

# **Apunte Estructura Electrónica Atómica y Molecular.**

**Dr. Moises Dominguez C. - Dr. Raul Mera A.<sup>1</sup>**

**Facultad de Química y Biología  
Universidad de Santiago de Chile**

**Versión 0.6**

**Este texto es copyright (c) de Moises Dominguez C., Raúl Mera A. y la Universidad de Santiago de Chile (USACH). Se distribuye, incluyendo las figuras, bajo la licencia [Creative Commons Atribución/Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](#)**

---

<sup>1</sup> Autores en orden alfabético

## **Nota inicial**

Este apunte surge como parte de un remedial indicado por los resultados de la Evaluación Nacional Docente de 2018. Considerando la situación actual del país, ponemos este apunte a disposición de la comunidad en general. Si bien no lo consideramos finalizado, creemos que en su estado actual puede representar una ayuda. El propósito de este apunte no es, de ninguna manera, reemplazar lo visto en la cátedra de Química General I, o algún curso equivalente, sino servir como complemento a esta, acompañando a cada estudiante en las horas dedicadas al autoaprendizaje. Esperamos que facilite esa tarea.

## Átomos y moléculas en mecánica cuántica.

En mecánica cuántica, cada sistema (electrón, átomo, molécula, organismo o, incluso, el mundo entero) lleva asignada una función matemática diferente. Esta función se llama “función de onda” y se simboliza con la letra psi griega ( $\psi$ ). Si uno conoce la función de onda para un sistema cualquiera, la Mecánica Cuántica nos garantiza que podemos conocer todas las propiedades de ese sistema. En Química, nos interesan solamente los electrones, que son los que determinan la reactividad y la estructura de las moléculas.

Si conociéramos la función de onda para los electrones de una molécula, podríamos obtener todas las propiedades de esta, incluyendo su energía.

Uno de los significados de la función de onda es gráfico: El valor del de la función de onda al cuadrado en cada punto del espacio, equivale a la posibilidad de encontrar un electrón en ese punto. Si graficamos estos valores, vemos que las distintas funciones de onda tienen formas diferentes. Algunas tienen un valor de 0 en algunos puntos, indicando que no hay probabilidad de encontrar un electrón en ese lugar del espacio. La Figura 1 muestra la “forma” del cuadrado de funciones de onda tipo s y p.

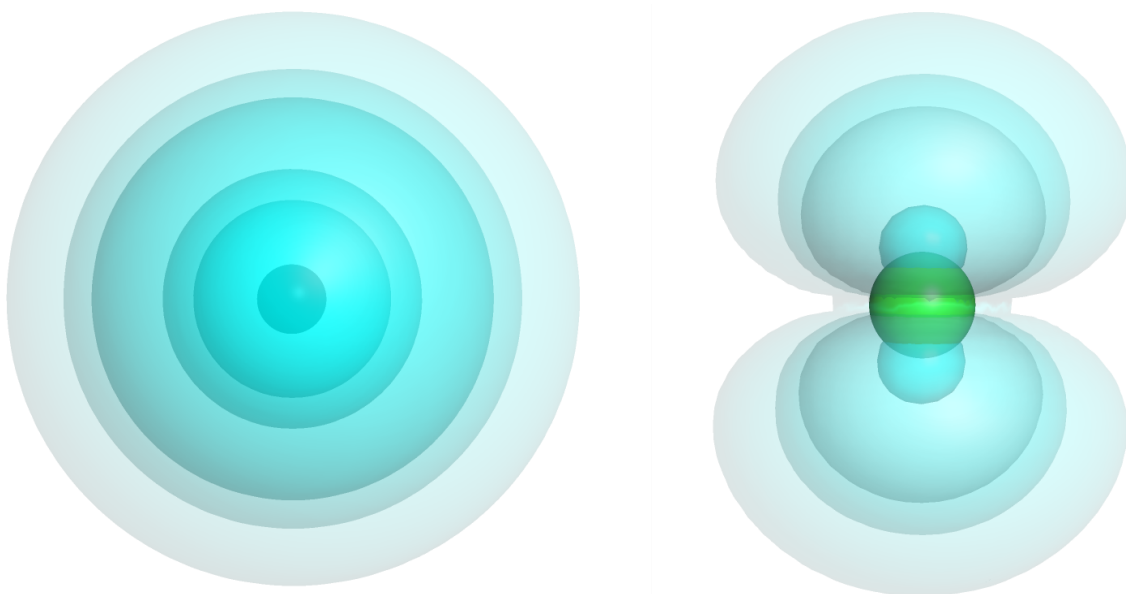


Figura 1: Probabilidad de encontrar un electrón para dos funciones de onda: s (izquierda) y p (derecha). Los diferentes contornos, en color cian, muestran áreas de probabilidad constante. Los contornos mas internos corresponden a zonas de mayor probabilidad. Para el orbital p, el contorno más interno corresponde a la zona con probabilidad 0.1, el siguiente, a la zona con probabilidad 0.05, el siguiente a probabilidad 0.01 y el más exterior corresponde a la zona con probabilidad 0.005. El núcleo correspondiente se muestra en verde. Para la función de onda p, nota que por la parte central del núcleo, entre los dos “lóbulos” de la función, no pasa ningún contorno (se observa el color verde del núcleo). Esto es porque para la función de onda p hay probabilidad cero de encontrar un electrón en esa región.

## El átomo de hidrógeno

Lamentablemente, la función de onda solamente puede obtenerse en forma exacta para sistemas muy pequeños (como el átomo de hidrógeno). Veamos primero ese caso.

En el átomo de hidrógeno, obtenemos varias funciones de onda:  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ , etc. La primera corresponde al estado basal del hidrógeno, es decir, la de menor energía, y, por tanto, la que va a estar “ocupada” por un electrón. Las siguientes son cada vez de mayor energía y corresponden a los estados excitados del hidrógeno (el hidrógeno se “cambia” a estas funciones de onda si le entregamos energía).

Por ejemplo, al absorber luz, el electrón del átomo de hidrógeno puede pasar de tener (u “ocupar”) la función de onda  $\psi_1$ , a ocupar la  $\psi_2$  o la  $\psi_3$ .

A las diferentes funciones de onda las clasificamos de acuerdo a sus características. Cada función se puede definir en términos de tres números cuánticos<sup>2</sup>.

El número cuántico principal ( $n$ ), que determina la “capa” o el “nivel” de la función de onda. Es el que determina la distancia promedio del electrón al núcleo. Puede equivaler a cualquier número entero positivo igual o mayor que uno.

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

El número cuántico de momento orbital ( $l$ ). Determina la “forma” de la función de onda, es decir, para una distancia del núcleo dada, la probabilidad de encontrar un electrón en cada ángulo, depende de este número cuántico. Puede tener valores que van entre cero y uno menos que el valor del número cuántico principal para esa capa.

$$l = 0, 1, \dots, (n-1)$$

Por razones históricas, a los números cuánticos  $l$  se los identifica con letras:

Las funciones de onda con  $l=0$  se denominan “s”

Las funciones de onda con  $l=1$  se denominan “p”

Las que tienen  $l=2$  se denominan “d”

Las de  $l=3$  se denominan “f”

Los siguientes valores de  $l$  se conocen como “g”, “h”, “i”, “k”, “l”, “m” y así sucesivamente en orden alfabético (la “j” se omite por su parecido con la letra “i”).

El número cuántico magnético, ( $m_l$ ) determina la orientación espacial de una función de onda. Puede tomar valores que dependen del número cuántico de momento angular:

$$m_l = -l, (-l+1), (-l+2), \dots, (-1), 0, 1, \dots, (l-2), (l-1), l$$

---

<sup>2</sup> La discusión de los números cuánticos en este remedial está basada en [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps)

Así, una función de onda con  $l = 3$ , podrá tener un valor de  $m_l$  entre -3 y 3. Todas las funciones de onda que comparten los mismos números cuánticos  $n$  y  $l$  tienen igual energía (es decir, son degeneradas).

De esta forma, a la función de onda con menos energía para el hidrógeno  $\psi_1$  la llamamos 1s (número cuántico principal 1, y número cuántico angular 0, llamado “s”), a  $\psi_2$ , la llamamos 2s. Cada una tiene su energía. La función  $\psi_3$  (2p, número cuántico principal 2 y número cuántico orbital 1, llamado “p”) no es una, sino tres funciones con la misma energía (es decir,  $\psi_3$ , es triplemente degenerada). A las 3 las llamamos 2px, 2py y 2pz (x, y, z corresponden a los tres números cuánticos posibles para el número cuántico angular 1: -1 (x), 0 (y), 1 (z)).

Número cuántico de espín ( $m_s$ ). Para nuestros propósitos, basta decir que el espín es una propiedad de las funciones de onda de un electrón, que no altera su distribución espacial (es decir, no influye en la probabilidad de encontrar al electrón en un lugar del espacio) y que solamente puede adoptar dos valores:  $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ . El principio de exclusión de Pauli prohíbe que dos electrones tengan la misma función de onda. Sin embargo, si dos electrones tienen funciones de onda con espines distintos, el resto de la función de onda puede ser igual para los dos. Eso significa que cada orbital puede ser usado por dos electrones, uno con número cuántico de espín  $+\frac{1}{2}$  y otro con spin  $-\frac{1}{2}$ .

## Otros átomos

Una función de onda de más de un electrón es demasiado compleja para describirla en forma exacta, por lo que tomamos la siguiente aproximación: La función de onda de un átomo con  $N$  electrones la aproximamos como una combinación de  $N$  funciones de onda de hidrógeno, una para cada electrón. A estas funciones de onda las llamamos *orbitales atómicos* u orbitales hidrogenoides.

Tomemos como ejemplo el átomo de litio (Li).

El primer orbital<sup>3</sup> en ocuparse es el orbital 1s (número cuántico principal 1, número cuántico angular 0, llamado “s”, y número cuántico magnético 0). Ese primer electrón va a tener espín  $+\frac{1}{2}$ . El segundo electrón también puede ocupar el mismo orbital 1s, pero esta vez con espín  $-\frac{1}{2}$ . El principio de exclusión de Pauli nos impide “poner” más electrones en el orbital 1s, porque solamente hay dos espines. Por tanto, el tercer y el cuarto electrón ocupan el siguiente orbital, 2s, uno con espín  $+\frac{1}{2}$  y el otro con espín  $-\frac{1}{2}$ . El quinto electrón ocupa el orbital siguiente, 2px (número cuántico principal 2, número cuántico angular 1, llamado “p”, y número cuántico magnético -1, o “x”).

---

<sup>3</sup> Esto es una simplificación, porque los electrones son indistinguibles unos de otros, y, por tanto, no hay un “primer” electrón ocupando un orbital ni un “segundo” ocupando el siguiente. Solamente hay orbitales ocupados y desocupados. Me parece que es una simplificación aceptable para nuestros propósitos.

Qué orbital ocupa el sexto electrón?

Uno pensaría que ocupa el mismo orbital  $2p_x$  pero con diferente espín. Sin embargo, como están disponibles el  $2p_y$  y el  $2p_z$ , que tienen la misma energía, el sexto electrón prefiere ocupar el orbital  $2p_y$  y el séptimo electrón ocupa el  $2p_z$ . El quinto, sexto y séptimo electrón, todos tendrán espín  $+\frac{1}{2}$ . Los tres electrones que siguen ocupan los orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ , con espines  $-\frac{1}{2}$ . En otras palabras, habiendo orbitales de igual energía disponibles, los electrones prefieren evitar “parearse”. Esta es la llamada primera **regla de Hund** y también se cumple para otros orbitales degenerados (d, f, g, etc).

Después vienen los orbitales  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  y  $3p_z$ , y después de estos los orbitales  $3d$ , que son 5 orbitales con la misma energía:  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{z^2}$ . (número cuántico principal 3, número cuántico orbital 2, llamado “d” y 5 posibles números cuánticos magnéticos, que corresponden a  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $x^2-y^2$  y  $z^2$ ) De acuerdo a la regla de Hund, estos orbitales se llenan de la misma forma que los orbitales p. Los primeros 5 electrones ocupan cada orbital, con espín  $+\frac{1}{2}$ , y los siguientes 5 ocupan los mismos orbitales, esta vez con espín  $-\frac{1}{2}$ .

El conjunto de orbitales ocupados para un átomo se conoce como **“configuración electrónica”**.

Qué significan los orbitales?

Como vimos, la función de onda nos sirve para obtener todas las propiedades de un sistema, incluyendo su energía, y determina la probabilidad de encontrar un electrón en el espacio. Si consideramos que la función de onda para un átomo de N electrones la podemos expresar como N/2 funciones de onda de dos electrones cada una (los orbitales), cada uno de esos orbitales tiene significados equivalentes a la función de onda total: Cada uno nos entrega información sobre la energía de los electrones que lo ocupan<sup>4</sup>, y la probabilidad de encontrar el par electrones en cada punto del espacio. La forma de los distintos orbitales es la misma que la de las funciones de onda del átomo de hidrógeno correspondientes.

## Moléculas

Vimos como obtener de forma aproximada la función de onda para un átomo cualquiera de N electrones, como una combinación de N/2 “orbitales”, cada uno de dos electrones,

---

<sup>4</sup> Ver nota 2.

obtenidos de las funciones de onda del átomo de hidrógeno. Normalmente, no estamos interesados en los átomos, sino en cómo estos se combinan para formar moléculas.

Cómo podemos, entonces, obtener la función de onda para una molécula?

Exactamente igual que para los átomos: Tomamos la aproximación de que la función de onda de una molécula con  $N$  electrones se puede expresar como una combinación de  $N/2$  orbitales de dos electrones cada uno. Estos orbitales, como pertenecen a toda la molécula, se llaman *Orbitales moleculares*.

Para formar los orbitales moleculares, mezclamos los orbitales atómicos de los átomos que forman la molécula.

Existen varias reglas relativamente complejas acerca de cómo esta mezcla se realiza. La simetría de la molécula es importante en ese sentido. En esta etapa, vamos a considerar solamente dos de ellas.

### Signos/fases de orbitales

Los orbitales atómicos (salvo los orbitales  $s$ ) tienen “signos”. Es decir, en algunas regiones del espacio, el orbital tiene signo negativo, mientras que en otras partes del espacio, tiene signo positivo. Este signo es la “fase” de la función de onda. En las figuras de este texto, la parte positiva de cada orbital se muestra en cian y la negativa en magenta. Recuerda que cuando queremos saber la probabilidad de encontrar un electrón en un lugar del espacio, usamos la función de onda **al cuadrado**, con lo que los signos/fases desaparecen.

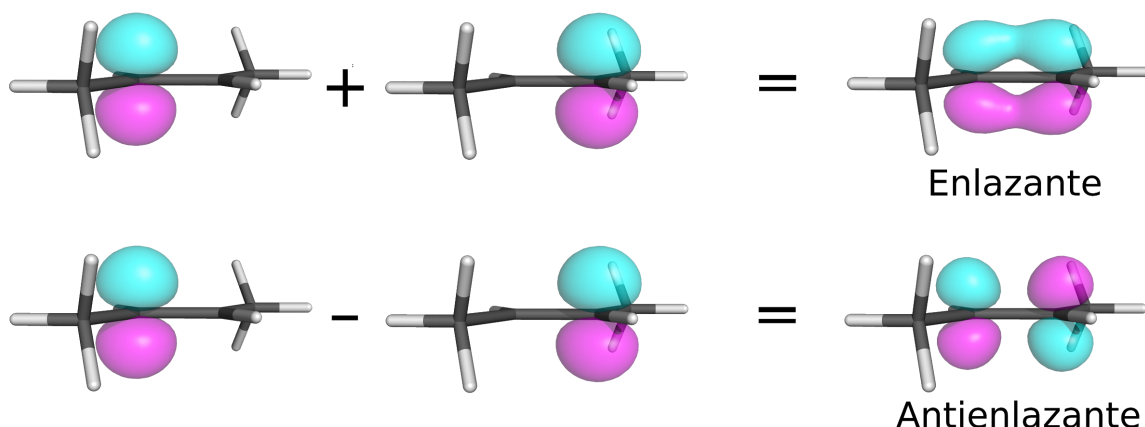
Los signos son importantes al combinar los orbitales.

Cuando dos (o más) orbitales se combinan entre sí, de modo que en las partes del espacio en que se superponen, ambos tienen el mismo signo, los dos orbitales “potencian” o se “suman” y producen una interacción que se llama *enlace covalente*. El orbital molecular que se forma de esta “suma” se llama *orbital enlazante*. Esta interacción siempre es favorable (es decir, el orbital enlazante tiene una energía más baja que los orbitales atómicos que lo forman).

Si dos orbitales se combinan de modo de que en las partes del espacio en que se superponen, ambos tienen distintos signos, los orbitales se interfieren o “restan”. El orbital que resulta se llama *orbital antienlazante*. Esa interacción siempre es desfavorable, es decir, el orbital antienlazante tiene más energía que los orbitales atómicos que lo producen.

*Dos orbitales atómicos que se combinan, producen al mismo tiempo un orbital enlazante y su correspondiente orbital antienlazante (ver Figura 2). Puesto que el enlazante tiene siempre menos energía, los electrones lo ocupan primero, formando un enlace covalente. Si*

hay demasiados electrones, el orbital antienlazante también se ocupará, destruyendo el enlace covalente que se había formado. Es decir, para que exista un enlace covalente entre dos átomos, debe estar **ocupado** un orbital enlazante entre estos átomos, y **desocupado** el orbital antienlazante correspondiente.



**Figura 2:** Un orbital p del carbono 2, y uno del carbono 3 del 2-buteno (izquierda) se combinan de dos maneras: La combinación “constructiva”, que podemos considerar una suma (arriba), produce un orbital enlazante (arriba, derecha). La combinación “destructiva” (abajo) produce un orbital antienlazante (abajo, derecha). Los orbitales moleculares siempre se producen en partes enlazante/antienlazante, y el orbital enlazante siempre tiene menor energía (es decir, es más estable) que su correspondiente orbital antienlazante. Las “fases” o “signos” de los orbitales se muestran en colores cian y magenta.

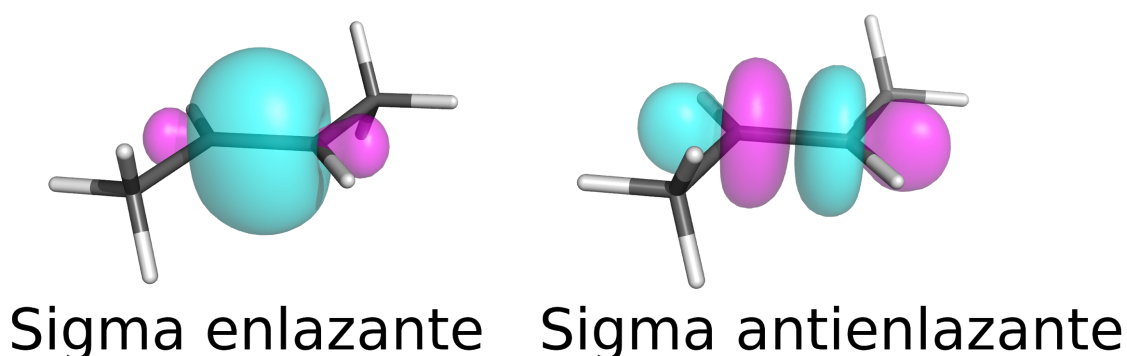
Un orbital antienlazante siempre tendrá el mismo nombre que su correspondiente orbital enlazante, más un asterisco (\*) para distinguirlo.



Podemos clasificar a los orbitales según su simetría.

### Orbitales sigma

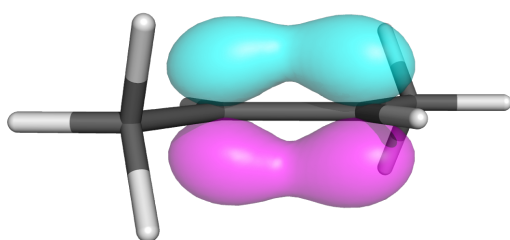
Estos orbitales se caracterizan por pasar por el eje que conecta a los dos átomos. Los sigma enlazantes (Figura 3, izquierda) son los orbitales enlazantes más estables (de más baja energía) mientras que los sigma antienlazantes son los orbitales enlazantes de más alta energía. Puesto que los orbitales sigma enlazantes son los de más baja energía, se llenan primero. Por esta razón, los enlaces simples siempre son enlaces sigma.



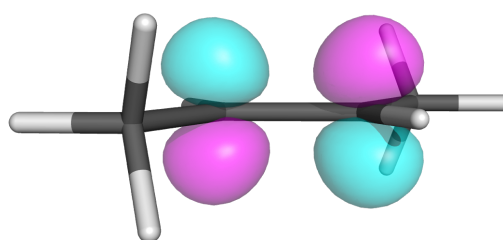
**Figura 3:** Orbitales sigma enlazante ( $\sigma$ ) y sigma antienlazante ( $\sigma^*$ ) entre los carbonos 2 y 3 del 2-buteno. En el estado basal de esta molécula, solamente el sigma enlazante está doblemente ocupado, y el sigma antienlazante está completamente desocupado, por lo que se forma el primer enlace del doble enlace entre estos carbonos.

### Orbitales pi

Se caracterizan por *no* pasar por el eje que conecta a los dos átomos (pasan por “arriba” y por “abajo” del eje). Los orbitales pi enlazantes son menos estables (tienen más energía) que los sigma enlazantes, mientras que los pi antienlazantes tienen menos energía que los sigma enlazantes. Por esta razón, los segundos enlaces de un doble enlace, y los terceros enlaces de un enlace triple, son enlaces pi.



Pi enlazante



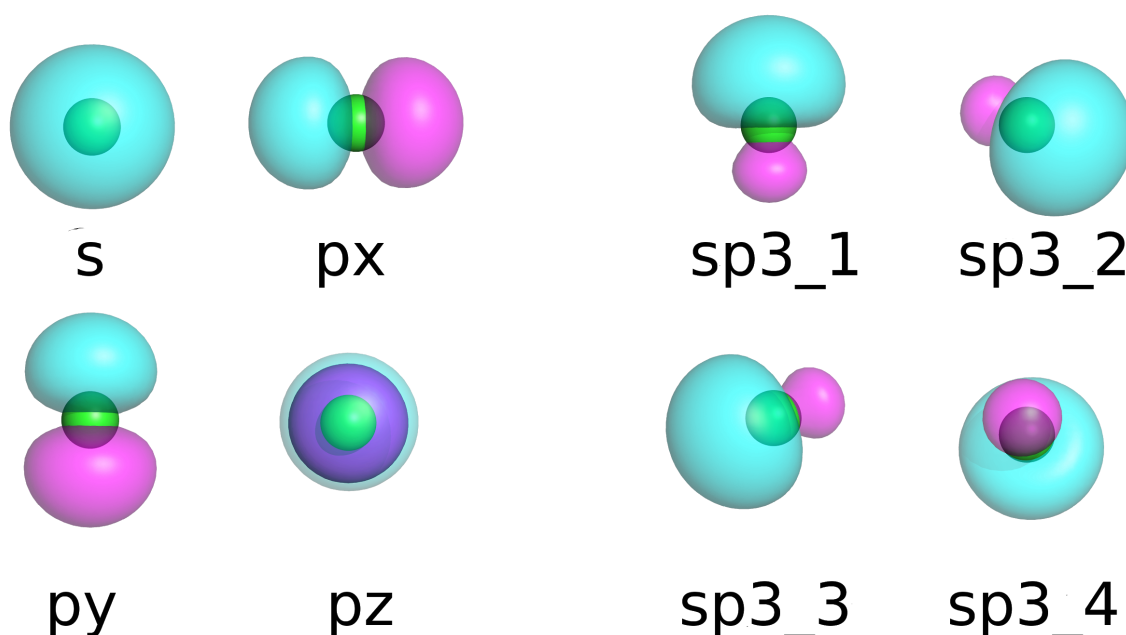
Pi antienlazante

**Figura 4:** Orbitales pi enlazante ( $\pi$ ) y pi antienlazante ( $\pi^*$ ) entre los carbonos 2 y 3 del 2-buteno. En el estado basal de esta molécula, solamente el pi enlazante está doblemente ocupado, formando el segundo enlace del doble enlace entre estos carbonos, mientras que el orbital pi antienlazante está desocupado.

#### Orbitales híbridos.

Los orbitales atómicos s, p, d, etc. Tienen “formas” apropiadas para átomos. En el caso de las moléculas, existen otros problemas. Por ejemplo: si cuatro átomos de hidrógeno, H1, H2, H3 y H4 están unidos a un átomo de carbono, la repulsión entre los átomos de hidrógeno hará que los ángulos H--C--H sean lo mayor posible.

Si tomamos los orbitales p del carbono, por ejemplo, el  $p_x$  y el  $p_y$  para formar orbitales molecularmente sigma enlazante con los hidrógenos H1 y H2, los dos hidrógenos quedarían en un ángulo de 90 grados (que es el ángulo entre los orbitales  $p_x$  y  $p_y$ ). En este caso, para la molécula es más conveniente combinar los orbitales del carbono (s y p) para formar 4 orbitales híbridos  $sp^3$ , que están separados por 109.5 grados entre sí. Esto minimiza la repulsión entre los hidrógenos.



**Figura 5:** Los orbitales s, px, py y pz (izquierda) se combinan para formar 4 orbitales sp<sup>3</sup> (derecha) que apuntan hacia los vértices de un tetraedro. El átomo de carbono se muestra como esfera verde. Nótese que para el orbital pz, los “lóbulos” del orbital apuntan hacia nosotros (la parte positiva) y hacia dentro de la pantalla (la parte negativa). El orbital S no tiene parte negativa.

Si un carbono va a unir 3 átomos (uno con doble enlace, para completar las 4 valencias), la geometría que permite un mayor ángulo entre los 3 átomos (por tanto, más distancia, y menos repulsión entre ellos) es la plana trigonal, con un ángulo de 120 grados entre ellos. Para lograr esta geometría, se combinan dos orbitales p con uno s, formando tres orbitales híbridos sp<sup>2</sup>, que forman 3 orbitales sigma enlazante con los otros átomos, con la geometría correcta. El orbital p que sobra se usa para formar el orbital pi del doble enlace. Del mismo modo, si el carbono va a unir dos átomos (uno con triple enlace), el orbital s y un orbital p se combinan para formar dos orbitales sp, que forman los enlaces sigma con un ángulo de 180 grados, mientras que los dos orbitales p restantes se pueden utilizar para construir los dos orbitales pi de un enlace triple. Es importante entender que, si bien en este caso utilizamos el carbono como ejemplo, la hibridación de orbitales puede ocurrir (y ocurre) en otros átomos. Considera por ejemplo al amoníaco, con orbitales sp<sup>3</sup>. 3 de estos orbitales forman enlaces sigma con hidrógenos, mientras que el restante contiene a un par electrónico no enlazado (que no participa de ningún enlace).

*Todas las figuras para este apunte fueron hechas con PyMOL y GIMP. Los programas Orca 4.1 y NBO 6.0 se utilizaron para producir los diferentes orbitales.*