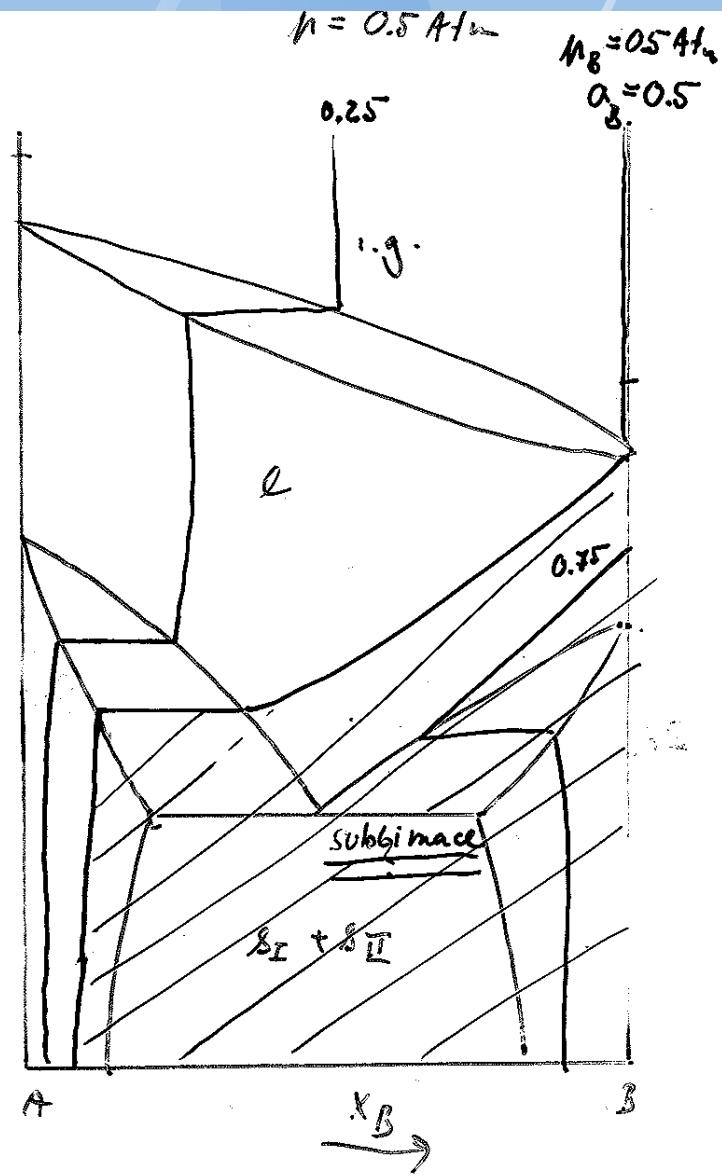
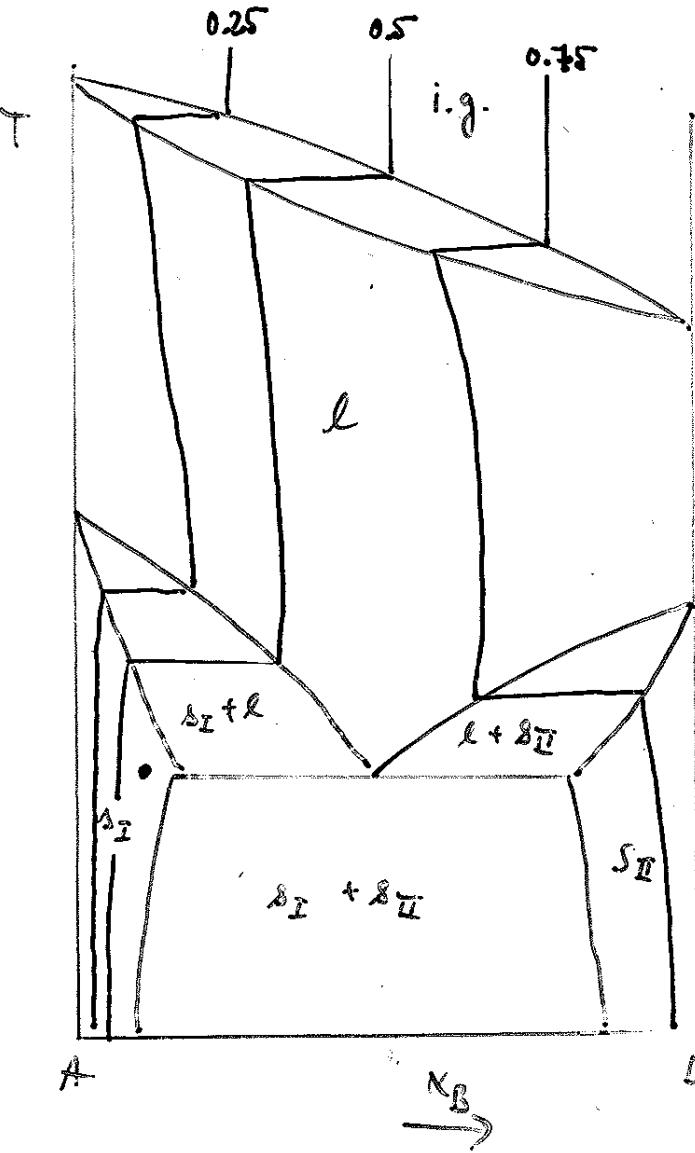


# Rovnováha l-g a vnější tlak



slož. chování  
v kondenz. fází:  $\mu = 14/\mu$

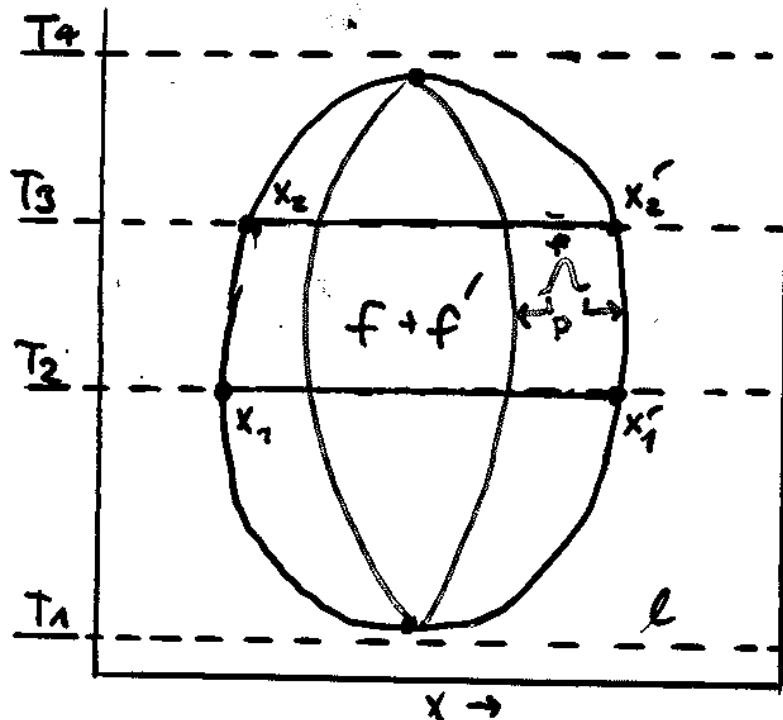




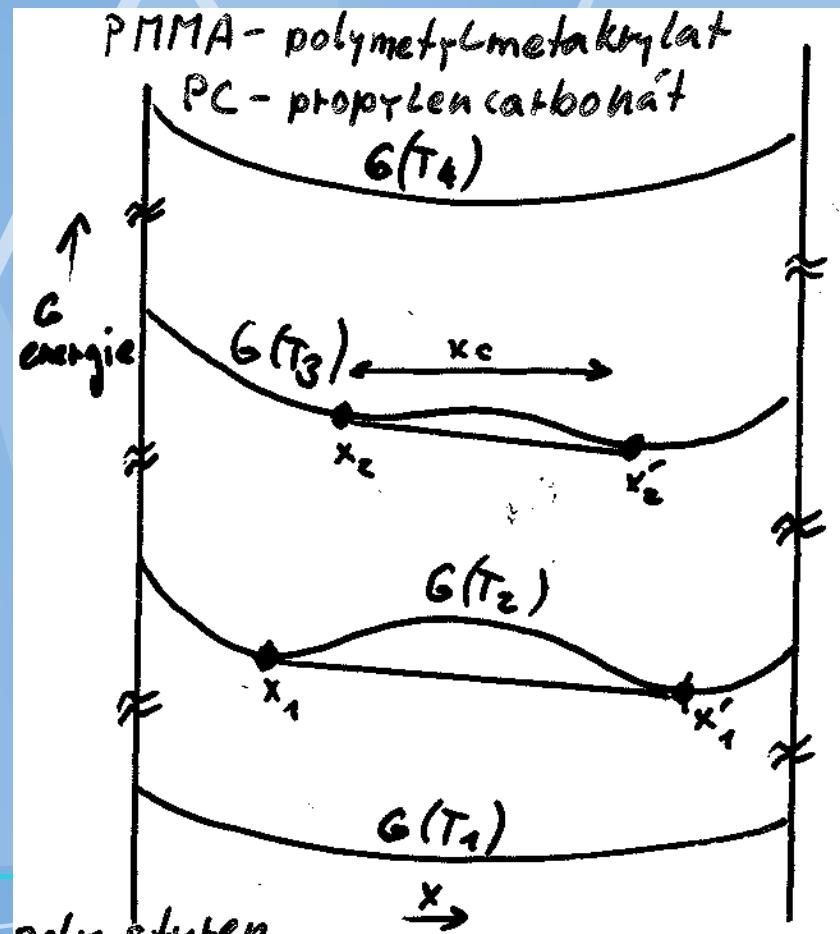
# FR organických látek a polymerů

## θ diagram

A,  $\frac{H_2O - \text{nikotin}}{\text{modta}} \times \frac{PMMA - PC}{\text{zelená}}$

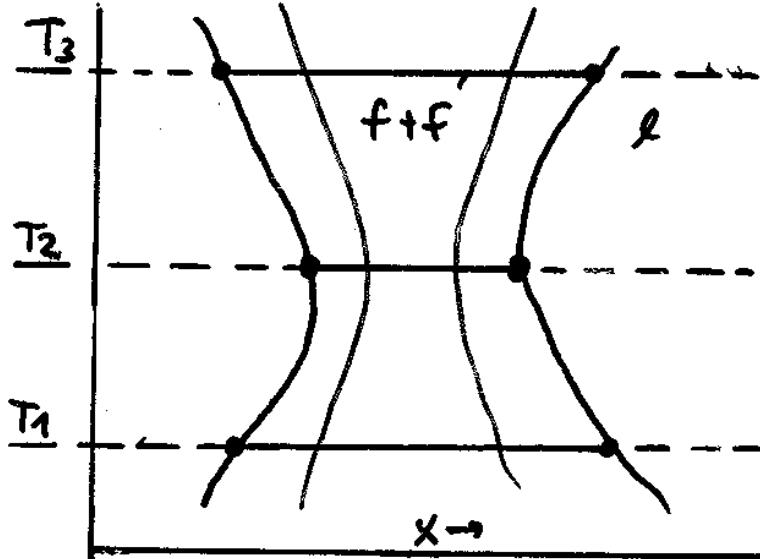


PMMA - polymethylmetakrylat  
PC - propylen carbonát  
 $G(T_4)$

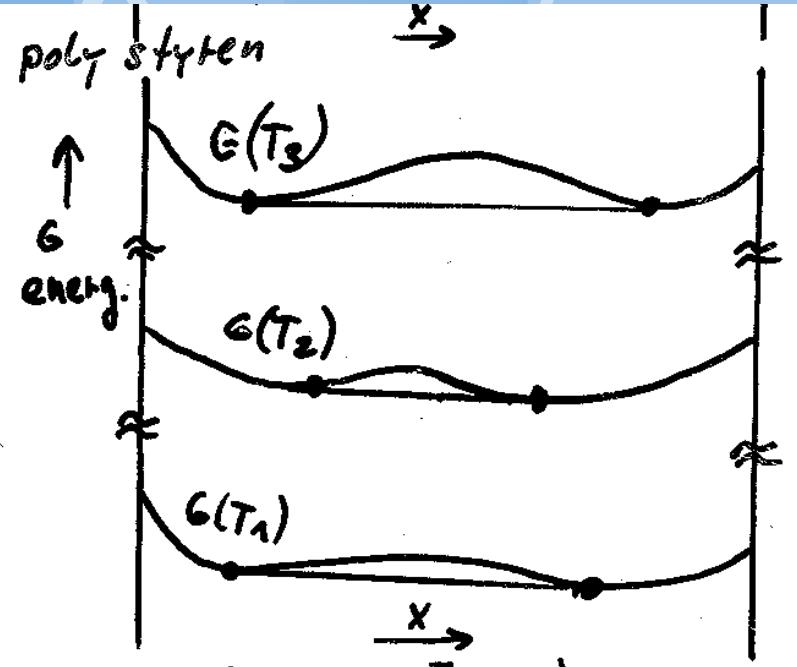


# $\chi$ diagram

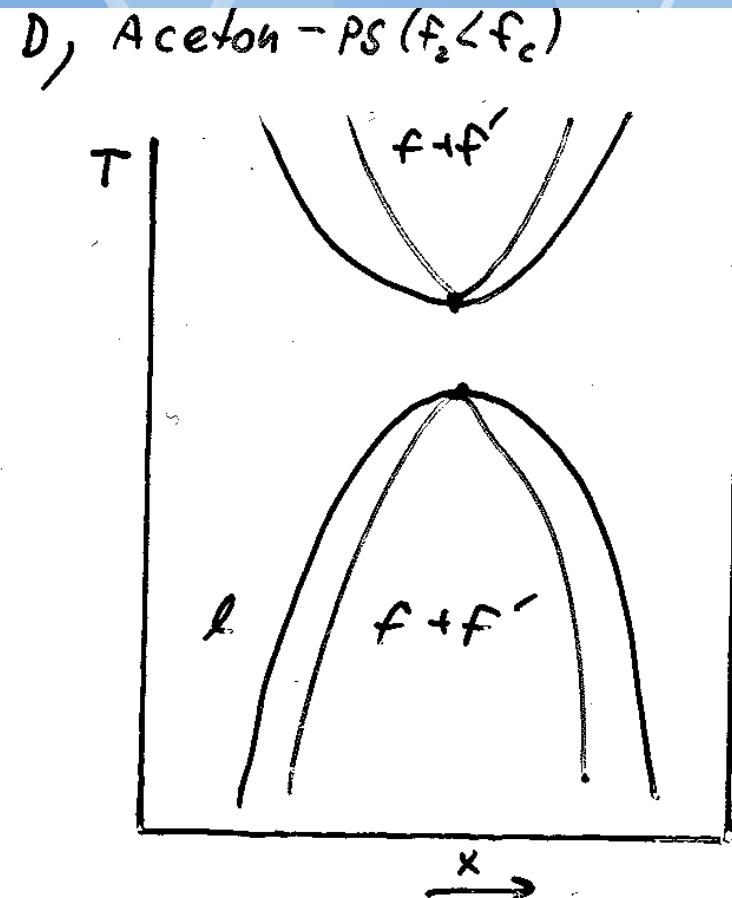
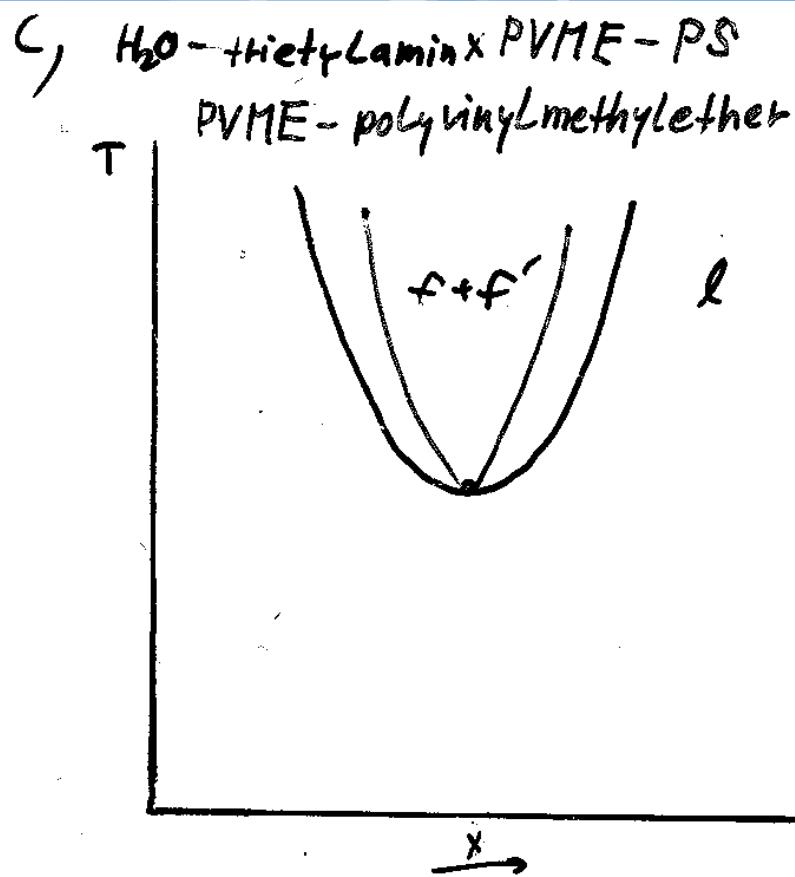
B, Aceton - PS ( $f_i > f_c$ )



PS - poly styren

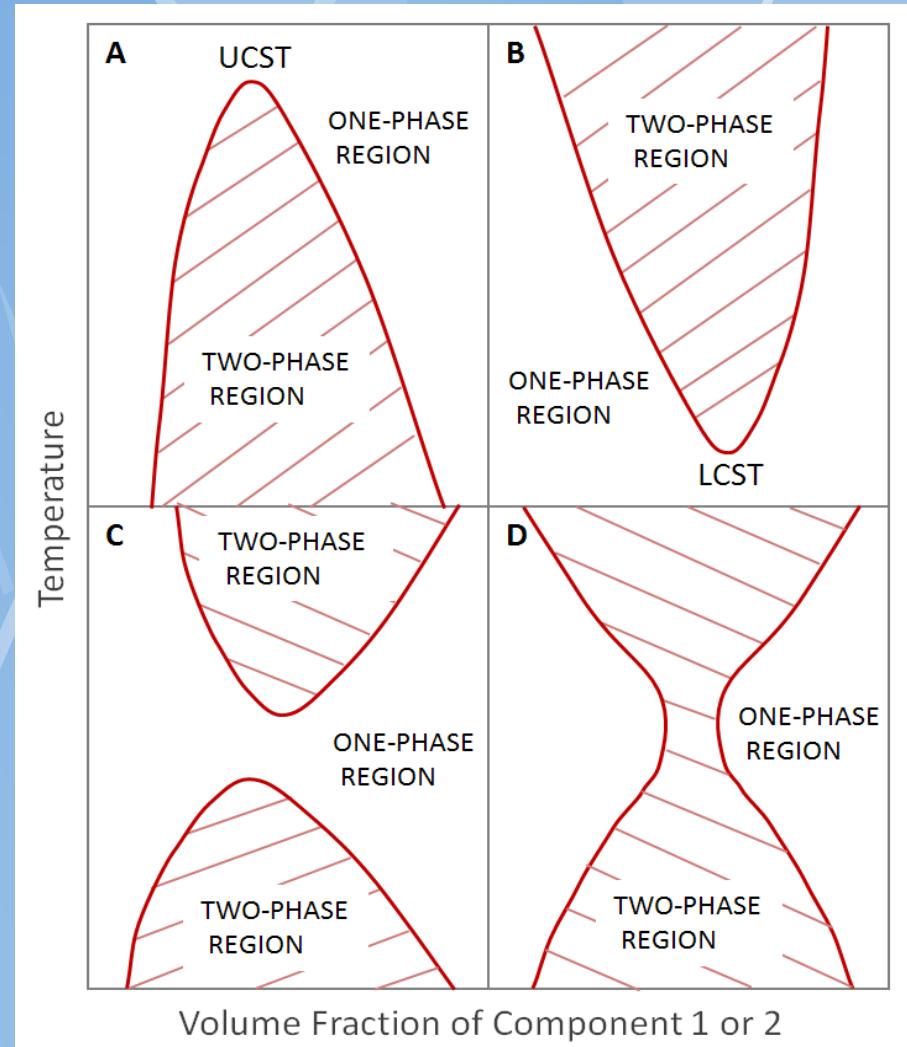


# FD s horní a dolním kritickým bodem



# Typy FD směsí polymerů (souhrn)

The classical Flory-Huggins theory of mixing predicts only one region of immiscibility with an upper critical solution temperature. However, for some polymer blends, there are two regions of immiscibility; one is characterized by an upper critical solution temperature (UCST) and the other by a lower critical solution temperature (LCST). A third polymer blend system shows one continuous region of immiscibility extending from low to high temperatures with miscibility at (very) low and high polymer volume fractions.



# Experimentálně měřitelná termodynamická data

A, Měřitelné termodynamické data:

- měrná tepla ( $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  - mimo  $T_{fáz. pů.}$ )
- laténtní tepla fázových přeměn
- reakční a směšovací tepla
- koeficienty délkové a objemové roztážnosti
- rovnovážné konstanty chemických reakcí, EMN článků.
- tevze páry, ...

B, Fázová data

- rozpustnosti
- chemické složení fází v rovnováze (
- podíly fází
- aktivity složek (parciální tlaky složek)

# Základní názvosloví fázových diagramů

Fázový diagram: geometrické znázornění fázových dat (fázových oblastí, hranic, ...) soustavy v závislosti na nejších proměnných ( $p, T$ ) a složení soustavy.

Fázový diagram znázorňujeme obvykle jako 2D řezy (konk:  $p, T, x_i, \frac{x_i}{x_j}, \dots$ )

Označování: př.: A-B-C-D ( $x_1 = \dots, T = \dots, \frac{x_B}{x_C} = \dots$ )

Fázová oblast: geometrické místo bodů (oblast) fázového diagramu, v níž se nemění počet fází

Označování: př.: (s+l), (a+B+M\_3C), (l+l'), ...

Hranice fázové oblasti: geom. místo bodů (hranice), která odděluje různé fázové oblasti.

Označování: př.:  $\delta/(s+l)$ ,  $\alpha/(\alpha+\varphi)$ ,  $\ell'/(l+l')$ ,  $(\alpha+l)/(a+\varphi+l)$ , ...

Tie-angle: Geometrický útvar, který vznikne nejkratším spojením bodů o souřadnicích daných chem. složením,  $p$  a  $T$  koexistujících fází. Tie-line (konoda), Tie-triangle, Tie-square, ...

Označování: viz fázové oblasti

Hranice rozpustnosti: geom. místo bodů (hranice), které spojuje body ve fázovém diagramu, jejichž jedna souřadnice udává maximální hodnotu koncentrace zvolené složky aniž by došlo ke vzniku nové koexistující fáze. = vytváraná hranice fáz. obl.

Plocha liquida: geom. místo bodů, které udavají minimální teplotu jednofázové kapalné fáze.

Plocha solidu: geom. místo bodů, které ujednávají složení pevné fáze v koexistenci s kapalnou fází.

# Diskuse

Anomálie vody : <http://www.lsbu.ac.uk/water/explan4.html>

The heat of fusion of water with temperature exhibits a maximum at -17°C

Water has over twice the specific heat capacity of ice or steam

The specific heat capacity (CP and CV) is unusually high

The specific heat capacity CP has a minimum at 36°

The specific heat capacity (CP) has a maximum at about -45°C

The specific heat capacity (CP) has a minimum with respect to pressure

The heat capacity (CV) has a maximum

High heat of vaporization

High heat of sublimation

High entropy of vaporization

The thermal conductivity of water is high and rises to a maximum at about 130°C

# Chemický potenciál

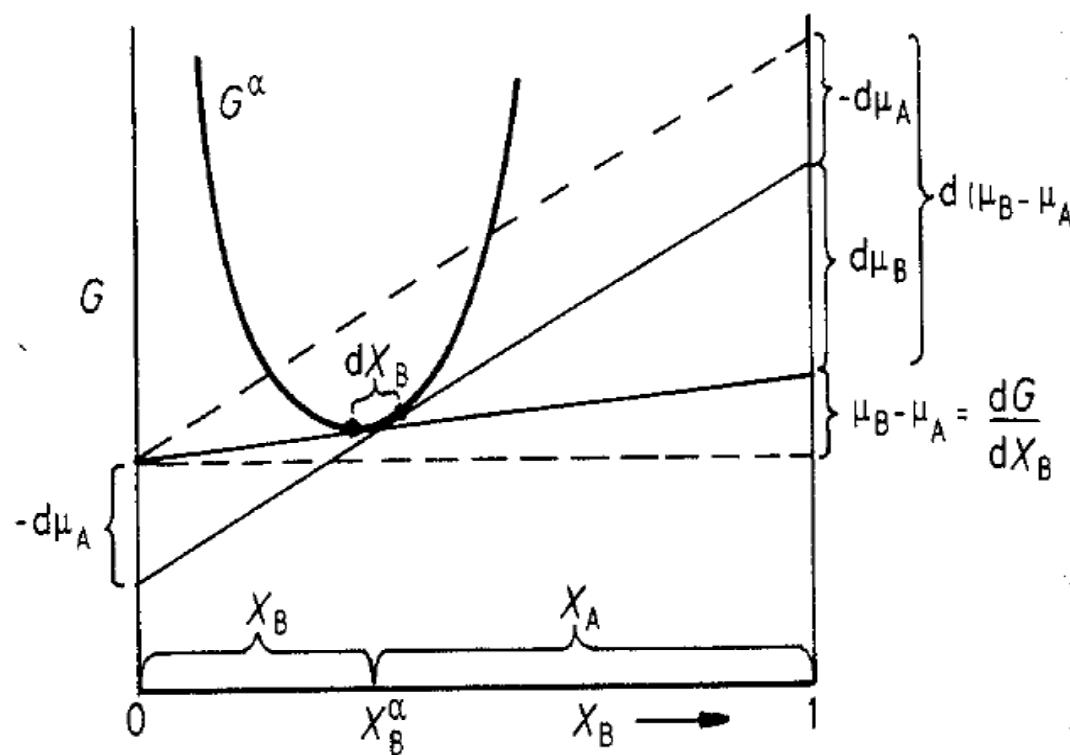
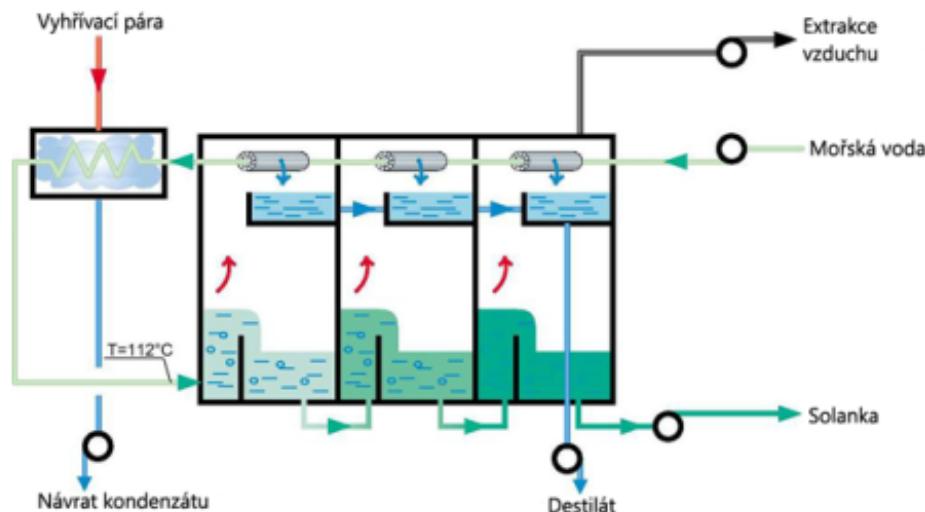


Fig. 1.46 Evaluation of the change in chemical potential due to a change in composition. (After M. Hillert, in *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, H.I. Aaronson (Ed.), ©The American Society for Metals and The Metallurgical Society of AIME, New York, 1969.)

# Odsolování vody

## Vícestupňová destilace

Pokud chceme **snižit energetickou náročnost destilace**, je třeba využít odpadní teplo. Teplo, které se uvolní při kondenzaci vodní páry, je pochopitelně možné využít pro další destilaci, základní problém je ale v tom, že slaná voda se vaří při trochu vyšší teplotě, než je teplota kondenzace čisté vody (čím vyšší obsah soli, tím vyšší je bod varu). Bod varu vody je však silně závislý na tlaku. Nabízí se proto jednoduché řešení – **použít řadu za sebou zařazených destilačních komor** a snižovat v nich tlak tak, aby kondenzující voda z předchozího stupně dokázala přivést k varu vodu v následujícím stupni.



## Vícestupňová destilace

Některá opravdu **velká destilační zařízení** na tomto principu pracují třeba v Saudské Arábii.

<https://www.nazeleno.cz/technologie-1/odsolovani-vody-destilace-vymrazovani-komprese-a-dalsi.aspx>

