

INTEGRACIÓN MÚLTIPLE, DE LÍNEA Y DE SUPERFICIE

1. La variación de una cierta función de estado F , al pasar el sistema de un punto (P_0, V_0) a otro (P_1, V_1) a través de la curva Γ , viene dado por la integral de línea

$$\Delta F = \int_{\Gamma} (C_P dP + C_V dV),$$

donde C_P es el calor específico a volumen constante y C_V es el calor específico a presión constante. En un cierto gas ideal, C_V y C_P son las componentes del campo vectorial

$$(C_P, C_V) = \left(-e^{-P-V^2} + V/(1+PV), -2Ve^{-P-V^2} + P/(1+PV) \right).$$

- a) Un mol del gas pasa de presión 1 y volumen 1 a presión 2 y volumen 4 siguiendo la recta Γ_1 indicada en la figura, de ecuación $V = 3P - 2$. Calcular ΔF .
 - b) Otro mol del gas pasa de presión 1 y volumen 1 a presión 2 y volumen 4 siguiendo el camino Γ_2 indicado en la figura, de ecuación $V = P^2$. Calcular ΔF .
 - c) Coinciden los resultados?, por qué?. Comprobar que la función $\Phi(P, V) = \log(1+PV) + e^{-P-V^2}$ es una función potencial para el campo (C_P, C_V) .
2. En este problema se trata de dibujar y calcular volúmenes y áreas de la parte angular de los orbitales atómicos dados como superficies en coordenadas esféricas (θ, φ) , con $0 \leq \theta < \pi$ y $0 \leq \varphi < 2\pi$.

En general, el orbital de números cuánticos (l, m) está dado por las fórmulas

$$R_{l,m}(\theta, \varphi) = \begin{cases} \frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} P(l, m, \cos\theta)^2 \cos^2(m\varphi), & \text{si } m = 0, 1, \dots, l \\ \frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!} P(l, m, \cos\theta)^2 \sin^2(m\varphi), & \text{si } m = -l, -l+1, \dots, -1, \end{cases}$$

- a) Introduce estas fórmulas en el ordenador* y comprueba que, en particular, $R_{0,0}(\theta, \varphi)$, $R_{1,0}(\theta, \varphi)$, $R_{1,1}(\theta, \varphi)$ y $R_{1,-1}(\theta, \varphi)$, son precisamente los orbitales \mathbf{s} , \mathbf{p}_z , \mathbf{p}_x y \mathbf{p}_y respectivamente dados por

$$R_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi}, \quad R_{1,0}(\theta, \varphi) = \frac{3 \cos^2 \theta}{4\pi}, \quad R_{1,1}(\theta, \varphi) = \frac{3 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{8\pi}, \quad R_{1,-1}(\theta, \varphi) = \frac{3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi}{32\pi}.$$

- b) Dibuja los orbitales \mathbf{s} , \mathbf{p}_z y los orbitales \mathbf{d} de números cuánticos $(2, 0)$ y $(2, 1)$. Calcula sus volúmenes.
- c) Dibuja los orbitales \mathbf{f} de números cuánticos $(3, 0)$ y $(3, -1)$. Calcula las áreas de estos orbitales y del orbital \mathbf{s} . El área de este tipo de superficies en coordenadas esféricas viene dada por la fórmula

$$A = \int_0^{2\pi} \left(\int_0^\pi R \sqrt{(R^2 + R_\theta^2) \sin^2 \theta + R_\varphi^2} d\theta \right) d\varphi,$$

donde R_θ y R_φ son las derivadas parciales de $R(\theta, \varphi)$ con respecto de θ y φ respectivamente.

*En Mathematica estas funciones se pueden escribir con las órdenes:

```
Clear[R, comun];
comun[l_, m_, t_, f_] = (2*l+1)*LegendreP[l, m, Cos[t]]^2/(4*Pi);
R[l_, m_, t_, f_] = If[m >= 0,
  (1-m)!*Cos[m*f]^2/(1+m)!,
  (1+m)!*Sin[m*f]^2/(1-m)!] * comun[l, m, t, f];
```

Una superficie $(x(u, v), y(u, v), z(u, v))$ se dibuja con el comando

```
ParametricPlot3D[{x[u,v], y[u,v], z[u,v]}, {u, a, b}, {v, c, d}]
```

donde a, b y c, d son los límites de los parámetros u y v respectivamente.