



Asignatura Química I  
Responsable: Juan José Borrás  
Aula AI-17  
Curso 2025-2026

# **Tema 1 (III)**

## **Geometría Molecular y Enlace Químico**

### **Curso 2025-2026**

Orbitales moleculares. Moléculas diatómicas  
del segundo periodo (Tema 9)

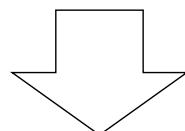
# Objetivos

- Entender el concepto de solapamiento orbital
- Entender el concepto de orbital molecular de enlace y de “antienlace”
- Representar los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares y colocar los electrones en ellos para obtener los órdenes de enlace y las configuraciones electrónicas de las moléculas diatómicas aplicando la teoría del orbital molecular.
- Comprender la relación entre orden de enlace, fuerza de enlace y longitud de enlace
- Describir qué son los estados excitados de las moléculas

# **Teoría del Orbital Molecular**

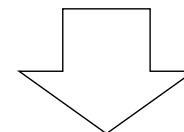
# Mecánica Cuántica

¿Cómo se describen los electrones en un átomo?



Mediante unas funciones de onda que se denominan orbitales atómicos

¿Cómo se describen los electrones en una molécula?



Mediante unas funciones de onda nuevas que se denominan orbitales moleculares. Se extienden a TODA la molécula

La probabilidad de encontrar un electrón en el espacio está definida por el cuadrado de estas funciones de onda (Max Born, Premio Nobel de Física, 1954)

# ¿Por qué es necesario este nuevo modelo si ya conocemos la teoría de enlace de valencia y el modelo de hibridaciones para explicar el enlace en las moléculas?

Porque hay muchos aspectos del enlace que quedan por explicar...

Por ejemplo... ¿Por qué la molécula de O<sub>2</sub> es paramagnética? ¿Por qué en muchas moléculas el orden de enlace es intermedio entre sencillo, doble o triple?

# Ideas claves para la generación de los OM

# Ideas clave para la formación de OM

- Los orbitales moleculares, OM, se forman combinación de los orbitales atómicos. Se combinan aquellos que presentan un **solapamiento eficaz**.
- Para que el **solapamiento sea eficaz**, los OA que se combinan deben tener una **energía similar** y una **simetría adecuada**.
  - ◆ Para que los OA solapen de forma neta, los **signos** de las funciones de onda de los lóbulos que solapan deben ser **adecuados**.
- El **número de orbitales moleculares** que se forman es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
  - ◆ si se combinan dos OA, se forman 2 OM
  - ◆ si se combinan 3 OA, se forman 3 OM
- Cuando se combinan 2 OA, se forman dos OM: uno **enlazante** y otro **antienlazante**. El OM enlazante tiene una energía menor que el antienlazante y tambien que el OA de partida. El antienlazante, por el contrario, tiene más energía que el OA de partida
- Los OM **están deslocalizados** a toda la molécula (se distribuyen entre todos los átomos de la molécula)

# Ideas clave para el llenado de OM

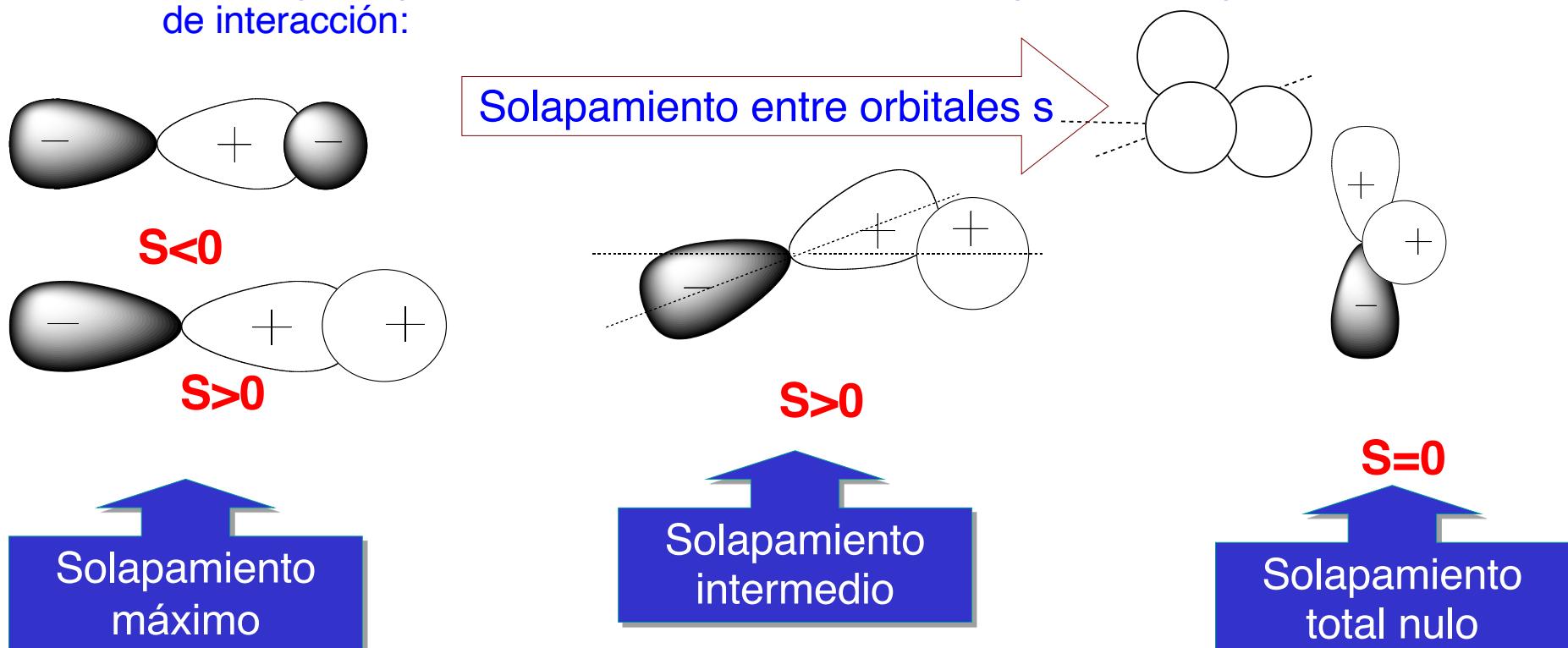
- La configuración electrónica de la molécula se puede construir siguiendo el principio de **Aufbau** (llenado en una secuencia de menor a mayor energía).
- Cada OM formado puede alojar hasta un **máximo de  $2e^-$**  (Principio de exclusión de **Pauli**). En caso de doble ocupación, sus espines se orientarán **antiparalelamente**.
- Cuando los electrones se sitúan en diferentes OM **degenerados** (de la misma energía), sus espines se orientan de forma paralela (Regla de máxima multiplicidad de **Hund**).
- La fortaleza del enlace depende del grado de solapamiento orbital
- El **orden de enlace** de una molécula se puede calcular como el número de pares de electrones enlazantes menos el número de pares antienlazantes.
- La molécula será **estable** si hay un mayor número de electrones enlazantes que de antienlazantes, o dicho de otro modo, si el **orden de enlace es mayor que 0**.

# Orbitales moleculares

- Las funciones matemáticas que describen a los electrones en una molécula se denominan **Orbitales Moleculares**
- Los OM son a las moléculas, lo que los orbitales atómicos a los átomos
- **Un orbital molecular define la región del espacio donde la probabilidad de encontrar los electrones es alta**
- En la Teoría del OM, los orbitales moleculares se obtienen por **combinación lineal** de los orbitales atómicos hidrogenoideos (s, p, d,...)
  - ◆ Recuerda que los OA hidrogenoideos no son mas que las soluciones a la ecuación de ondas de Schrödinger
- En la Teoria de OM todos los electrones de valencia están deslocalizados sobre la molécula entera, **no confinados a átomos individuales**

# Solapamiento orbital

- En las teorías de enlace, uno de los conceptos clave para entender el enlace es el solapamiento entre los orbitales.
- La fortaleza de un enlace depende de la eficacia del solapamiento
- El **solapamiento total (neto)** depende del **tipo de orbitales** que solapen y de la **dirección** en que lo hagan:
  - ◆ cuando solapan orbitales s (adireccionales), la dirección no es importante
  - ◆ cuando participan **orbitales direccionales**, el solapamiento depende de la dirección de interacción:



# ¿Por qué se forma un enlace químico? Molécula H<sub>2</sub><sup>+</sup>

## Solapamiento orbital

A una determinada distancia, los orbitales 1s de los dos átomos de hidrógeno solapan (las nubes electrónicas se superponen)

En ese momento, el electrón siente la atracción nuclear ejercida por ambos núcleos

¿Qué hace que sea más estable la molécula H<sub>2</sub><sup>+</sup> respecto a los átomos separados?

La densidad electrónica concentrada en la **región internuclear**

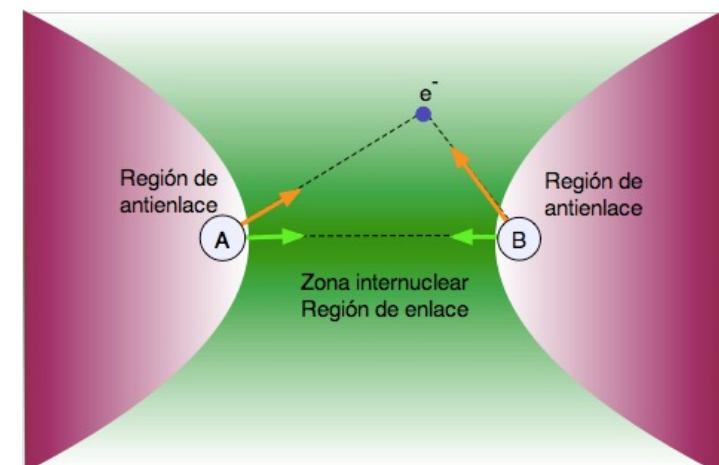
## Características de la molécula

Se genera cuando se somete H<sub>2</sub> a descargas eléctricas

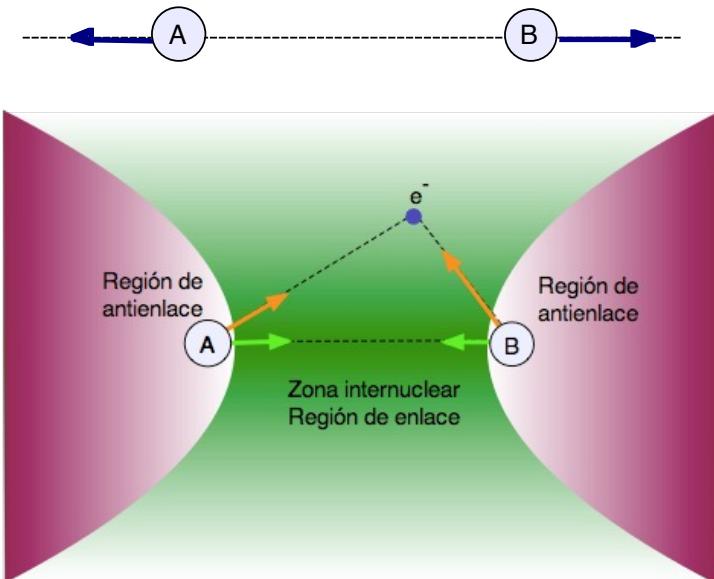
$$E_D = 257,5 \text{ kJ/mol}, d_0 = 106 \text{ pm}$$

Sistema con 1 electrón-2 núcleos

La ecuación de ondas de Schrödinger se puede resolver exactamente (sistema monoelectrónico)



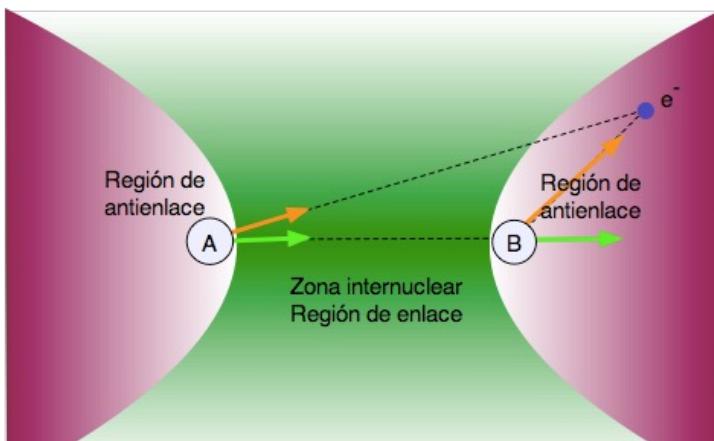
# Región de enlace y de antienlace



Las fuerzas en  $\text{H}_2^+$ :

La fuerza repulsiva núcleo-núcleo tiende a separarlos

De color verde: Zona internuclear en la que el electrón contribuye a mantener juntos los núcleos. **Región de enlace**



De color rojo: Zona espacial donde el electrón no contribuye a “acercar” los núcleos. **Región de antienlace**.

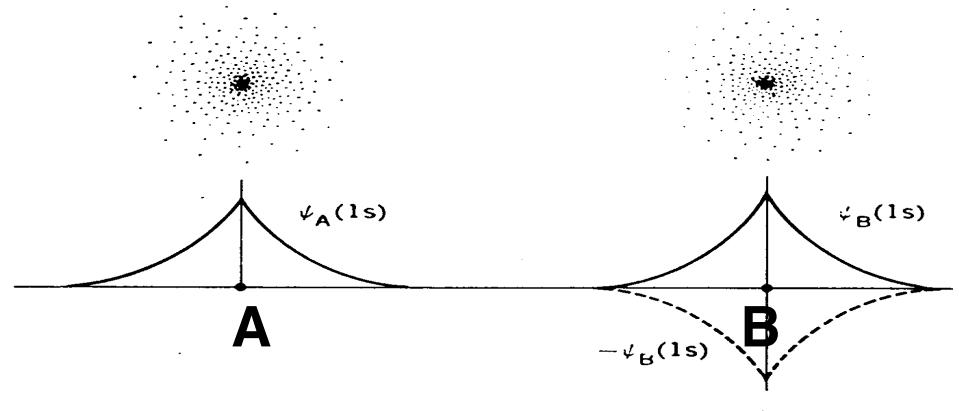
Si los núcleos se mantienen unidos (a pesar de la repulsión entre ellos) es porque los electrones ocupan preferentemente la **región de enlace**

# OM enlazantes y antienlazantes

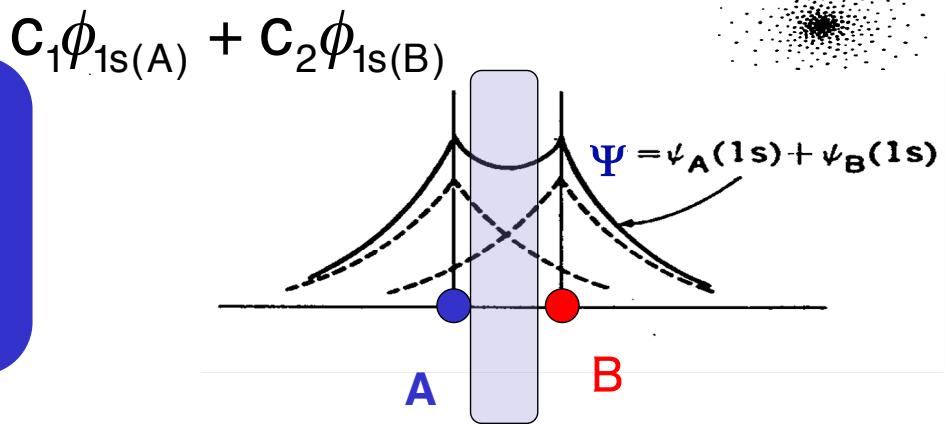
- Cuando dos orbitales atómicos se combinan => se forman dos orbitales moleculares
- Uno de los OM formados es el orbital molecular **enlazante**:
  - ◆ su energía es menor que la de los orbitales atómicos de partida
  - ◆ localizan la mayor parte de la densidad electrónica **en la zona internuclear**
  - ◆ los electrones situados en un orbital enlazante, **aumentan la estabilidad de la molécula y contribuyen efectivamente al enlace**
- El segundo orbital formado es el orbital **antienlazante**:(\*)
  - ◆ el OM\* antienlazante tiene una **energía mayor** que los OA de partida
  - ◆ el OM\* antienlazante impide situar densidad electrónica en la zona internuclear. De hecho crea un **nodo** en dicha zona.
  - ◆ los electrones situados en un OM antienlazante **disminuyen la estabilidad** de la molécula

# OM enlazantes y antienlazantes

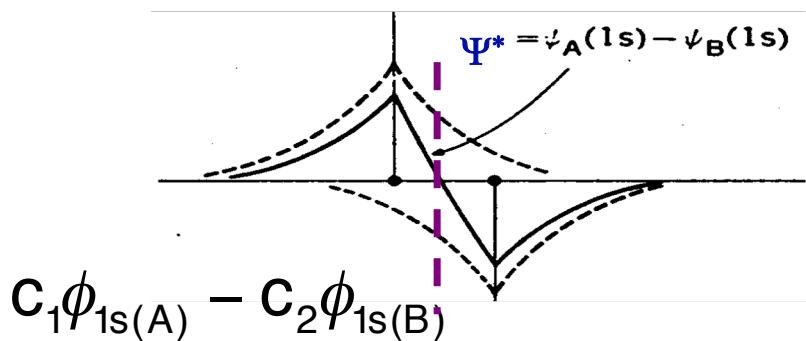
Funciones de onda de dos orbitales atómicos 1s de 2 átomos separados



**Combinación en fase** de las dos funciones de onda: aumenta la densidad electrónica en la zona internuclear

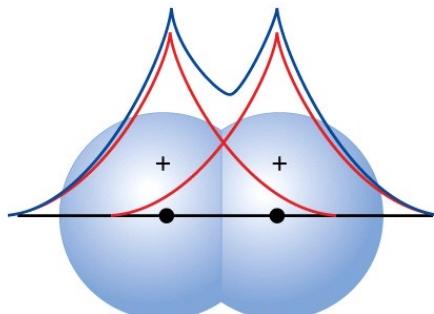


**Combinación en oposición de fase** de las dos funciones de onda: disminuye la densidad electrónica en la zona internuclear



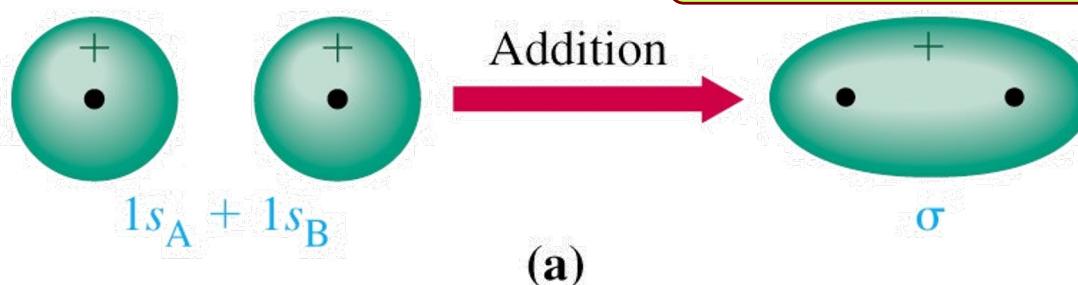
# Formación de un OM enlazante

## Orbital enlazante



cuando dos orbitales 1s solapan de forma que tengan los mismos signos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (líneas rojas) interfieren constructivamente para dar lugar a una región de mayor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)

## Orbital molecular de simetría sigma $\sigma$



$$\Psi_{\text{OM}} = C_1 \phi_{1s(A)} + C_2 \phi_{1s(B)}$$

El OM  $\sigma_{1s}$  sitúa una elevada densidad electrónica entre los núcleos. Esta densidad de carga es la responsable de la estabilización del sistema y explica la formación de la molécula

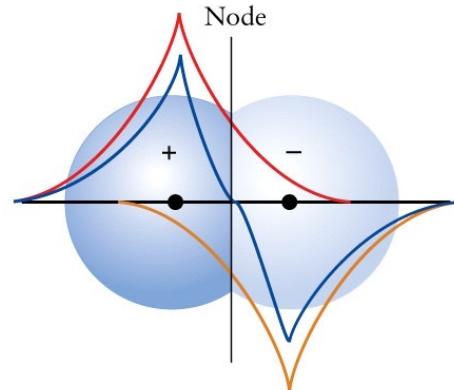
Los electrones del OM  $\sigma_{1s}$  mantienen unidos los átomos dando lugar a un enlace químico

## Características del OM $\sigma_{1s}$

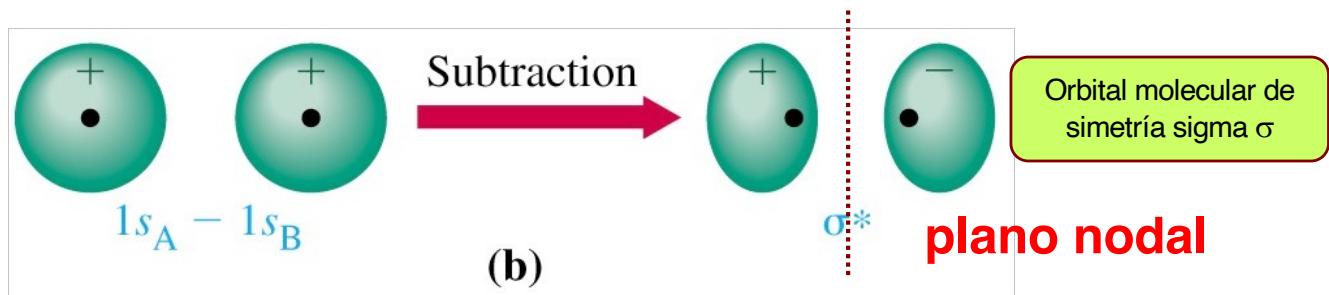
$\sigma_{1s}$  es un OM enlazante: de menor energía que los OA's de origen

# Formación de un OM antienlazante

## Orbital antienlazante



cuando dos orbitales 1s solapan de forma que tengan signos opuestos en la misma región del espacio, sus funciones de onda (líneas roja y amarilla) interfieren destructivamente para dar lugar a una región de menor amplitud entre los dos núcleos (línea azul)



Sustracción de las 2 funciones de onda 1s para formar 1 orbital molecular  $\sigma^*_{1s}$  dirigido según el eje internuclear.

En el OM  $\sigma^*_{1s}$  la densidad electrónica se concentra en la región exterior a la internuclear

Los electrones del OM  $\sigma^*_{1s}$  hacen que los átomos de la molécula tiendan a separarse (se oponen al enlace)

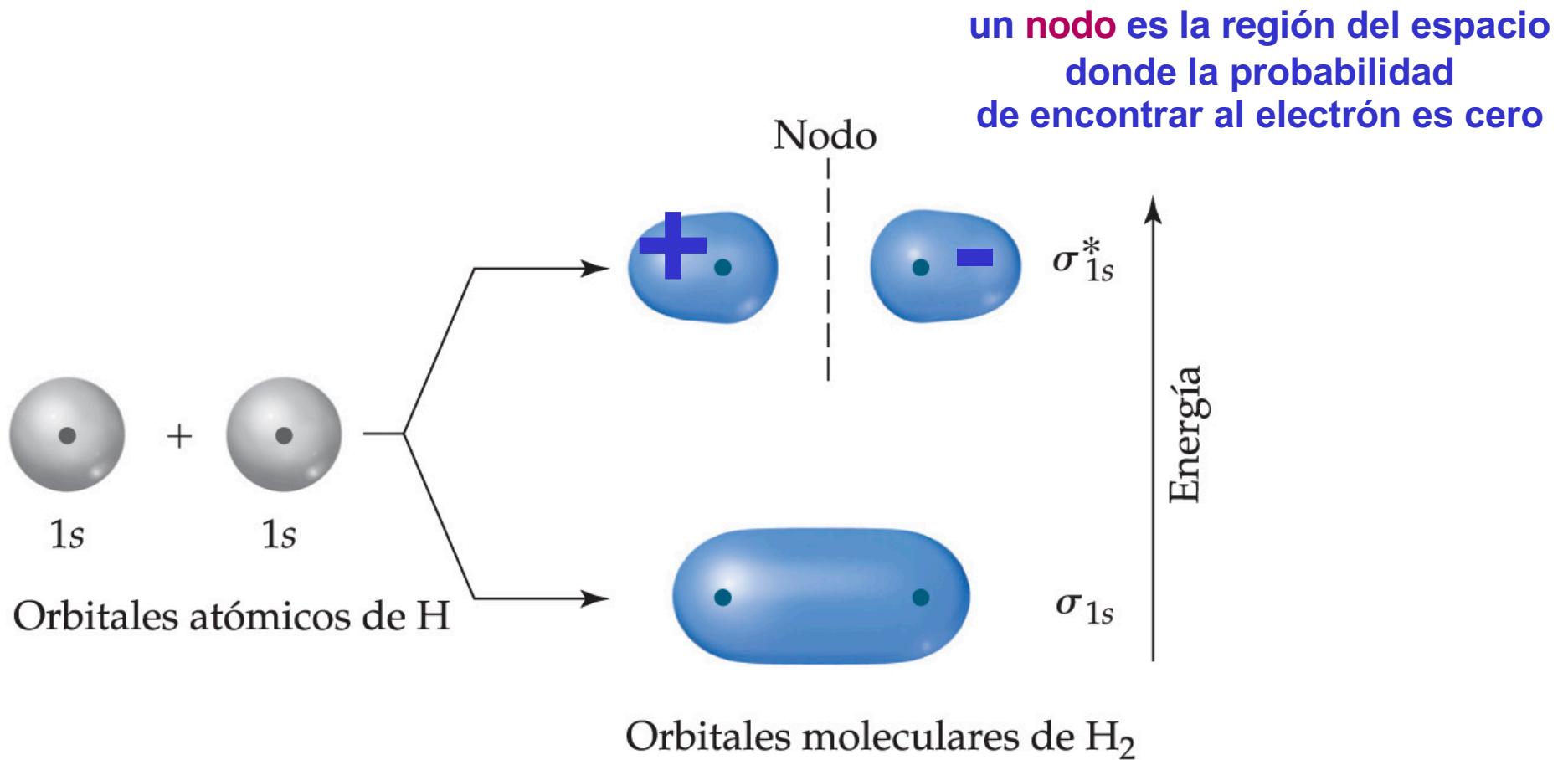
Se genera un **Plano Nodal**: zona del espacio donde la probabilidad de encontrar el electrón es nula

Características del OM  $\sigma^*_{1s}$

$\sigma^*_{1s}$  es un OM antienlazante: de mayor energía que los OA's de origen

$\sigma^*_{1s}$  tiene un plano nodal perpendicular al eje internuclear

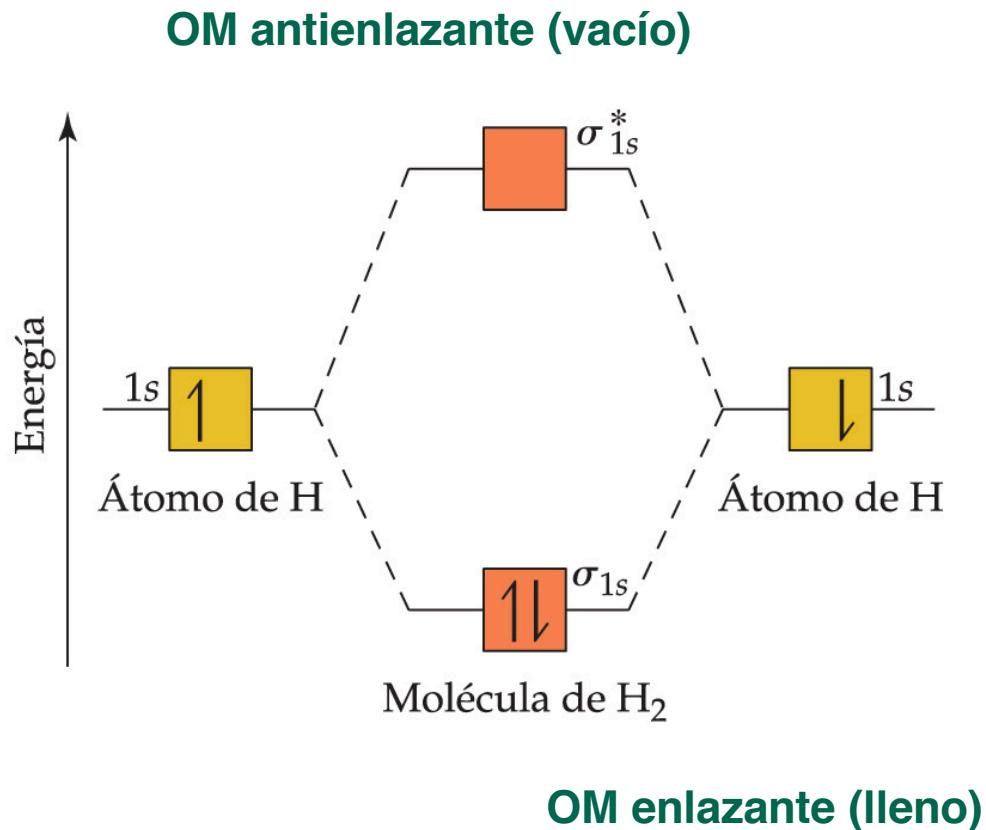
# Diagrama de energías resultante



- Fíjate que la densidad electrónica en los orbitales moleculares que surgen del solapamiento de los orbitales atómicos se sitúa alrededor del eje internuclear. Por esto se denominan **orbitales moleculares sigma**
- Los signos (+) y (-) hacen referencia al signo de la función de ondas

# **Moléculas diatómicas homonucleares del primer y segundo periodo**

# Molécula de H<sub>2</sub>



- Diagrama de energía de los OM
- En el H<sub>2</sub> los dos electrones están en el orbital molecular de enlace
- El **orden de enlace** se puede definir como: "(electrones ocupando orbitales enlazantes menos electrones ocupando orbitales antienlazantes) dividido por dos":

$$OE = \frac{e^- \text{ enlaz} - e^- \text{ antienlaz}}{2}$$

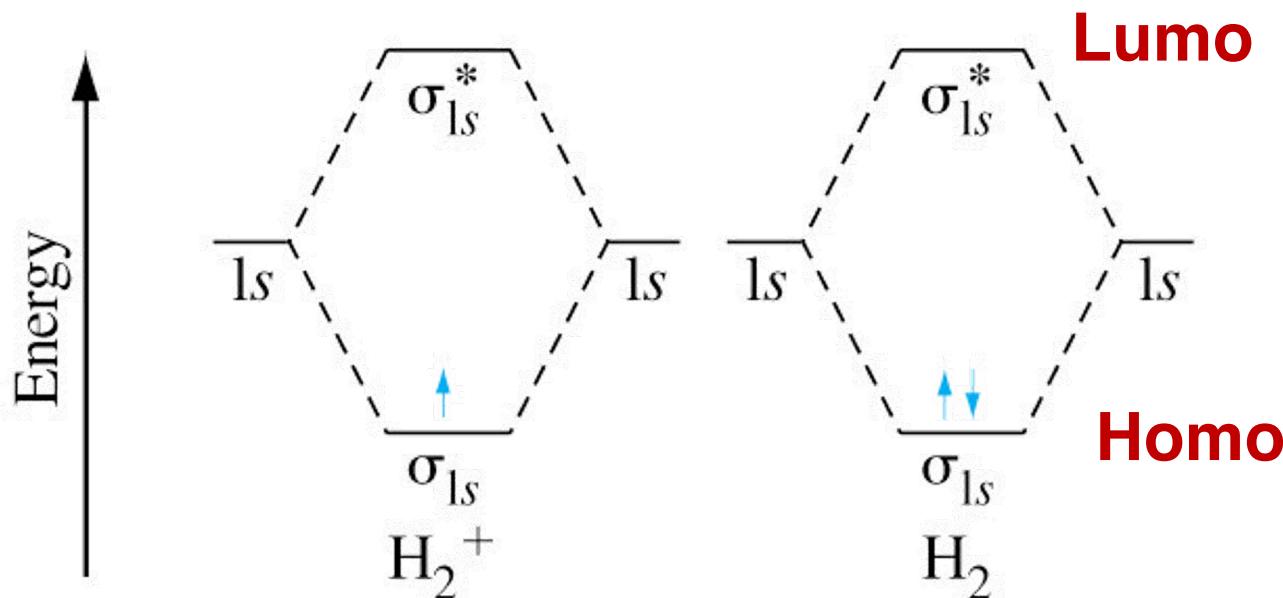
Orden enlace H–H en H<sub>2</sub>= 1

# Pregunta para la reflexión....

¿Se puede formar un  
enlace por un sólo electrón?

# Diagrama de OM para $\text{H}_2^+$ y $\text{H}_2$

$$\text{OE} = \frac{\text{e}^- \text{enlaz} - \text{e}^- \text{antienlaz}}{2}$$



OA disponibles para el enlace: 1s

Especie	Electrones	C.E.	Orden de enlace	Energía (kJ·mol⁻¹)	Distancia enlace (pm)
$\text{H}_2^+$	1	$(\sigma_{1s})^1$	1/2	257,6	106
$\text{H}_2$	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	436	74

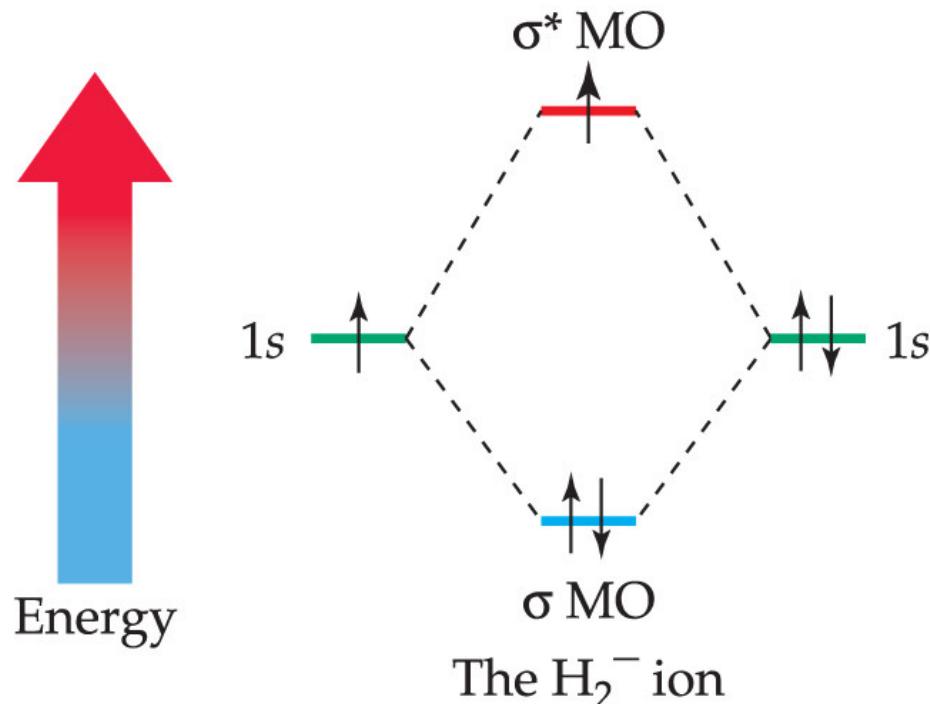
¿Por qué la  $E_D(\text{H}_2) < 2 \cdot E_D(\text{H}_2^+)$ ?

repulsión  
interelectrónica

# Etiquetando orbitales especiales: Homo, Lumo y Somo

- **Homo:** *Highest Occupied Molecular Orbital*
- **Lumo:** *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- **Somo:** *Singly Occupied Molecular Orbital*

# ¿Cuál es el orden de enlace para $\text{H}_2^-$ ?



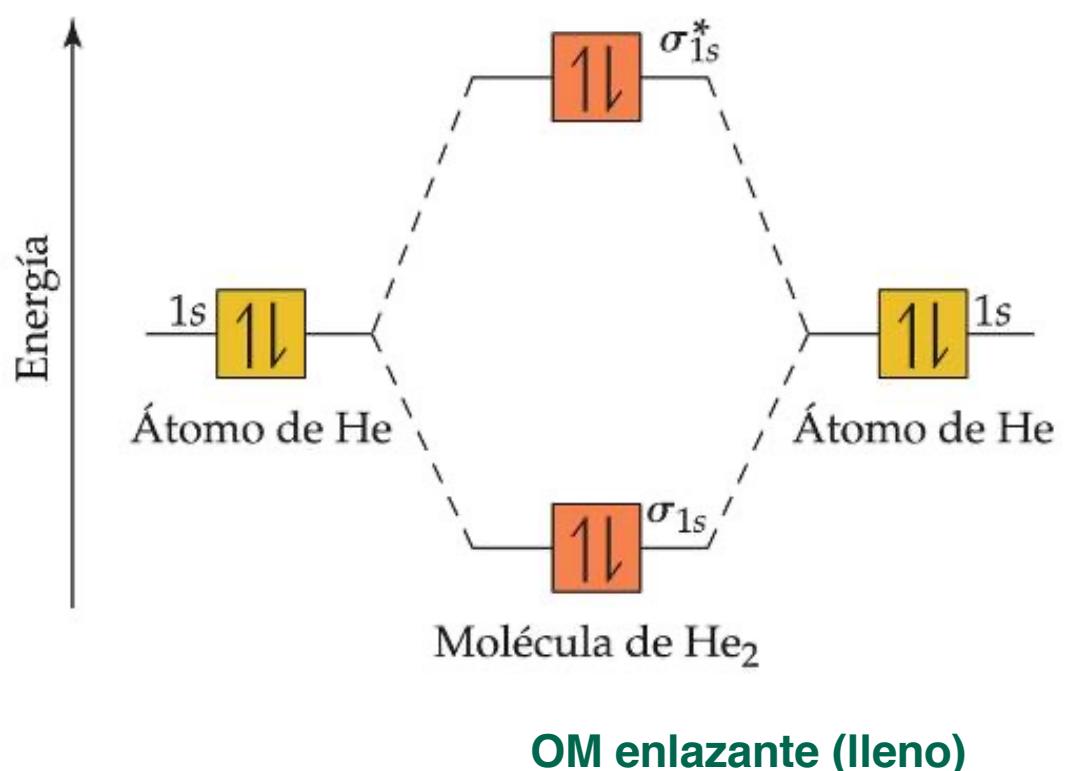
(a)

# Molécula de He<sub>2</sub>

- En el caso del He<sub>2</sub>, el orden de enlace sería = 0

**Predicción: la molécula He<sub>2</sub> no será una especie estable**

La molécula sí que se ha detectado pero en condiciones extremas y se ha estimado que la energía de enlace es 0,01 kJ/(mol de moléculas de He<sub>2</sub>). Compáralo con la energía de enlace del H<sub>2</sub>.

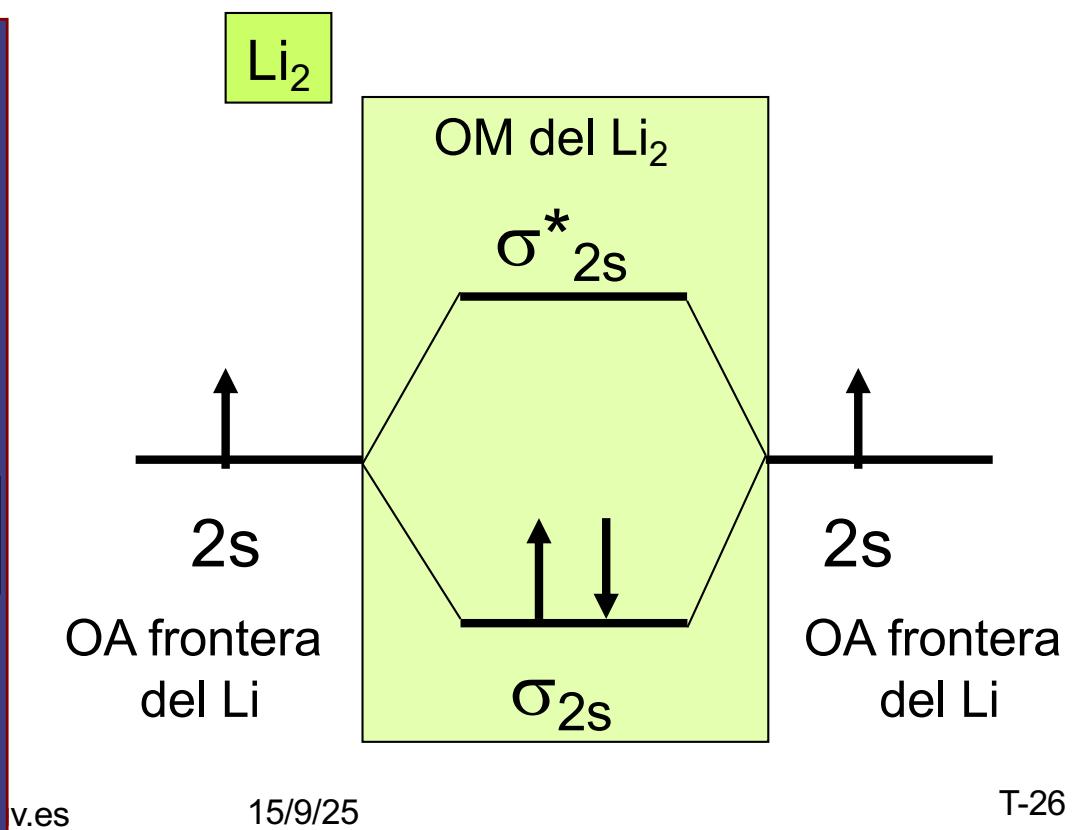
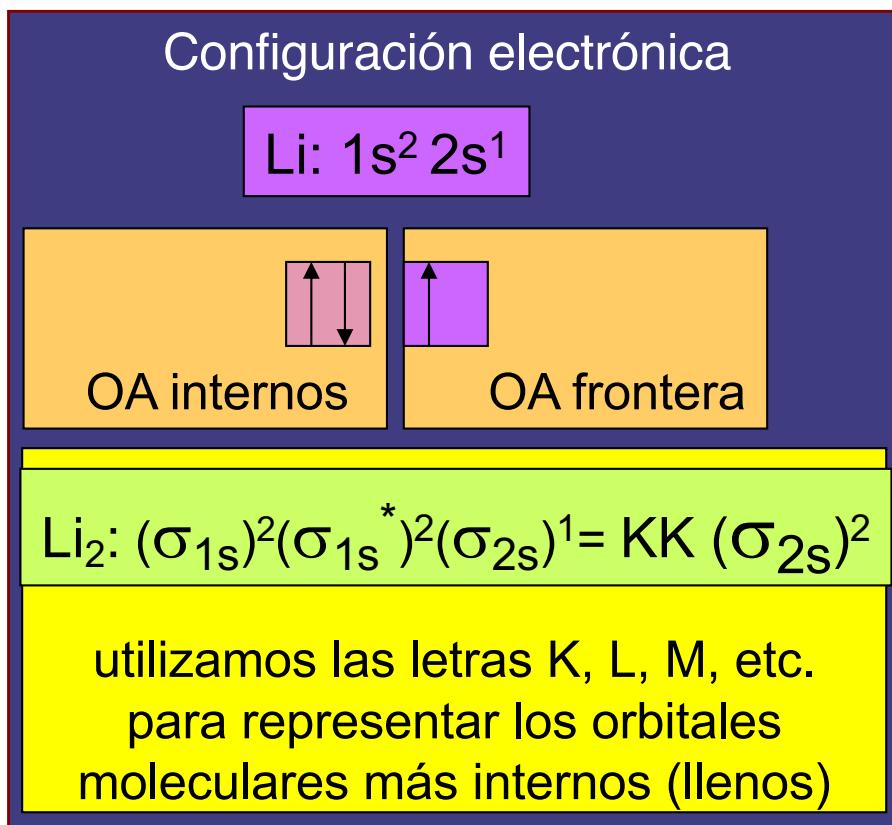


OM antienlazante (lleno)

OM enlazante (lleno)

# Moléculas diatómicas del segundo periodo

- **Orbitales atómicos frontera:** son los orbitales atómicos ocupados más externos. Son los que se combinan para formar el enlace. **Son los de las subcapas más externas**
- El Li es el elemento más sencillo de este segundo periodo. En fase sólida o líquida presenta un enlace metálico pero en fase gaseosa hay evidencias de la formación de la molécula  $\text{Li}_2(\text{g})$ .
  - ◆ el orbital 1s es un orbital interno. Se asume que no participa en el enlace
  - ◆ el orbital 2s es el **orbital frontera**. **Participa principalmente en el enlace**

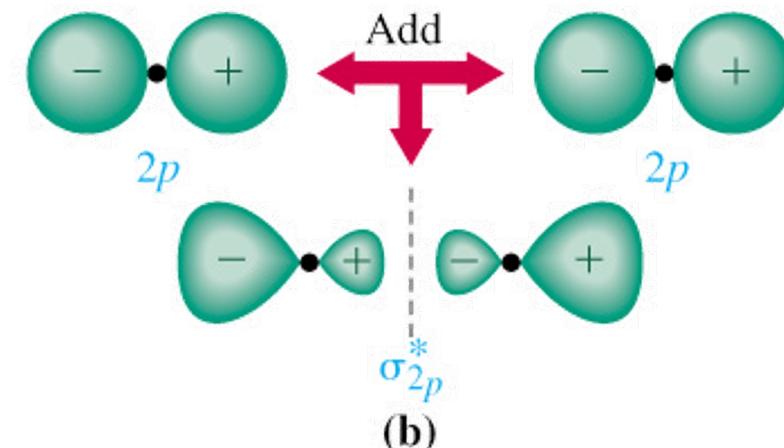
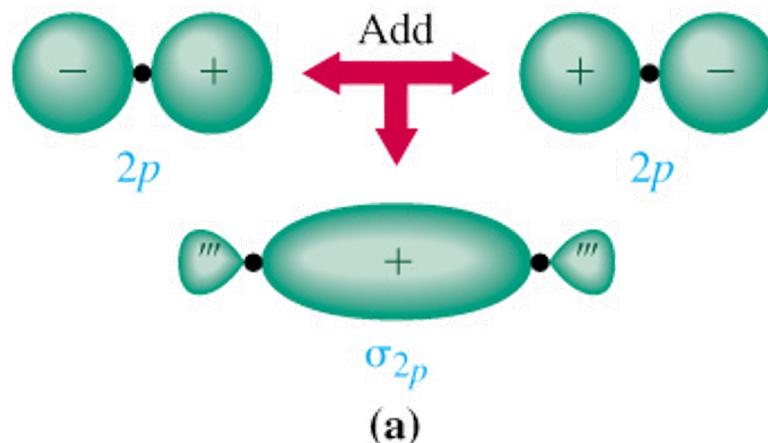


# Combinando orbitales $p$

- Los orbitales  $p$  son **direccionales**
- Debido a su forma y orientación, los orbitales  $p$  pueden solapar entre sí de dos formas diferentes:
  - ◆ De forma **frontal**: el solapamiento da lugar a OM de tipo  $\sigma$
  - ◆ De forma **lateral**: solapamiento menos eficiente. **Da lugar a OM de tipo  $\pi$**
- Por razones de disposición espacial, de cada conjunto de orbitales  $p$  ( $p_x, p_y, p_z$ ) sólo uno de ellos es susceptible de combinarse de forma frontal. Los otros dos lo harán necesariamente de forma lateral.
- Se adopta por convenio que el **eje internuclear es el eje z**

# Solapamiento frontal de orbitales *p*

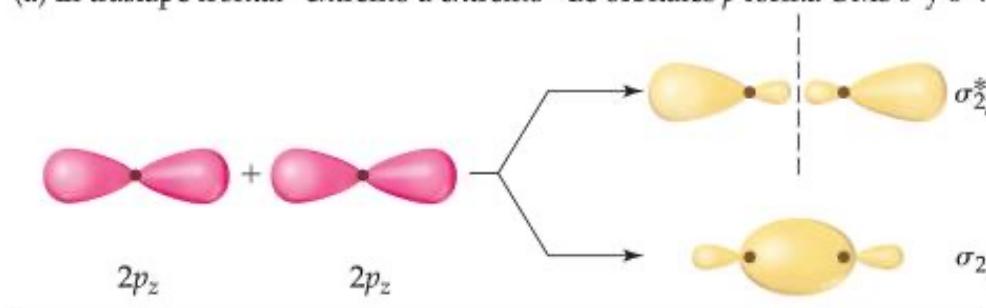
Formación de OM de **simetría sigma** partir de OA tipo *p*.  
**Solapamiento frontal**



Todos los OM **enlazantes** aumentan la densidad electrónica entre los núcleos

Todos los OM **antienlazantes** tienen un plano nodal perpendicular al eje nuclear

(a) El traslape frontal “extremo a extremo” de orbitales *p* forma OM $s \sigma$  y  $\sigma^*$ .

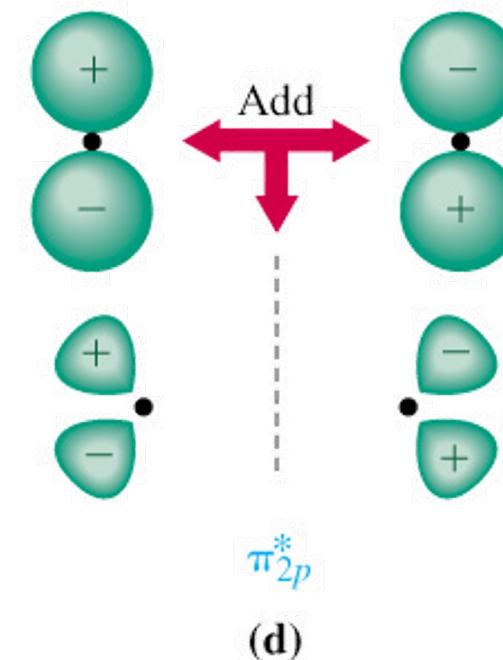
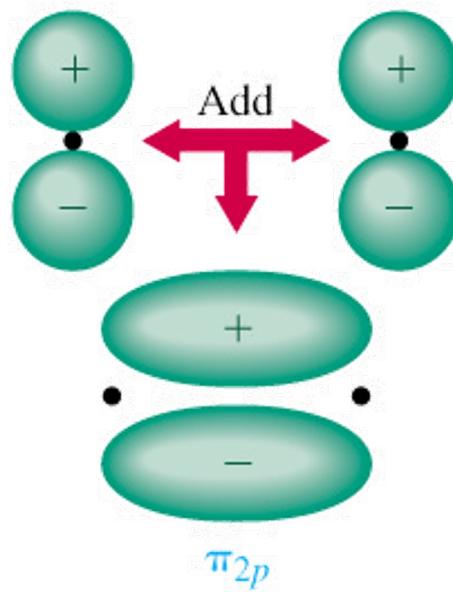


OM sigma de carácter **antienlazante**

OM sigma de carácter **enlazante**

# Solapamiento lateral de orbitales *p*

Formación de OM de simetría  $\pi$ , a partir de OA tipo *p*.  
Solapamiento lateral



Interacción constructiva

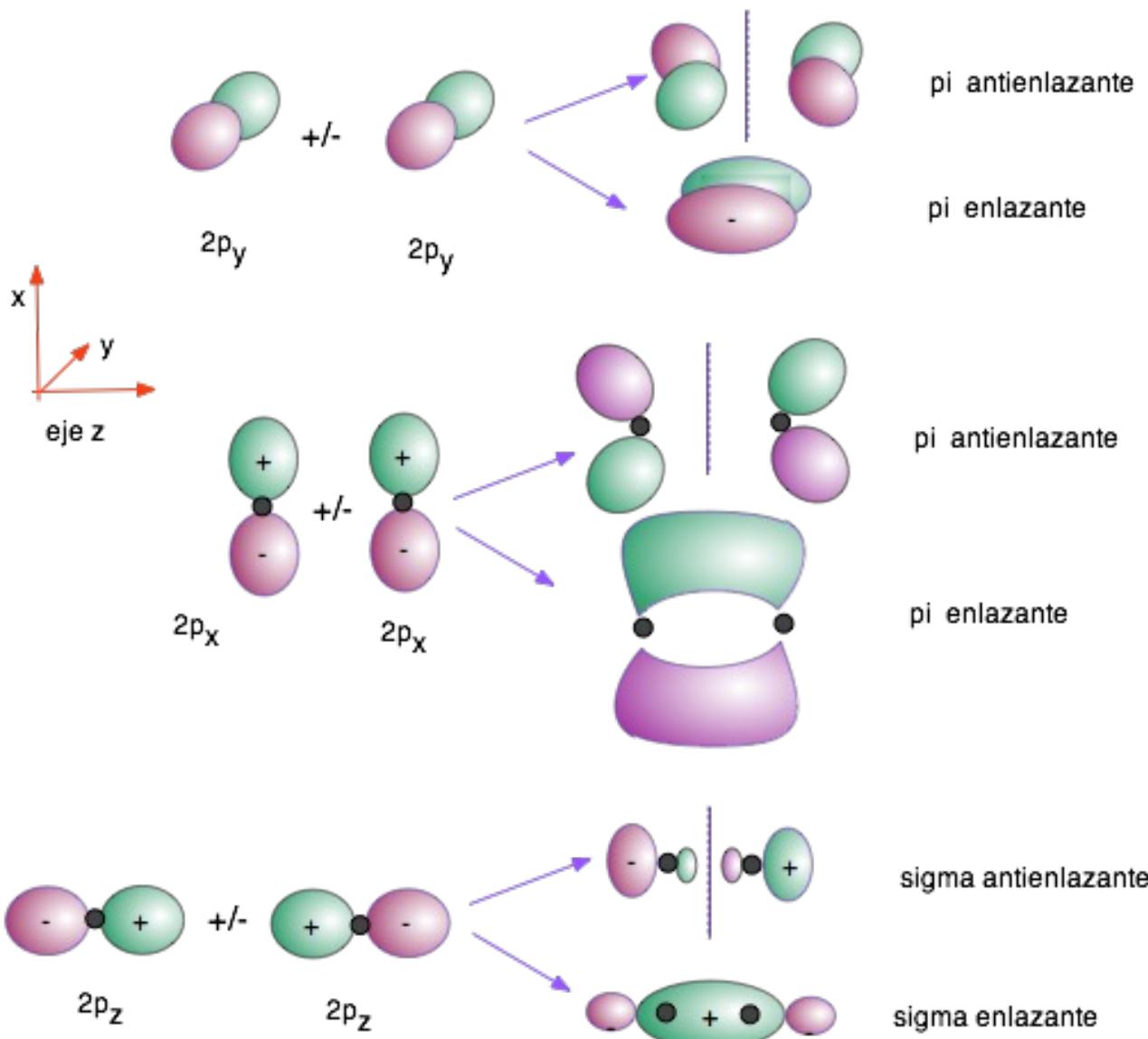
OM  $\pi$  de carácter  
enlazante

Interacción destructiva

OM  $\pi$  de carácter  
antienlazante

**¿Qué solapamiento es más eficaz,**

**...el frontal o el lateral?**



OM tipo  $\pi$

idéntica energía

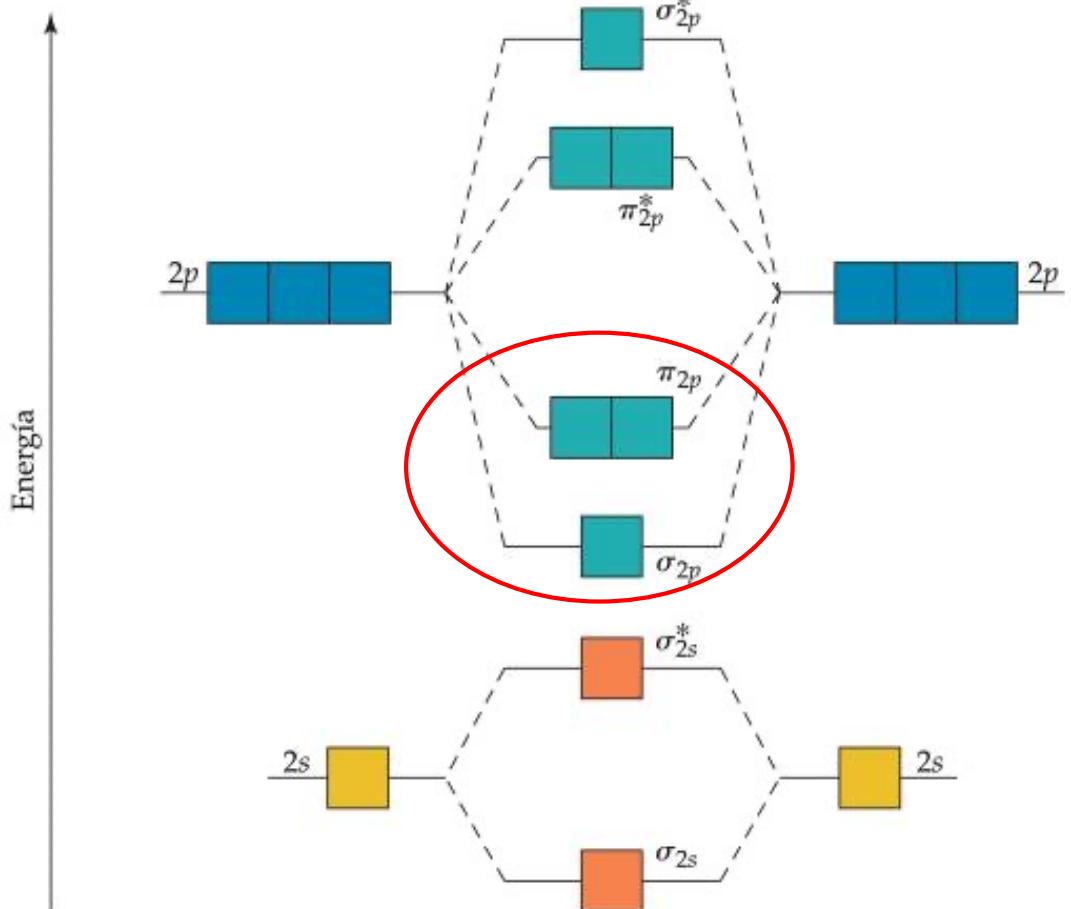
OM tipo  $\pi$

OM tipo  $\sigma$

# Diagrama de energías

- El diagrama de OM esperable en función de la eficacia del solapamiento es el que se muestra
- Hay orbitales moleculares de enlace  $\sigma$  y  $\pi$  y orbitales moleculares de antienlace  $\sigma^*$  y  $\pi^*$ .
- **La energía del orbital  $\sigma_{2p}$  es menor que la de los orbitales  $\pi_{2p}$  porque el solapamiento es mas eficaz**

Este diagrama solo es válido para O<sub>2</sub> y F<sub>2</sub>. Se han omitido los orbitales  $\sigma_{1s}$  y  $\sigma^*_{1s}$

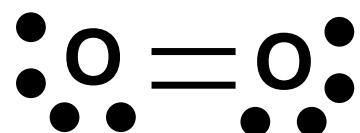


# Ocupación de los orbitales moleculares

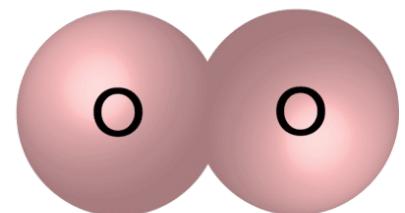
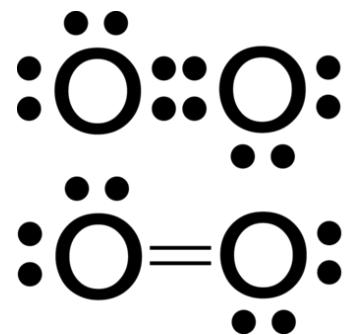
- Los OM se ocupan en orden creciente de energías
  - ◆ Los electrones se acomodan en el OM de menor energía, después en los orbitales de energías cada vez mas alta
- De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cada OM puede alojar hasta dos electrones.
  - ◆ Si dos electrones están presentes en un OM, deben estar apareados
- Si hay disponible mas de un OM de la misma energía, los electrones se distribuyen de forma que ocupen el máximo de orbitales y adoptan espines paralelos (regla de Hund)

# La molécula de O<sub>2</sub>. Un problema pendiente

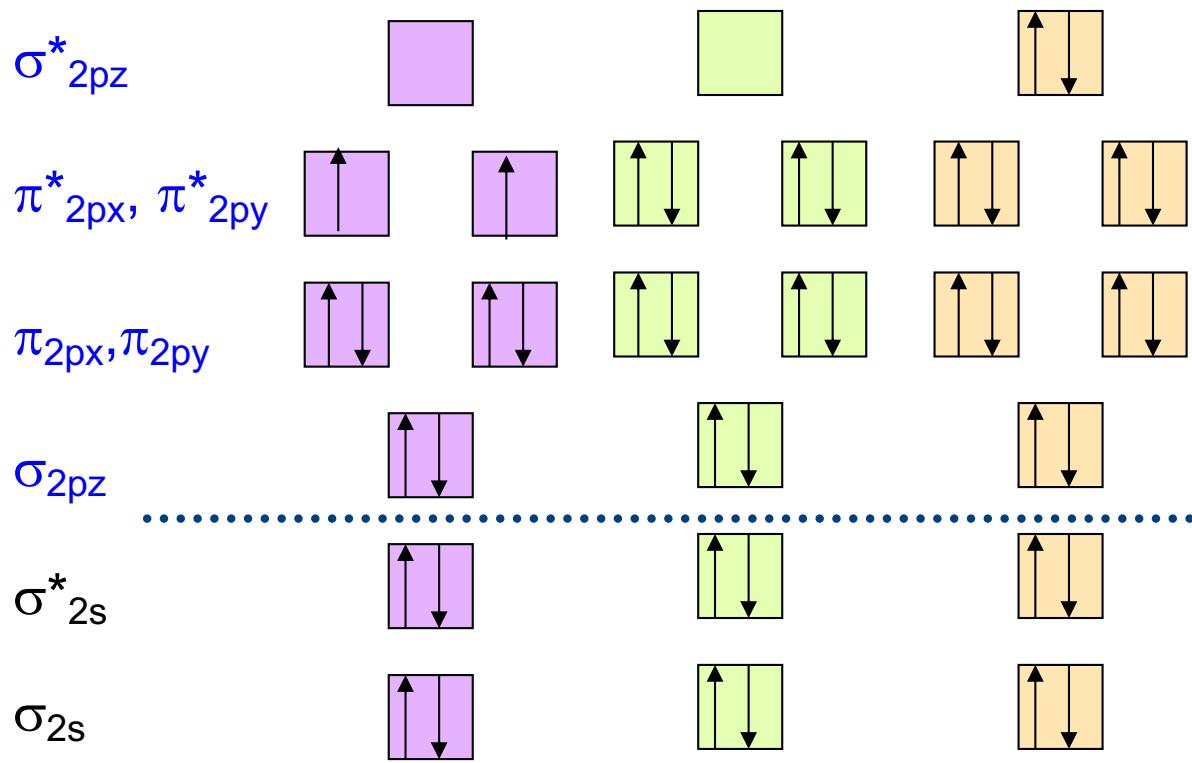
- Se trata de una molécula paramagnética, lo que supone que necesariamente debe tener **electrones desapareados**
- Sin embargo, la estructura de Lewis que habitualmente se propone supone que todos los electrones están apareados



**Este conflicto no se puede resolver en un modelo de enlaces localizados**



# Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos pesados



La TOM explica por qué la molécula de O<sub>2</sub> es paramagnética

	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	<del>Ne<sub>2</sub></del>	Molécula inexistente. OE=0
orden de enlace	2	1	0	
magnetismo	P	D	D	
E <sub>D</sub> (kJ/mol)	498	156	---	
d(pm)	121	142	--	5/9/25

# Diagrama de energía. Homonucleares del 2º periodo. Átomos ligeros

- Para átomos pesados como F, con una elevada  $Z_{\text{ef}}$ , la diferencia de energía 2s—2p es 2,5 MJ·mol<sup>-1</sup>; muy grande lo que asegura la no interacción entre estos OA.
- Para los átomos ligeros (comienzo del periodo) esta diferencia es de sólo 0,2 MJ·mol<sup>-1</sup>. Los orbitales 2s y 2p están muy próximos en energía y pueden interaccionar de un modo efectivo
- El diagrama de OM se altera.  
**Se invierte el orden de los orbitales  $\sigma(2p)$  y  $\pi(2p)$**

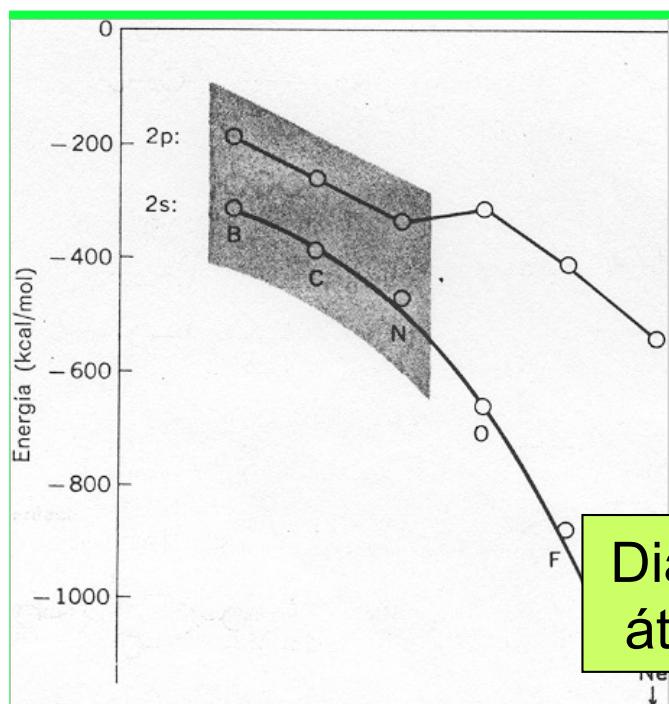
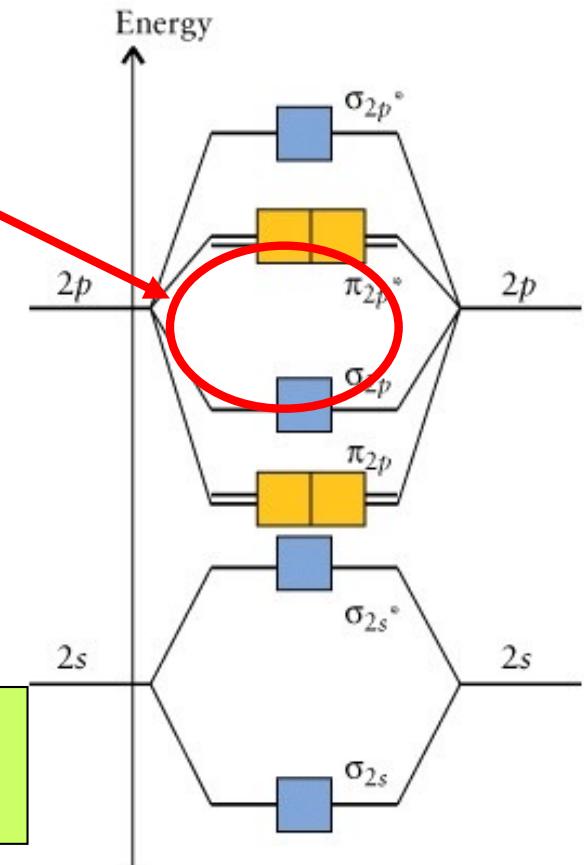
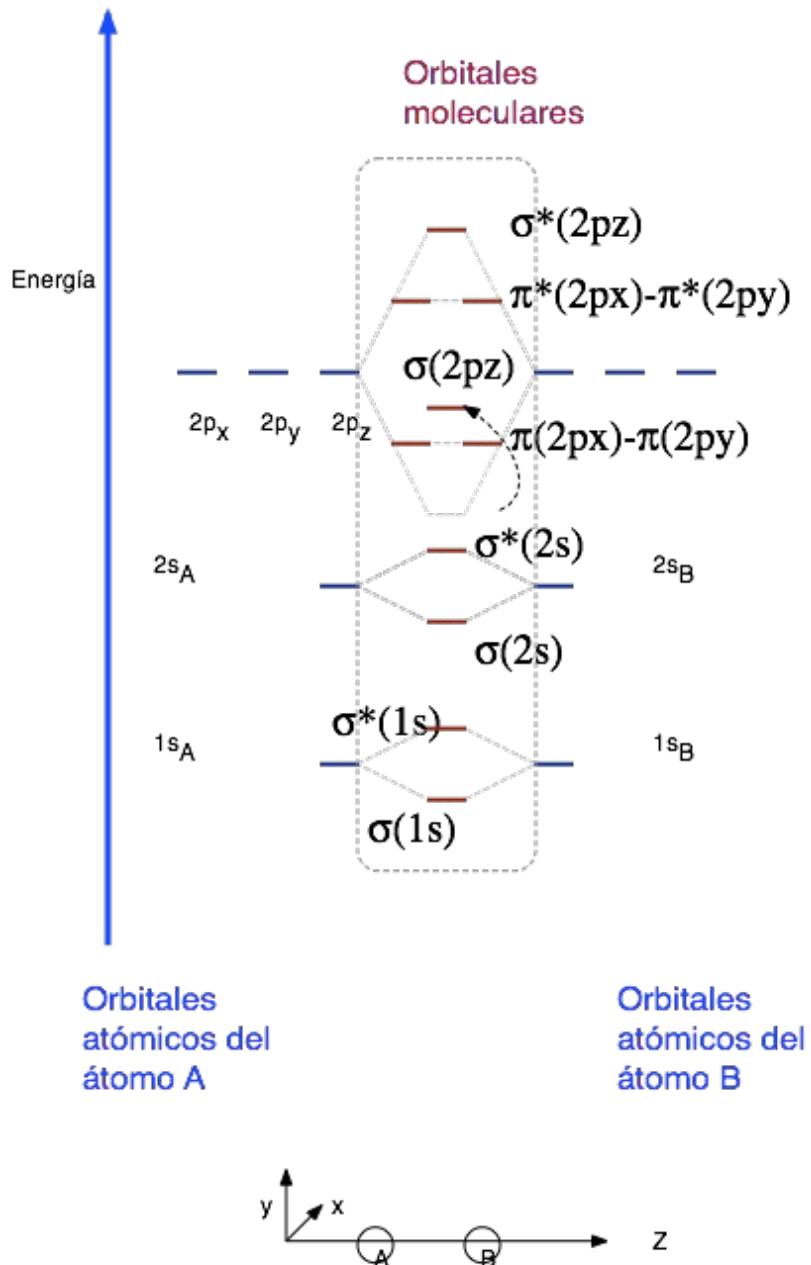


Diagrama de energía válido para  
átomos ligeros ( $Z \leq 8$ ):  $\text{Li}_2, \dots, \text{N}_2$



# Diagrama orbital alternativo

- Diagrama orbital para el caso de que la interacción entre los orbitales 2s de un átomo y 2p del otro sea importante



# Diagramas de OM del segundo periodo

Interacción 2s-2p grande			Interacción 2s-2p pequeña		
B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$					
$\pi_{2p}^*$					
$\sigma_{2p}$					
$\pi_{2p}$					
$\sigma_{2s}^*$					
$\sigma_{2s}$					

Diagrama de los orbitales moleculares para las interacciones 2s-2p grande y 2s-2p pequeña en moléculas diatómicas del segundo periodo. Los orbitales se representan como cuadrados que contienen electrones ( $\uparrow\downarrow$ ). Los orbitales ocupados están resaltados con un cuadro naranja, y los vacíos con un cuadro verde.

Orden de enlace	1	2	3	2	1	0
Entalpía de enlace (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Longitud de enlace (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Comportamiento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—

# Configuración electrónica de la molécula

Molécula	electrones	configuración electrónica	O.E.	E(KJ/mol)	Distancia (pm)
N <sub>2</sub>	14	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2pz}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}$ ) <sup>2</sup>	3	710	109,4
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2pz}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}$ ) <sup>1</sup>	2,5	624	115
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2pz}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}^*$ ) <sup>1</sup>	2,5	610	115
O <sub>2</sub>	16	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2pz}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}^*$ ) <sup>1</sup> ( $\pi_{2py}^*$ ) <sup>1</sup>	2	498	121
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	17	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2pz}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}^*$ ) <sup>1</sup>	1,5	490	120,7
F <sub>2</sub>	18	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2pz}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}^*$ ) <sup>2</sup>	1	156	142
Ne <sub>2</sub>	20	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2pz}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2px}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2py}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2pz}^*$ ) <sup>2</sup>	0	-	-

Cuando se arranca un electrón de la molécula de N<sub>2</sub>, formándose el catión N<sub>2</sub><sup>+</sup> el enlace se debilita y aumenta la distancia de enlace. Cuando se arranca un electrón del O<sub>2</sub>, formándose el catión O<sub>2</sub><sup>+</sup>, el enlace se fortalece y la distancia se acorta.

¿Puedes explicar esta diferencia?

# Datos adicionales

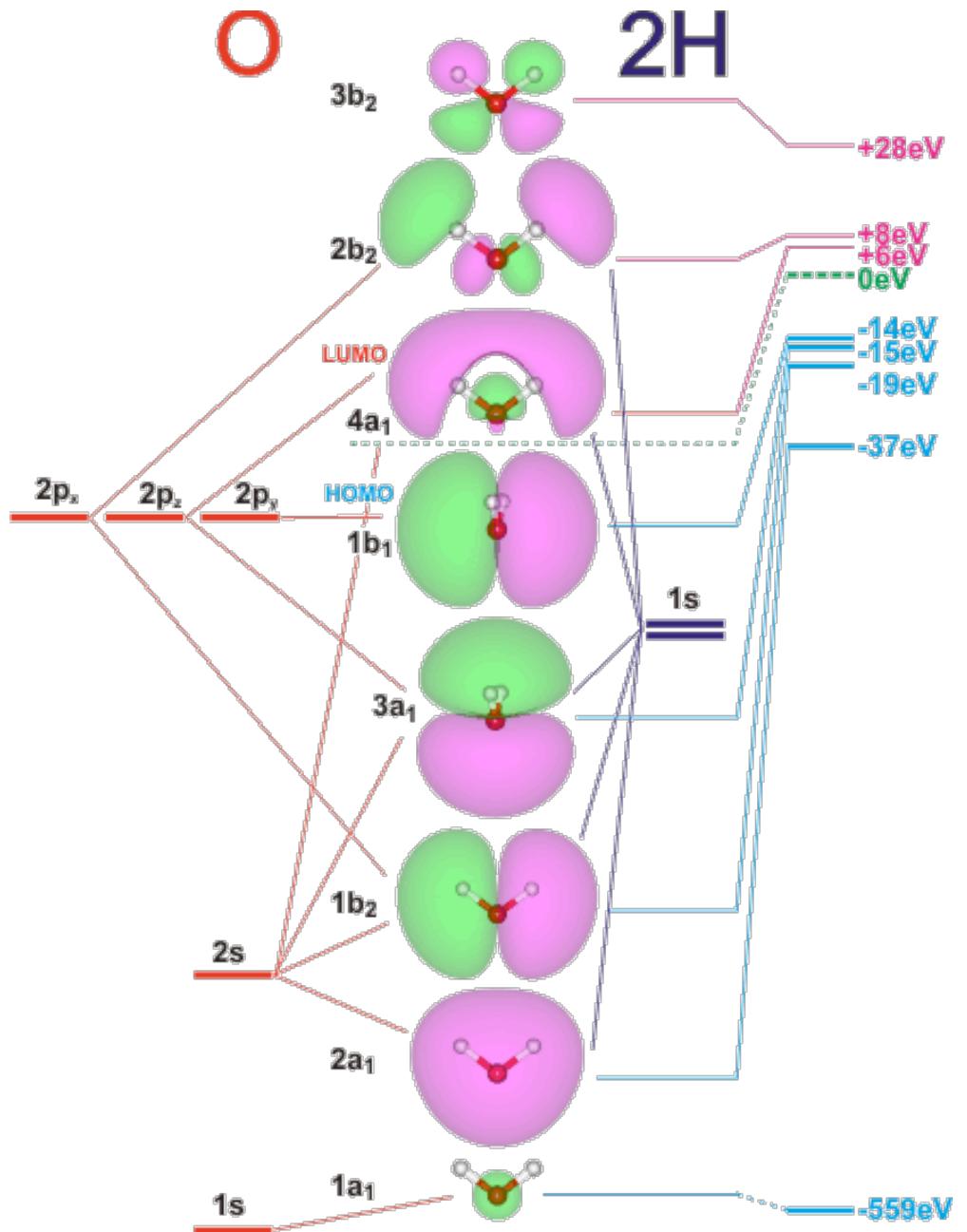
Molécula	$\text{Li}_2$	$\text{Na}_2$	$\text{K}_2$	$\text{Rb}_2$
$E_D$ (kJ/mol)	104,5	73	49,5	45,1
d (pm)	268	308	392	----

Molécula	$\text{F}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
$E_D$ (kJ/mol)	150,5	238,6	190	148,6
d (pm)	142	199	228	267

- Energía de enlace en moléculas  $A_2$  del mismo grupo de la TP:
  - ◆ en general, disminuye al aumentar el número cuántico principal de los OA's que se solapan debido a que el solapamiento de OA's menos efectivo al aumentar  $n$
  - ◆ El  $\text{F}_2$  presenta una singularidad, ¿por qué?

# TOM vs EV

- La TOM es capaz de explicar hechos que no permite la teoría de enlace de valencia.
- Sin embargo, incluso para moléculas sencillas, es necesario hacer complejos cálculos para hacer cualquier tipo de predicción (por ejemplo H<sub>2</sub>O)



## **Para estudiar mas**

Diagrams de OM para moléculas diatómicas  
heteronucleares  
(ver capítulo 9 del Brown)