

Capítulo

21

**Las Matemáticas
de la
Termodinámica,
Cinética y
Electroquímica**

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

En todos los problemas relativos a jacobianos, mientras no se diga nada explícitamente, se suponen que las variables independientes son P, V, T y S . Recuerde la equivalencia $J(P, V) = J(T, S)$ así como si u y v son variables independientes $J(u, v) = -J(v, u) = 1$ y $J(x, x) = 0$; $J(k, x) = k$ ($k \equiv$ constante); $J(x, y) - (J(y, -x) = J(-y, x) - J(y, x)$

21.68 Solución: $TJ(P, S) - PJ(P, V)$

21.69 Solución: $TJ(P, S)$

21.70 Solución: $-SJ(P, T) - P(P, V)$

21.71 Solución: $-SJ(P, T)$

21.72 Solución: $TJ(P, S)$

21.73 Solución: $PJ(P, V)$

21.74 Solución: $TJ(V, S)$

21.75 Solución: $TJ(V, S) - VJ(P, V)$

21.76 Solución: $-SJ(V, T)$

21.77 Solución: $-SJ(V, T) - VJ(P, V)$

21.78 Solución: $TJ(V, S)$

21.79 Solución: 0

21.80 Solución: $TJ(P, V) + PJ(V, T)$

21.81 Solución: $TJ(P, V) - VJ(P, T)$

21.82 Solución: $PJ(V, T)$

21.83 Solución: $PJ(V, T)$

21.84 Solución: $-VJ(P, T)$

21.85 Solución: $TJ(P, V)$

21.86 Solución: $-PJ(V, T)$

21.87 Solución: $PJ(V, S)$

21.88 Solución: $-VJ(P, S)$

21.89 Solución: $SJ(P, V) + PJ(V, S)$

21.90 Solución: $SJ(P, V) - VJ(P, S)$

21.91 Solución: 0

21.92 Solución: $-PJ(V, S)$

21.93 Solución: $-P(TJ(V, S) - VJ(P, V))$

21.94 Solución: $PJS(V, T)$

21.95 Solución: $P(SJ(V, T) + VJ(P, V))$

21.96 Solución: $-PTJ(V, S)$

Problemas de Química Física I

21.97 Solución: $-PTJ(V, S)$

21.98 Solución: $T(SJ(P, V) + PJ(V, S)) - V(SJ(P, T) + PJ(P, V))$

21.99 Solución: $T(SJ(P, V) - VJ(P, S) - VSJ(P, T))$

21.100 Solución: $TVJ(P, S)$

21.101 Solución: $P(VJ(P, V) - TJ(V, S))$

21.102 Solución: $SVJ(P, T) + (P(SJ(V, T) + VJ8P, V))$

21.103 Solución: $-T(SJ(P, V) - PJ(V, S))$

21.104 Solución: $PSJ(V, T)$

21.105 Solución: $T(VJ(P, S) - SJ(P, V))$

21.106 Solución: $P(SJ(V, T) + VJ(P, V))$

21.107 Solución: $-PTJ(V, S)$

21.108 Solución: Como $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ tenemos $\frac{d}{dx}(\sinh x) = \frac{e^x - (-e^{-x})}{2} = \frac{e^x + e^{-x}}{2} = \cosh x$

21.109 Solución: $\frac{d}{dx}(\cosh x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{e^x + e^{-x}}{2} \right) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} = \sinh x.$

21.110 Solución: $\frac{d}{dx} \tanh x = \frac{d}{dx} \left(\frac{\sinh x}{\cosh x} \right) = \frac{\cosh x \cdot \cosh x - \sinh x \cdot \sinh x}{\cosh^2 x} = \frac{\cosh^2 x - \sinh^2 x}{\cosh^2 x} = \frac{1}{\cosh^2 x} = \operatorname{sech}^2 x.$

21.111 Solución: $\frac{d}{dx}(\operatorname{csch} x) = -\operatorname{csch} x \coth x.$

21.112 Solución: $\frac{d}{dx}(\operatorname{sech} x) = -\operatorname{sech} x \tanh x.$

21.113 Solución: $\frac{d}{dx}(\coth x) = -\operatorname{csch}^2 x.$

21.114 Solución: $\sinh 2x = \frac{e^{2x} - e^{-2x}}{2} = 2 \cdot \frac{(e^x - e^{-x})(e^x + e^{-x})}{2 \cdot 2} = 2 \cdot \frac{e^x - e^{-x}}{2} \frac{e^x + e^{-x}}{2} = 2 \cdot \sinh x \cosh x.$

21.115 Solución: $\frac{2}{\sinh(2x)} = \frac{2}{2\sinh x \cosh x} = \frac{1}{\sinh x \cosh x} = \frac{\cosh^2 x - \sinh^2 x}{\sinh x \cosh x} = \frac{\cosh x}{\sinh x} - \frac{\sinh x}{\cosh x}.$

21.116 Solución: Si $y = \sinh^{-1} x$, entonces $x = \sinh y$, es decir, $x = \frac{e^y - e^{-y}}{2}$, por tanto $e^y - 2x - e^{-y} = 0$ y multiplicando por e^y , $e^{2y} - 2xe^y - 1 = 0$, ecuación de segundo grado, cuyas soluciones son $e^y = \frac{2x \pm \sqrt{4x^2 + 4}}{2} = \frac{2x \pm 2\sqrt{x^2 + 1}}{2} = x \pm \sqrt{x^2 + 1}$. Con lo que tomando logaritmos neperianos en ambos miembros, teniendo en cuenta que la raíz negativa implicaría una solución compleja, tenemos, $y = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$.

21.117 Solución: Si $y = \cosh^{-1} x$, entonces $x = \cosh y$, es decir, $x = \frac{e^y + e^{-y}}{2}$, por tanto $e^y - 2x + e^{-y} = 0$ y multiplicando por e^y , $e^{2y} - 2xe^y + 1 = 0$, ecuación de segundo grado, cuyas soluciones son $e^y = \frac{2x \pm \sqrt{4x^2 - 4}}{2} = \frac{2x \pm 2\sqrt{x^2 - 1}}{2} = x \pm \sqrt{x^2 - 1}$. Con lo que tomando logaritmos neperianos, tenemos, $y = \ln(x \pm \sqrt{x^2 - 1})$, válida siempre y cuando $x \geq 1$.

21.118 Solución: En la Figura 21.7 incluimos una ilustración gráfica de la transformación de Legendre, donde podemos ver que las ordenadas de los puntos se han transformado mediante la expresión $g(x_i) = f(x_i) - x_i f'(x_i)$, por lo que ocupan otra posición diferente en el eje de ordenadas.

21.119 Solución: Como la ecuación de una circunferencia centrada en el origen y de radio unidad viene dada por $x^2 + y^2 = r^2$, $y = \pm\sqrt{1 - x^2}$. De forma que la transformada de Legendre es $g(x_i) = \sqrt{1 - x_i^2} - x_i \left(\frac{-x_i}{\sqrt{1 - x_i^2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{1 - x_i^2}} = \frac{1}{f(x_i)} = \frac{1}{y}$. En la Figura 21.8 se incluye la gráfica de la función y de la transformada de Legendre, superponiendo las dos escalas diferentes del eje de ordenadas de ambas funciones.

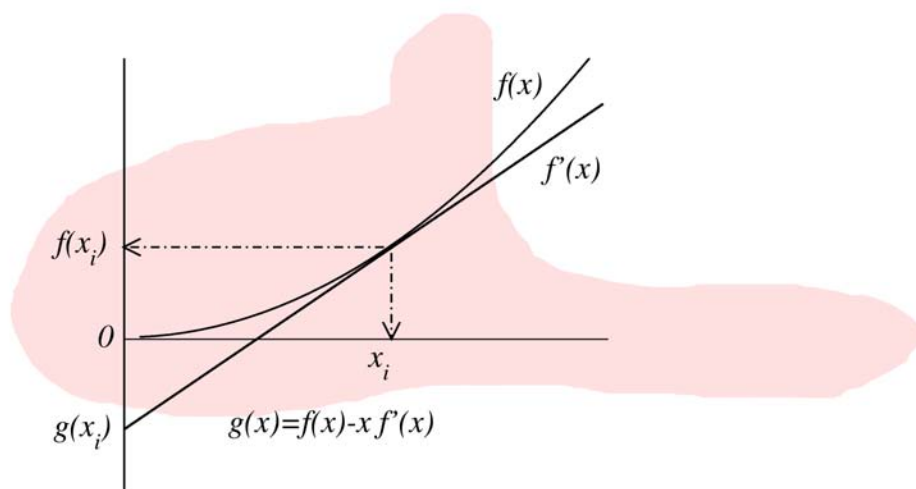


Figura 21.7 Transformación de Legendre.

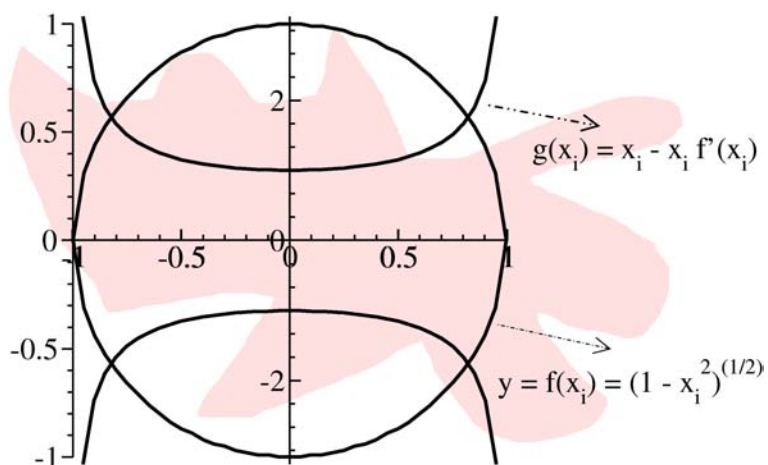


Figura 21.8 Transformación de Legendre de una circunferencia.