

Clapeyronova rovnice

1/26
AB11

Předpoklady:

- dvě fáze čisté látky v rovnováze např. (s)-(l), (l)-(g), (s)-(g), (s₁)-(s₂)
- vratný fázový přechod 1. druhu*

V rovnováze:

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad \text{čili} \quad \Delta_{fáz}G_m \equiv G_m^{(2)} - G_m^{(1)} = 0$$

Pro změny podél křivky fázové rovnováhy:

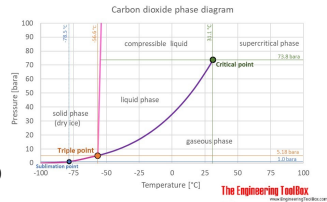
$$dG = -SdT + Vdp$$

$$d\Delta_{fáz}G_m = -\Delta_{fáz}S_m dT + \Delta_{fáz}V_m dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{fáz. rovn.} = \frac{\Delta_{fáz}S_m}{\Delta_{fáz}V_m}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{fáz. rovn.} = \frac{\Delta_{fáz}H_m}{T\Delta_{fáz}V_m}$$

*Pro tzv. spojitě fázové přechody ($\Delta_{fáz}H_m = \Delta_{fáz}V_m = 0$) Clapeyronova rovnice neplatí!



Clapeyronova rovnice pro kondenzované fáze

2/26
AB11

Pro (s)-(l) [fáz=tání], (s₁)-(s₂) [fáz=modifikace]

Aproximace 1: $\Delta_{fáz}H_m/\Delta_{fáz}V_m$ nezávisí na teplotě a tlaku

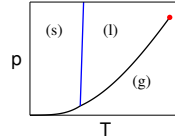
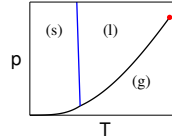
$$dp = \frac{\Delta_{fáz}H_m}{\Delta_{fáz}V_m} \frac{dT}{T} \Rightarrow p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{fáz}H_m}{\Delta_{fáz}V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Aproximace 2: Malé $\Delta T = T_2 - T_1$ a $\Delta p = p_2 - p_1$

$$\Delta p \approx \frac{\Delta_{fáz}H_m}{T_{fáz}\Delta_{fáz}V_m} \Delta T$$

Tání:

H₂O, Si, Ge, Bi, Ce, Ga, Pu: $V_m^{(s)} > V_m^{(l)}$ obvykle: $V_m^{(s)} < V_m^{(l)}$



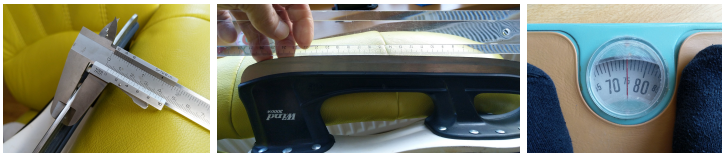
vždy $\Delta_{tání}H_m > 0$

Clapeyronova rovnice pro kondenzované fáze – příklad

3/26
AB11

Při jaké teplotě taje led pod bruslí?

Data: $\Delta_{tání}H_m^{(led)} = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\rho(led) = 0.917 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(voda) = 1 \text{ g cm}^{-3}$.



$$d = 2.9 \text{ mm}$$

$$l = 5 \text{ cm}$$

$$m = 75 \text{ kg}$$

$$\Delta p = \frac{mg}{ld} = \frac{75 \times 9.8}{0.05 \times 0.0029} \text{ Pa} = 5.1 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$\Delta_{tání}V_m = \frac{M}{\rho_{voda}} - \frac{M}{\rho_{led}} = \frac{0.018 \text{ kg mol}^{-1}}{1000 \text{ kg m}^{-3}} - \frac{0.018 \text{ kg mol}^{-1}}{917 \text{ kg m}^{-3}} = -1.63 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta T = \Delta p \frac{T_{tání} \Delta_{tání}V_m}{\Delta_{tání}H_m} = 5.1 \times 10^6 \text{ Pa} \times \frac{273 \text{ K} \times (-1.63 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{6010 \text{ J mol}^{-1}} = -0.38 \text{ K}$$

Bruslení

+ 4/26
AB11

- Vliv snížení bodu tání je malý

- Tání vlivem tření má snad nějaký vliv

- Za velmi nízkých teplot se špatně bruslí i lyžuje

- 17–23 °F = "hard hockey ice,"
- 24–29 °F = good "soft figure skating ice"



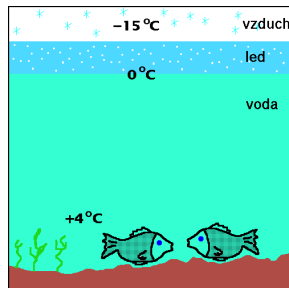
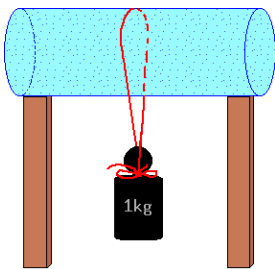
credit: Jessica Durando USA TODAY, Published 6:51 p.m. UTC Mar 3, 2018

- Premelting:** vrstvička (quasi-liquid layer) „skoro vody“ na povrchu ledu těsně pod bodem tání umožňuje bruslení

Pár zajímavostí o vodě a ledu

5/26
AB11

- Maximum hustoty vody při 4 °C \Rightarrow rybníky zamrzají od hladiny
- Tlak až 25 MPa po zmrazení vody v uzavřené nádobě (ledová bomba) <https://www.youtube.com/watch?v=erLzB80iPkq>
- „regelace“ ledu



Regelace ledu

+ 6/26
AB11

$$t = \frac{(adQ_{tání})^2 \rho_{led}}{\lambda mg T_{tání} \left(\frac{1}{\rho_{led}} - \frac{1}{\rho_{voda}} \right)}$$

$t = \text{čas}$

$\lambda = \text{tepelná vodivost drátu}$

$m = \text{hmotnost závaží}$

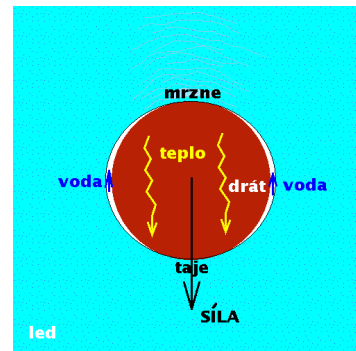
$Q_{tání} = \text{specifická entalpie tání}$
(teplo tání na jednotku hmotnosti)

$a = \text{průměr ledu}$

$d = \text{průměr drátu}$

$\rho = \text{hustota}$

$g = \text{tíhové zrychlení}$



Clausiova–Clapeyronova rovnice

7/26
AB11

Pro rovnováhu kapalina–pára čisté látky (fáz=vypařování)

obdobně pro sublimaci, kde jsou předpoklady ještě lépe splněny

Aproximace:

- $V_m^{(l)} \ll V_m^{(g)}$ (ne velké tlaky – daleko od kritického bodu)
- plyn je ideální (daleko od kritického bodu)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{fáz. rovn.} = \frac{\Delta_{vyp}H_m}{T\Delta_{vyp}V_m} \approx \frac{\Delta_{vyp}H_m}{T(RT/p - 0)}$$

Označíme $p^s = \text{tlak nasycených par}$, též tlak sytých par nebo tenze par

$$\frac{1}{p^s} \frac{dp^s}{dT} = \frac{\Delta_{vyp}H_m}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{vyp}H_m}{RT^2} \quad \text{fáz} = \text{vyp} / \text{subl}$$

Výparná (a sublimační) entalpie se měří hůř než tlak nasycených par, $p^s(T)$, pak:

$$\Delta_{vyp}H_m = RT^2 \frac{d \ln p^s}{dT}$$

Integrovaný tvar Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

8/26
AB11

Další předpoklad: $\Delta_{vyp}H_m$ nezávisí na teplotě

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{vyp}H_m}{RT^2}$$

$$d \ln p^s = \frac{\Delta_{vyp}H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

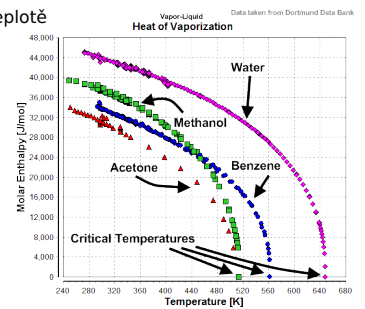
$$\int_{p^s(T_1)}^{p^s(T_2)} d \ln p^s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{vyp}H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\left[\ln p^s \right]_{p^s(T_1)}^{p^s(T_2)} = \left[-\frac{\Delta_{vyp}H_m}{RT} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \frac{p^s(T_2)}{p^s(T_1)} = -\frac{\Delta_{vyp}H_m}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{neboli} \quad \ln p^s = A - \frac{\Delta_{vyp}H_m}{RT} = A - \frac{B}{T}$$

Interpretace pomocí Boltzmannovy pravděpodobnosti:

$$p^s(T) = \text{const exp}^{-\Delta_{vyp}H_m/RT} \propto \text{pravděpodobnost nalezení molekuly}$$

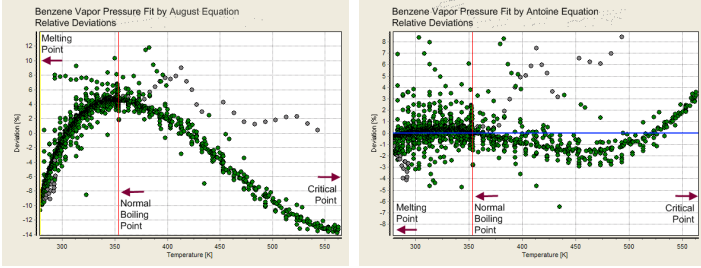


credit: Wilfried Cordes

Antoineova rovnice

9/26
AB11

Motivace (za konstantní výparné entalpie, Augustova rovnice): $\ln p^s = A - \frac{B}{T}$
 Empirické vylepšení (Antoineova rovnice): $\ln p^s = A - \frac{B}{T + C}$
 Konstanty bývají nastaveny na běžné tlaky, např. $p^s \in (10 \text{ kPa}, 150 \text{ kPa})$.



credit: Wilfried Corde

Case study: kdy jde od úst vodní pára?

[plot/vodatenze.sh]

11/26
AB11

Mícháme: n_1 směsi vzduch + vodní pára (x_1) o teplotě T_1 +
 n_2 směsi vzduch + vodní pára (x_2) o teplotě T_2

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{h_i p_i^s}{p}, \text{ kde } h_i = \text{relativní vlhkost}$$

Za běžných teplot: $C_{pm}(N_2) = \frac{7}{2}R$, $C_{pm}(H_2O) = 4R$, vodní páry je málo
 ⇒ **aproximace**: tepelná kapacita vlhkého vzduchu nezávisí na složení ani teplotě

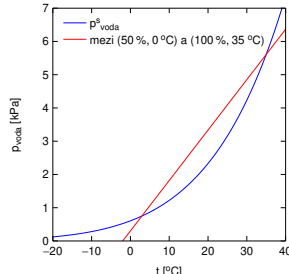
Teplota směsi je (z kalorimetrické rovnice):

$$T = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}$$

Po smíchání je molární zlomek/parciální tlak vodní páry roven:

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}$$

$$p_{\text{voda}} = \frac{n_1 p_1 + n_2 p_2}{n_1 + n_2} = \frac{p_1(T_2 - T) + p_2(T - T_1)}{T_2 - T_1}$$



Stanovení p^s

13/26
AB11

Experiment

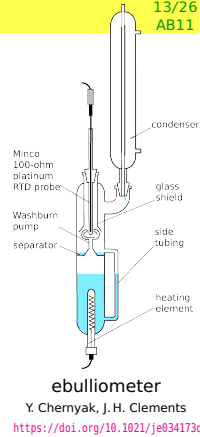
- ebuliometrická metoda: $p = \text{const}$, měří se T (běžné tlaky)
- statická metoda - $V, T = \text{const}$, měří se p (vyšší tlaky)
- saturační metoda - v nosném plynu (nižší tlaky)
- Knudsenova metoda - efuze do vakua (velmi malé tlaky)

z Gibbsovy energie

Velmi malé tlaky, rozkládající se látky aj.

$$p^s = p^{st} \exp \frac{G_m^* - G_m^o}{RT} \equiv p^{st} \exp \frac{\mu^* - \mu^o}{RT}$$

- kapalina: $G^* = H^* - TS^*$
 H^* z kalorimetrie
 S^* z III. věty (integrací C_p/T od nízkých teplot)
- plyn (je ideální - stačí jedna molekula): $G^* = H^* - TS^*$
a výpočtem (spektroskopie, kvantová teorie, statistická termodynamika)



ebullimeter
 Y. Chernyak, J. H. Clements
<https://doi.org/10.1021/je034173q>

Příklad.

[start /home/jiri/pdf/water/data/iapws1995-vle.pdf] 10/26
AB11

Vypočítejte tlak nasycených par vody při 25 °C.

- z Clausiuvy–Clapeyronovy rovnice ($\Delta_{\text{vyp}} H_m^o(25 \text{ °C}) = 40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$)
- z Antoineovy rovnice [$\log_{10}, \text{kPa}, \text{°C}$]: $A = 7.19621, B = 1730.63, C = 233.426$

a) známe $p^s(100 \text{ °C}) = 101325 \text{ Pa}$

$$\begin{aligned} p^s(25 \text{ °C}) &= p^s(100 \text{ °C}) \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vyp}} H_m^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \\ &= 101325 \text{ Pa} \times \exp \left[-\frac{40650 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{1}{373.15 \text{ K}} \right) \right] \\ &= \underline{3.75 \text{ kPa}} \end{aligned}$$

b)

$$p^s(25 \text{ °C}) = 10^{7.19621 - 1730.63 / (233.426 + 25)} = \underline{3.158 \text{ kPa}}$$

Experiment: 3.1699 kPa (IAPWS 1995)

†101.42 kPa (IAPWS 1995)

Vztah mezi μ^* a μ^o

12/26
AB11

V rovnováze kapalina–pára jsou chemické potenciály stejné:

$$\mu^{(l)}(T, p^s) = \mu^{(g)}(T, p^s) \quad (\text{rovnováha})$$

Aproximace: plyn je ideální:

$$\mu^{(g)}(T, p^s) = \mu^o(T, p^{st}) + \int_{p^{st}}^{p^s} V_m dp \stackrel{\text{id. pl.}}{=} \mu^o + RT \ln \frac{p^s}{p^{st}}$$

Aproximace: Chemický potenciál kondenzované fáze se s tlakem mění málo:

$$\mu^{(l)}(T, p^s) \approx \mu^{(l)}(T, p^{st}) = \mu^* \Rightarrow \mu^* - \mu^o \equiv G_m^* - G_m^o = RT \ln \frac{p^s}{p^{st}}$$

To je proto, že $V_m^{(l)} \ll V_m^{(g)}$. **Příklad** pro vodu 25 °C:

$$RT \ln \frac{p^s}{p^{st}} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times \ln \frac{3.1699 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = \underline{-8556 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$\mu^*(p^s) - \mu^*(p^{st}) = \int_{p^{st}}^{p^s} V_m dp \approx 18 \text{ cm}^3 \times (3.1699 \text{ kPa} - 100 \text{ kPa}) = \underline{-1.75 \text{ J mol}^{-1}}$$

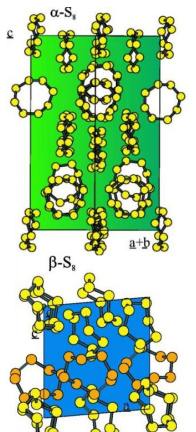
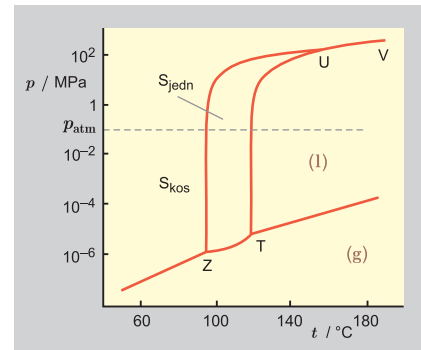
$$\frac{\mu^*(p^s) - \mu^*(p^{st})}{C_{pm}} = \underline{-0.023 \text{ K}}$$

Alotropie

14/26
AB11

Mnoho krystalových struktur prvku.

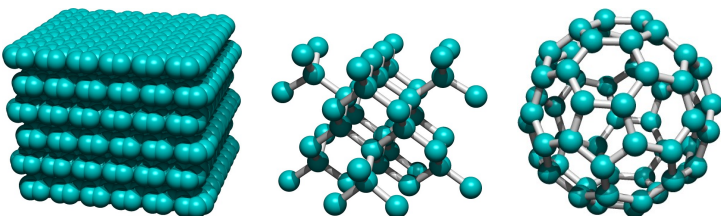
Příklad: síra α -S₈(orthorh.), β -S₈(monocl.), γ -S₈
 Další struktury (S₇ atd.)



Alotropie: C

[show/showc.sh] 15/26
AB11

modifikace C	$\Delta_{sl} G_m^o / \text{kJ mol}^{-1}$ (25 °C, na 1 atom C)
grafit	0
diamant	2.8
fulleren C ₆₀	38.8
fulleren C ₇₀	
nanotrubičky	
saze	

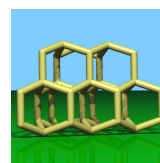
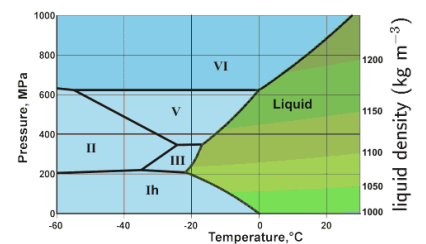


Polymorfie ledu

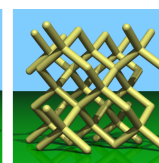
[show/krystaly.sh] 16/26
AB11

U sloučenin mluvíme o polymorfii (polymorfismu)

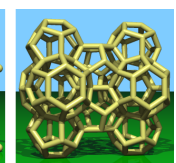
credit: <http://www1.lsbu.ac.uk/water>



obyčejný led Ih



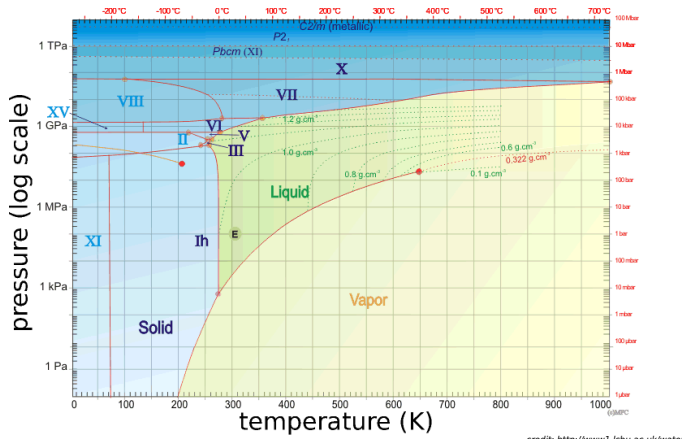
led Ic



klatrát typu I

Polymorfie ledu

17/26
AB11



credit: <http://www1.lsbu.ac.uk/water>

Rovnováha kapalina-pára u binárních systémů

18/26
AB11

2 složky, 1 kapalná fáze + 1 plynná fáze

Označení:

- molární zlomky v kapalně fázi: x_i
- molární zlomky v plynné fázi: y_i

Počet stupňů volnosti:

$$v = k - f + 2 = 2$$

⇒ stav směsi lze zadat 2 veličinami z $\{T, p, x_1, y_1\}$

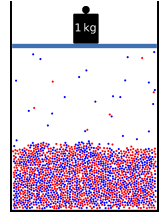
NB: $x_2 = 1 - x_1, y_2 = 1 - y_1$

- bod varu – „v kapalině se objevují bubliny“
- rosný bod – „v páře se objevují kapky“



Domácí destilátor (palírna) 20L s elektrickým ohřevem

Obsah balení: destilační kolona s elektrickým ohřevem, čerpadlo, silikonová hadice k čerpadlu, odměrný válec 100ml, síto.



Rovnováha kapalina-pára u ideální směsi

19/26
AB11

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)}$$

Aproximace: pára je směs ideálních plynů, pro složku i platí:

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{y_i p}{p^{\text{st}}}$$

$$\mu_i^{\circ} - \mu_i^{\circ} = RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$$

Aproximace: kapalina je ideální směs, pro složku i platí:

$$\begin{aligned} \mu_i^{(l)} &= \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i^{\text{st}}}{p^{\text{st}}} + RT \ln x_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{x_i p_i^{\text{st}}}{p^{\text{st}}} \end{aligned}$$

⇒ Raoultův zákon:

$$p_i = y_i p = x_i p_i^{\text{st}}$$

A ještě potřebujeme Daltonův zákon:

$$p = \sum_{i=1}^k p_i$$

Rovnováha kapalina-pára u ideální binární směsi

20/26
AB11

Známe funkce $p_1^{\text{st}}(T)$ a $p_2^{\text{st}}(T)$ (např. Antoineova rovnice)

- stav směsi lze zadat 2 veličinami z $\{T, p, x_1, y_1\}$
- stav směsi lze zadat 2 veličinami z $\{T, p, x_1, x_2, y_1, y_2\}$; ne zároveň (x_1, x_2) , a (y_1, y_2)

- zbylé 2 veličiny spočteme z

$$p_1 = p y_1 = x_1 p_1^{\text{st}}$$

$$p_1 = p y_1 = x_1 p_1^{\text{st}}, \quad x_1 + x_2 = 1$$

$$p_2 = p(1 - y_1) = (1 - x_1) p_2^{\text{st}}$$

$$p_2 = p y_2 = x_2 p_2^{\text{st}}, \quad y_1 + y_2 = 1$$

Známe T (tj. $p_1^{\text{st}}, p_2^{\text{st}}$), x_1 , chceme p, y_1 :

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^{\text{st}} + (1 - x_1) p_2^{\text{st}}$$

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^{\text{st}} + x_2 p_2^{\text{st}}$$

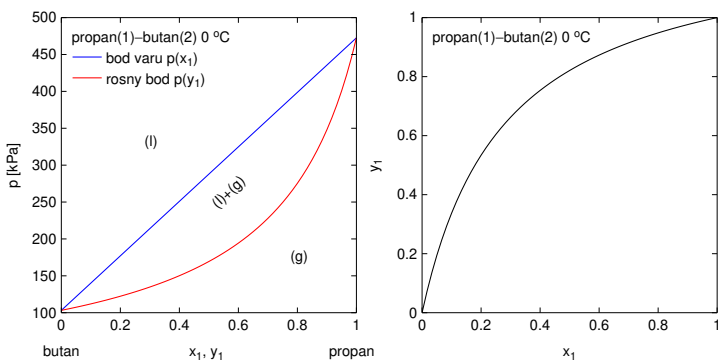
Známe T (tj. $p_1^{\text{st}}, p_2^{\text{st}}$), y_1 , chceme p, x_1 :

$$\frac{1}{p} = \frac{y_1}{p_1^{\text{st}}} + \frac{1 - y_1}{p_2^{\text{st}}}$$

$$\frac{1}{p} = \frac{x_1 + x_2}{p} = \frac{y_1}{p_1^{\text{st}}} + \frac{y_2}{p_2^{\text{st}}}$$

Diagramy tlak-složení a $y-x$ při $[t]$

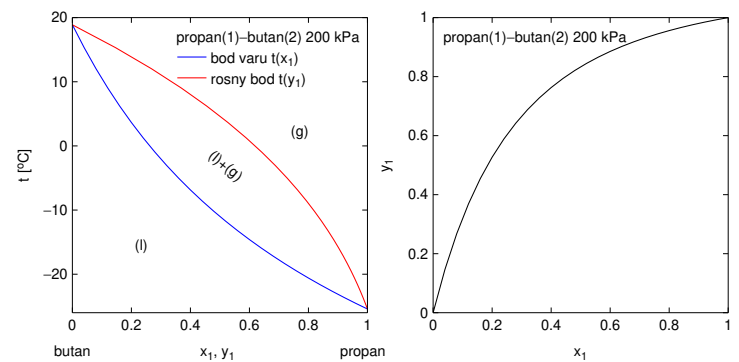
[plot/propanbutan.sh] 21/26
AB11



- Ideální směs, tlaky nasycených par jsou dány Antoineovou rovnicí
- Výpočet byl proveden pomocí **MACSIMUS/plot**

Diagramy teplota-složení a $y-x$ při $[p]$

[nsk/ptx3d.sh] 22/26
AB11



- Ideální směs, tlaky nasycených par jsou dány Antoineovou rovnicí
- Výpočet byl proveden pomocí **Maple**

Raoultův zákon – příklad 1

23/26
AB11

Příklad 1. Odhadněte tlak v bombě s kapalným propanem(1)-butanem(2) (50 mol.% propanu) při teplotě 25 °C. Jaké je složení unikajícího plynu?

Konstanty Antoineovy rovnice $[\log_{10}, \text{kPa}, ^\circ\text{C}]$ jsou:

Propan: $A=5.92888, B=803.81, C=246.99 \Rightarrow p_1^{\text{st}} = 941 \text{ kPa}$

Butan: $A=5.93386, B=935.86, C=238.73 \Rightarrow p_2^{\text{st}} = 243 \text{ kPa}$

Známe T, x_1 , hledáme p a y_1

$$p_1^{\text{st}} = 10^{5.92888 - 803.81/(246.99+25)} = 941.0 \text{ [kPa]}$$

$$p_2^{\text{st}} = 10^{5.93386 - 935.86/(238.73+25)} = 242.8 \text{ [kPa]}$$

$$p = 0.5 \times 941 + 0.5 \times 242.8 = 591.9 \text{ [kPa]}$$

$$p = 592 \text{ kPa}$$

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{0.5 \times 941}{591.9} = 0.795$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 0.205$$

Raoultův zákon – příklad 2

24/26
AB11

Příklad 2. Probudili jsme se zimou v špatně izolované chatce v horách a podívali se na teploměr: -3°C . Honem uvařit čaj! Ale co to? Trochu to zasyčelo a propan-butan z tlakové láhve přestal proudit. Zatřepali jsme lahvi a zjistili, že uvnitř je ještě dost kapaliny. Tak nám nezbylo, než se zahřát přemýšlením. Barometr ukazoval 1006 hPa. Jaké je složení zbylého kapalného propanu-butanu a jaké páry?

Za teploty -3°C jsou tlaky sytých par čistých látek $p_1^{\text{st}} = 431 \text{ kPa}, p_2^{\text{st}} = 92 \text{ kPa}$

Známe T, p , hledáme x_1 a y_1

Základní rovnice:

$$p y_1 = x_1 p_1^{\text{st}}$$

$$p(1 - y_1) = (1 - x_1) p_2^{\text{st}}$$

Řešíme (rovnice sečteme):

$$p = x_1 p_1^{\text{st}} + (1 - x_1) p_2^{\text{st}}, \quad p - p_2^{\text{st}} = x_1 (p_1^{\text{st}} - p_2^{\text{st}})$$

$$x_1 = \frac{p - p_2^{\text{st}}}{p_1^{\text{st}} - p_2^{\text{st}}} = \frac{1006 - 92}{431 - 92} = 0.02537, \quad y_1 = \frac{x_1 p_1^{\text{st}}}{p} = \frac{0.0254 \times 431}{1006} = 0.1087$$

$$\underline{x_1 = 0.025, y_1 = 0.109}$$

Raoultův zákon – příklad 3

[ev/xclipraoutt.sh] 25/26
AB11

Při jaké teplotě se bude vařit směs 20 mol.% propanu a 80% butanu za tlaku 100 kPa? Pro tlaky sytých par propanu a butanu použijte Antoineovu rovnici

Známe x_1, p , hledáme T (a y_1)

$$p_1^s = 10^{5.92888-803.81/(246.99+t)} \text{ [}^\circ\text{C,kPa]}$$

$$p_2^s = 10^{5.93386-935.86/(238.73+t)} \text{ [}^\circ\text{C,kPa]}$$

Rovnice (v kPa):

$$x_1 p_1^s + x_2 p_2^s = p$$

$$0.2 \times 10^{5.92888-803.81/(t+246.99)} + 0.8 \times 10^{5.93386-935.86/(t+238.73)} = 100$$

$$0.2 \cdot 10^{(5.92888-803.81/(t+246.99))} + 0.8 \cdot 10^{(5.93386-935.86/(t+238.73))} = 100$$

Numerické řešení (např. **WolframAlpha**: solve equation Newton-Raphson)

$$t = -15.8467 \text{ }^\circ\text{C} \doteq \underline{-16 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Raoultův zákon – přehled

26/26
AB11

Závislosti $p_1^s(T), p_2^s(T)$ jsou dány vhodnou rovnicí (např. Antoineova)

červené = neznámé T nutno vypočítat z rovnice vhodnou numerickou metodou

zadáno	počítá se	rovnice
T, x_1	p	$p = x_1 p_1^s(T) + x_2 p_2^s(T)$
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s(T)/p$
T, y_1	p	$p = 1/(y_1/p_1^s(T) + y_2/p_2^s(T))$
	x_1	$x_1 = p y_1/p_1^s(T)$
T, p	x_1	$x_1 = (p - p_2^s(T))/(p_1^s(T) - p_2^s(T))$
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s(T)/p$
p, x_1	T	$p = x_1 p_1^s(T) + x_2 p_2^s(T)$
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s(T)/p$
p, y_1	T	$p = 1/(y_1/p_1^s(T) + y_2/p_2^s(T))$
	x_1	$x_1 = p y_1/p_1^s(T)$
x_1, y_1	T	$y_1/y_2 = p_1^s(T)x_1/(p_2^s(T)x_2)$
	p	$p = x_1 p_1^s(T) + x_2 p_2^s(T)$