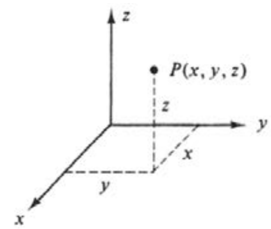
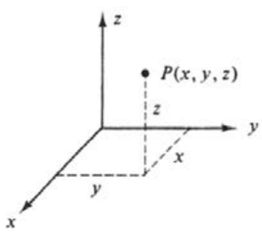
C3. Simetria

C3.1 Una de les formes d'expressar les operacions de simetria és mitjançant representacions matricial de les diferents operacions de simetria. Aquesta matriu, multiplicada per les coordenades inicials de l'objecte, les transforma en les noves coordenades de l'objecte un cop aplicada l'operació de simetria. Suposant que tenim el punt (x,y,z), escriviu la representació matricial per a les següents operacions.

(a) E
(b) C_2 (agafant l'eix de les z com eix de rotació)
(c) σ_{xy}
(d) Centre d'inversió (i) – (centre de coordenades)
(e) S_2



Solució:



(a) E

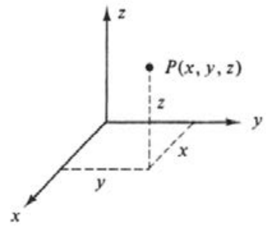
$$(x,y,z)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}=(x,y,z)$$

(b) C_2 (agafant l'eix de les z com eix de rotació)

$$(x,y,z)\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}=(-x,-y,z)$$

(c) σ_{xy}

$$(x,y,z)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}=(x,y,-z)$$



(d) Centre d'inversió (i) – (centre de coordenades)

$$(x,y,z)\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (-x,-y,-z)$$

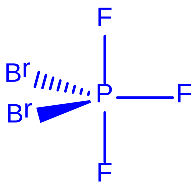
(e) S_2

Un S_2 coincideix amb un centre d'inversió (i), per tant:

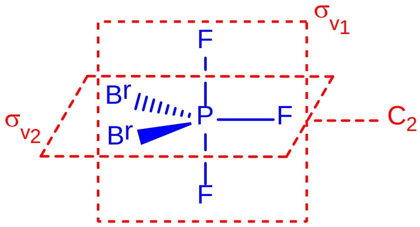
$$(x,y,z)\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (-x,-y,-z)$$

C3.2 Per la molècula PBr_2F_3:
(a) Determina els elements de simetria i les operacions de simetria que presenta
(b) Determina quin és el seu grup puntual
(c) Demostra que les seves operacions de simetria formen un grup
(d) Determina quines operacions de simetria compleixen la propietat commutativa

Dades: Geometria del PBr_2F_3:



(a) Elements de simetria:



Totes les molècules tenen l'element identitat (E); per tant els elements de simetria són:

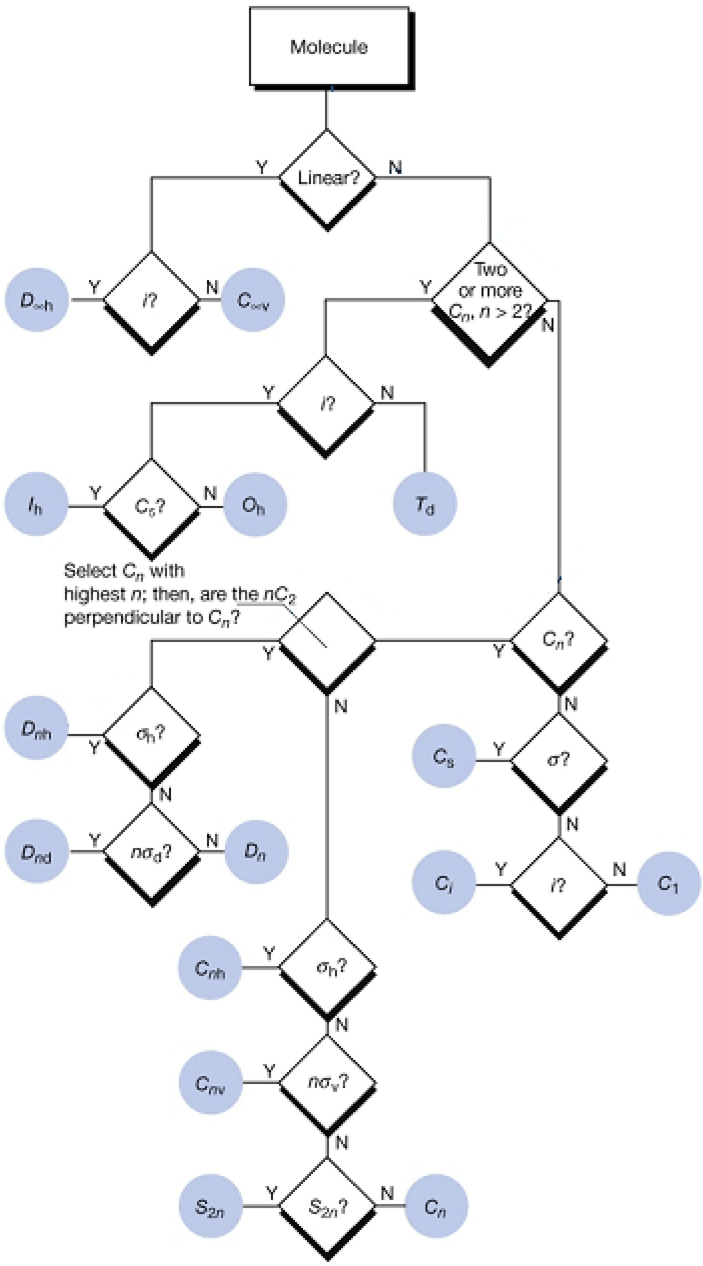
E, C_2, σ_{v1} i σ_{v2}.

Operacions de simetria:

Element	Operacions
E	E
C_2	C_2^1, $C_2^2 = E$
σ_{v1}	σ_{v1}^1, $\sigma_{v1}^2 = E$
σ_{v2}	σ_{v2}^1, $\sigma_{v2}^2 = E$

Per tant les operacions de simetria són: E, C_2^1 (que anomenarem C_2), σ_{v1}^1i σ_{v2}^1 (que anomenarem σ_{v1}i σ_{v2} respectivament).

(c)



1. No es lineal
2. No hi ha mes de un C_n and n>2.
3. Si hi ha un C_n.
4. No hi ha dos C_2 perpendiculars al C_2.
5. No hi ha un pla de simetria horitzontal.
6. Si hi ha dos plans de simetria verticals.
5. Per tant es tracta d'una molècula del grup puntual: C_{2v}.

(c) Propietats que ha de complir un grup:

I. Qualsevol combinació de dos o més elements del grup ha de ser equivalent a un altre element del mateix grup.

II. Element neutre: Al grup ha d'existir un element que en combinar-se amb els altres els deixa inalterats.

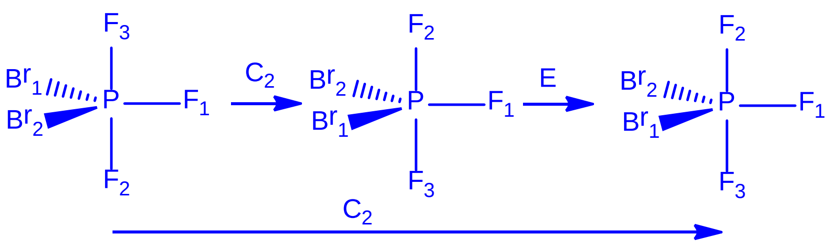
III. Qualsevol combinació de tres o més elements del grup ha de complir la propietat associativa.

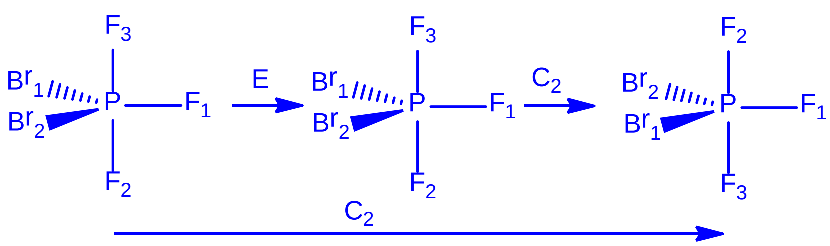
IV. Qualsevol element del grup ha de tenir el seu propi invers.

Per a les operacions de simetria, podem dir:

II. Element neutre. L'operació identitat (E) correspon a no fer res. En general: $E\hat{A} = \hat{A} = \hat{A}E$

$EC_2 = C_2 = C_2E$





De la mateixa forma:

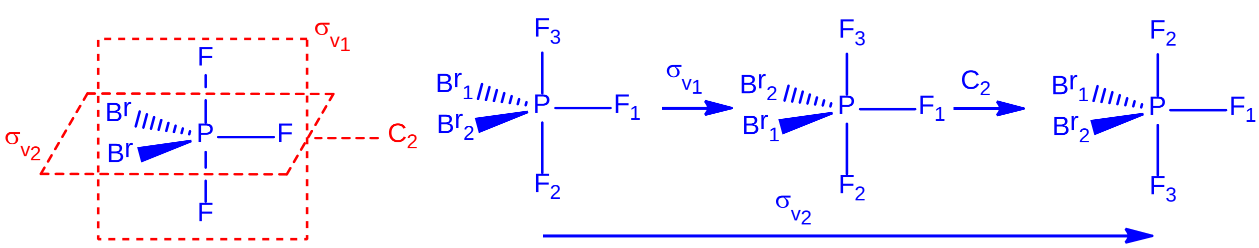
$E\sigma_{v1} = \sigma_{v1} = \sigma_{v1}E$

$E\sigma_{v2} = \sigma_{v2} = \sigma_{v2}E$ i

$EE = E^2 = E$

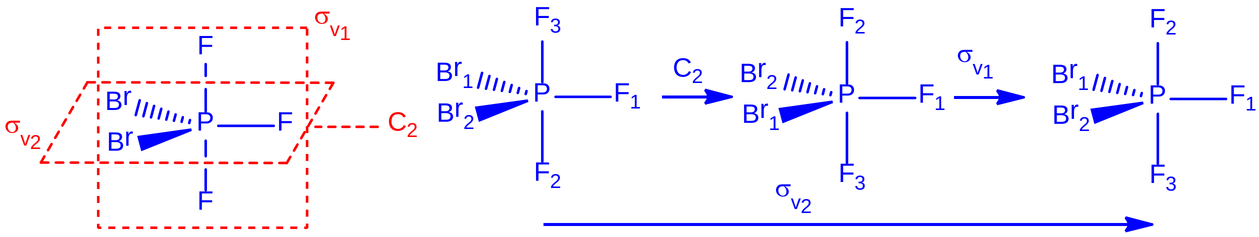
I. Qualsevol combinació de dos o més elements del grup ha de ser equivalent a un altre element del mateix grup.

$C_2\sigma_{v1} =$



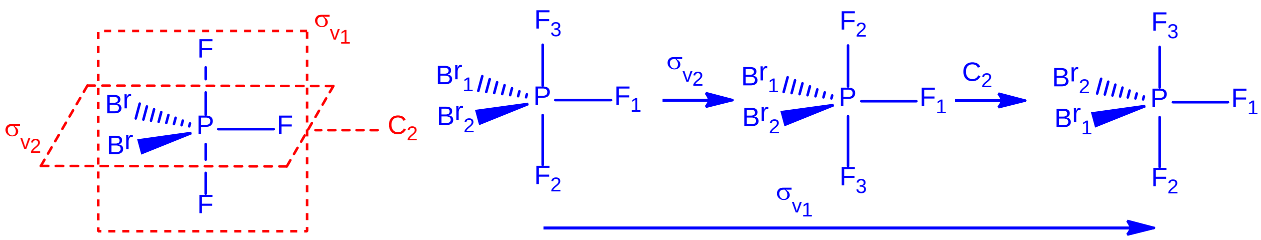
$C_2\sigma_{v1} = \sigma_{v2}$

$\sigma_{v1}C_2$



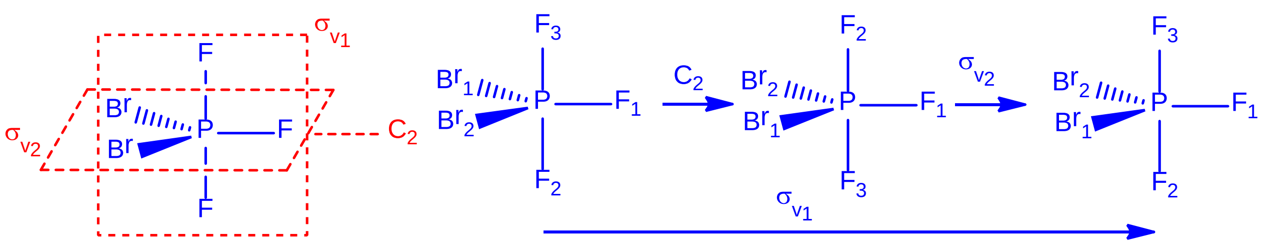
$\sigma_{v1}C_2 = \sigma_{v2}$ per tant $C_2\sigma_{v1} = \sigma_{v1}C_2 = \sigma_{v2}$

$C_2\sigma_{v2}$



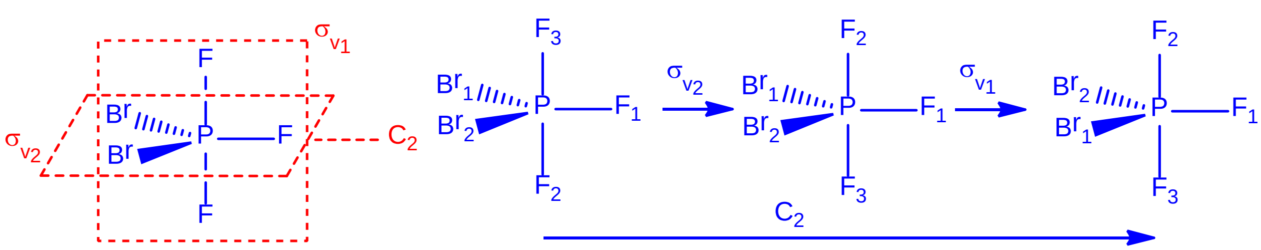
$C_2\sigma_{v2} = \sigma_{v1}$

$\sigma_{v2}C_2$



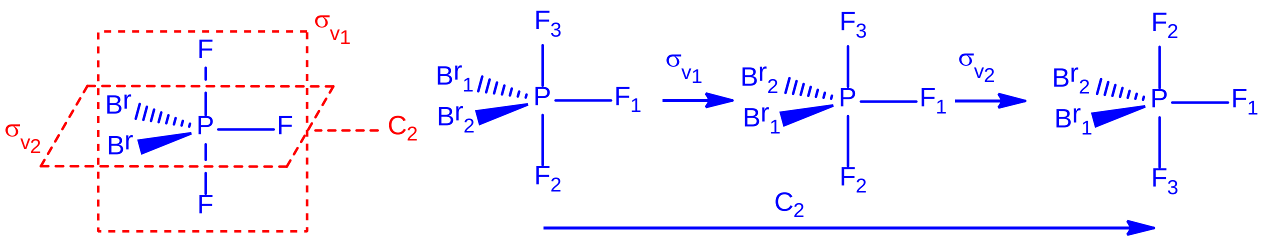
$\sigma_{v2}C_2 = \sigma_{v1}$ per tant $C_2\sigma_{v2} = \sigma_{v2}C_2 = \sigma_{v1}$

$\sigma_{v1}\sigma_{v2}$



$\sigma_{v1}\sigma_{v2} = C_2$

$\sigma_{v2}\sigma_{v1}$



$\sigma_{v2}\sigma_{v1} = C_2$ per tant $\sigma_{v1}\sigma_{v2} = \sigma_{v2}\,\sigma_{v1} = C_2$

Segons això i tenint en compte la propietat 2: es compleix la propietat 1.

III. Tenint en compte els resultats de la propietat 1 i les dades de la taula anterior:

$C_2(\sigma_{v1}\sigma_{v2}) = C_2C_2 = C_2^2 = E$	$(C_2\sigma_{v1})\sigma_{v2} = \sigma_{v2}\sigma_{v2} = \sigma_{v2}^2 = E$
$C_2(\sigma_{v2}\sigma_{v1}) = C_2C_2 = C_2^2 = E$	$(C_2\sigma_{v2})\sigma_{v1} = \sigma_{v1}\sigma_{v1} = \sigma_{v1}^2 = E$
$\sigma_{v1}(C_2\sigma_{v2}) = \sigma_{v1}\sigma_{v1} = \sigma_{v1}^2 = E$	$(\sigma_{v1}C_2)\sigma_{v2} = \sigma_{v2}\sigma_{v2} = \sigma_{v2}^2 = E$
$\sigma_{v1}(\sigma_{v2}C_2) = \sigma_{v1}\sigma_{v1} = \sigma_{v1}^2 = E$	$(\sigma_{v1}\sigma_{v2})C_2 = C_2C_2 = C_2^2 = E$
$\sigma_{v2}(C_2\sigma_{v1}) = \sigma_{v2}\sigma_{v2} = \sigma_{v2}^2 = E$	$(\sigma_{v2}C_2)\sigma_{v1} = \sigma_{v1}\sigma_{v1} = \sigma_{v1}^2 = E$
$\sigma_{v2}(\sigma_{v1}C_2) = \sigma_{v2}\sigma_{v2} = \sigma_{v2}^2 = E$	$(\sigma_{v2}\sigma_{v1})C_2 = C_2C_2 = C_2^2 = E$

IV. Element invers

Sabem que:

$C_2^2 = E$

$\sigma_{v1}^2 = E$

$\sigma_{v2}^2 = E$

Llavors:

$(C_2^1)^{-1} = C_2^1$

$(\sigma_{v1}^1)^{-1} = \sigma_{v1}^1$

$(\sigma_{v2}^1)^{-1} = \sigma_{v2}^1$

En general sempre que es compleix:

$\sigma^{-1} = \sigma$

$(C_n^m)^{-1} = C_n^{(n-m)}$.

Exemple: $(C_4^1)^{-1} = C_4^3$

Les operacions de simetria de la molècula PBr_2F_3 formen, doncs, un grup

(d) Segons l’apartat (b)

$C_2\sigma_{v1} = \sigma_{v1}C_2 = \sigma_{v2}$,

$C_2\sigma_{v2} = \sigma_{v2}C_2 = \sigma_{v1}$

$\sigma_{v1}\sigma_{v2} = \sigma_{v2}\,\sigma_{v1} = C_2$

Segons l’apartat (b):

$EC_2 = C_2 = C_2E$,

$E\sigma_{v1} = \sigma_{v1} = \sigma_{v1}E$,

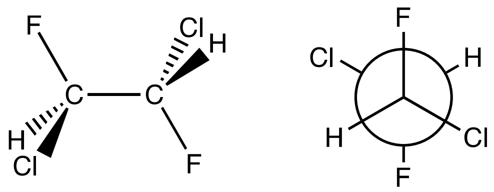
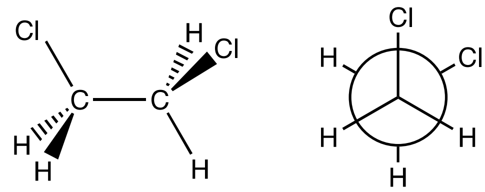
$E\sigma_{v2} = \sigma_{v2} = \sigma_{v2}E$

$EE = E^2 = E$

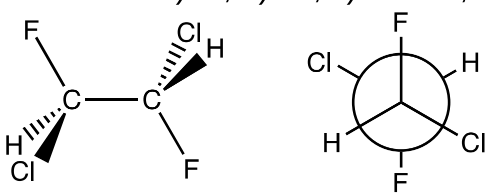
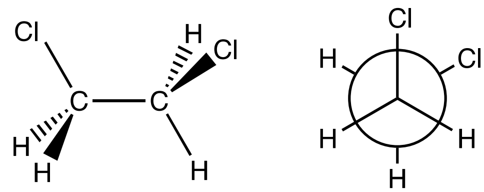
Conseqüentment, totes les operacions de simetria d’aquesta molècula compleixen la propietat commutativa.

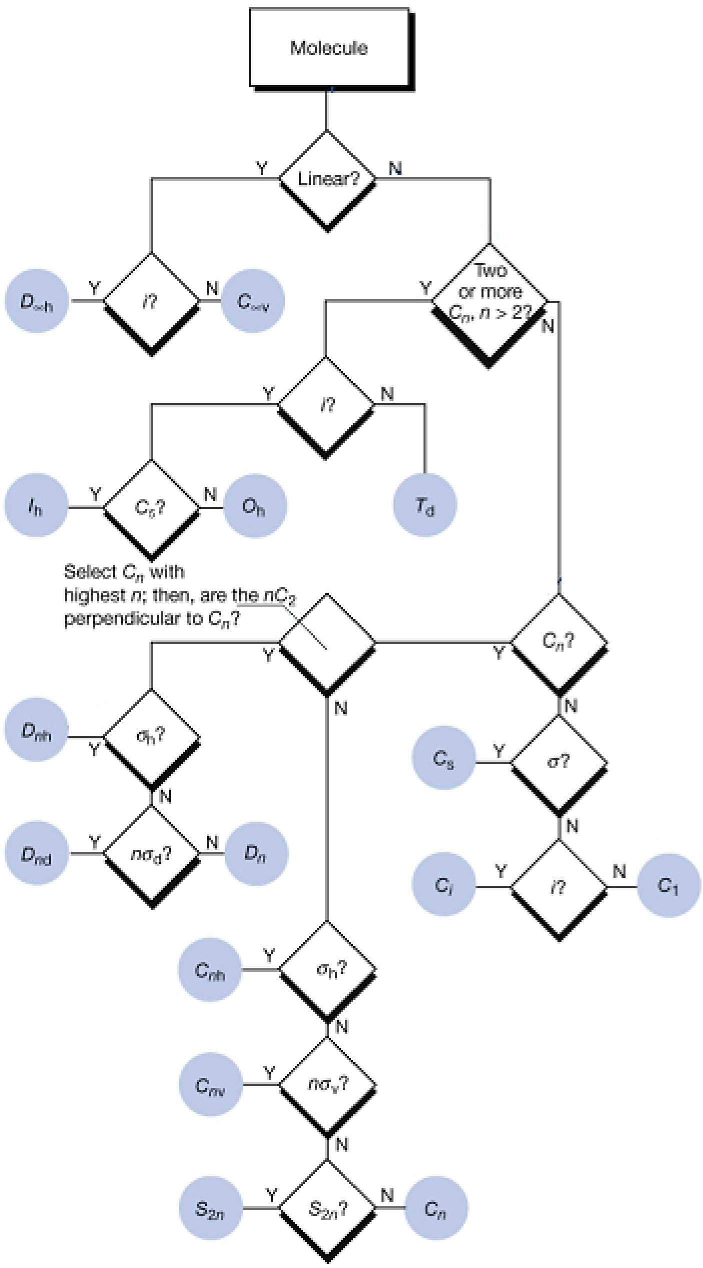
https://symotter.org/gallery

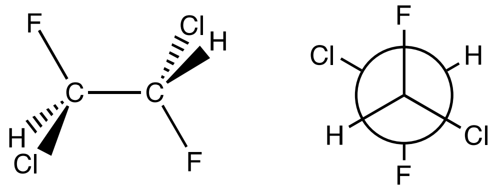
C3.3 Classifica segons els grups puntuals de simetria les molècules següents: a) FClHCCHFCl, b) ClH_2CCH_2Cl, c) ClHC=CHCl (en cis i trans).

(a)  b) 

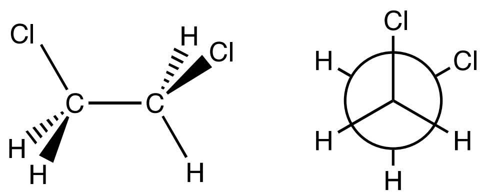
Solucions: a) C_i, b) C_2, c) cis C_{2v}, trans C_{2h}

 b) 



(a) 

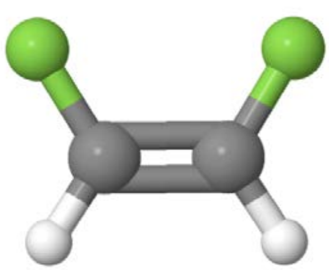
- No és lineal
- No té dos o més Cn amb n>2
- No Cn
- No Sigma
- **Sí i → C_i**

(b) 

- No lineal
- No té dos o més Cn amb n>2
- Sí C2
- No Cn perpendiculars
- No Sigma h
- No sigma v
- S4? NO
- → C_2

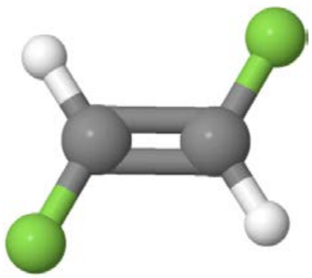
(c)

Cis



- No lineal
- No té dos o més Cn amb n>2
- C2 – Sí
- 2C2 Perpediculars a Cn – NO
- Sigma h NO
- Sigma v Sí → C_{2v}

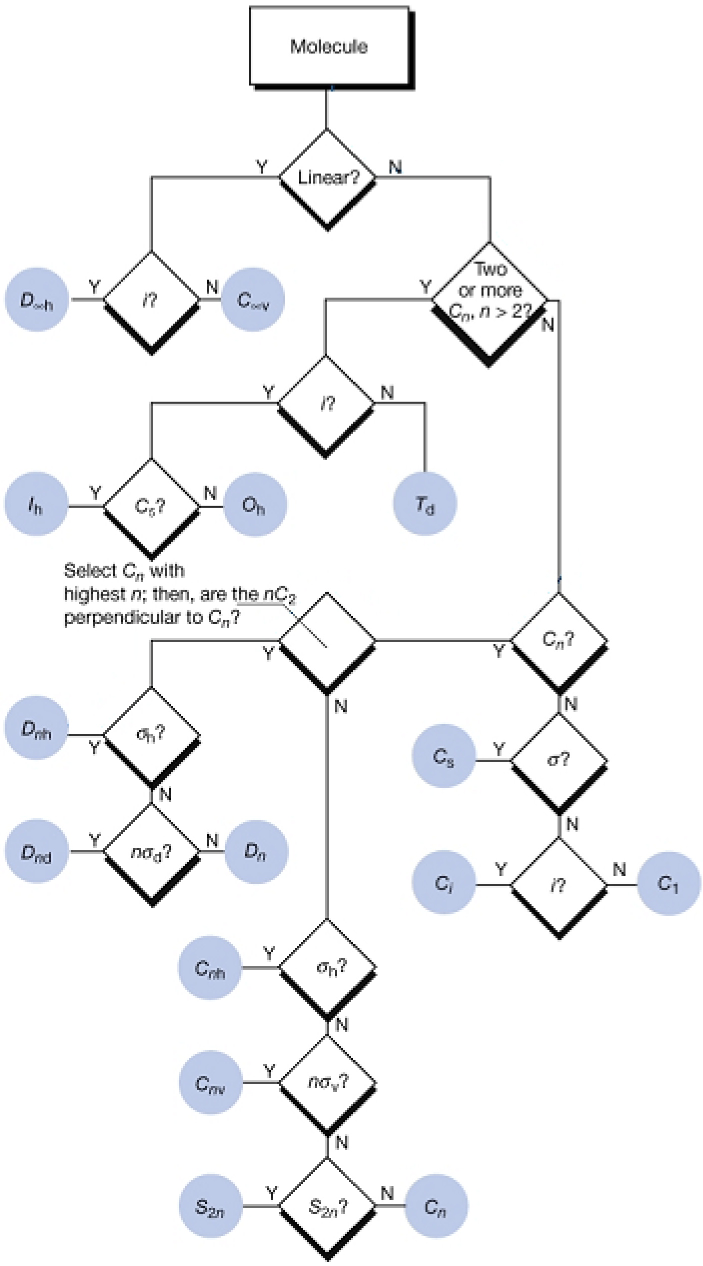
Trans

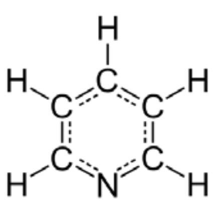


- No lineal
- No té dos o més Cn amb n>2
- C_2 – Sí
- $2C_2$ Perpediculars a Cn – NO
- Sigma h Sí ➔ C_{2h}

C3.4 Digueu, a partir de l'estudi de la simetria, si les següents molècules **seran polars** o no (a) piridina (b) nitroetà (c) $HgBr_2$ (lineal) (d) CH_3Cl (e) $SnCl_4$ (f) cis-butadiè (g) tras-butadiè

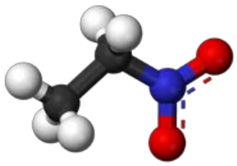
Tan sols seran polars el que pertanyin als grups C_{1m}, C_{nm}, C_s, C_{nv} i $C_{infinitv}$





(a) Piridina

C_{2v} Polar

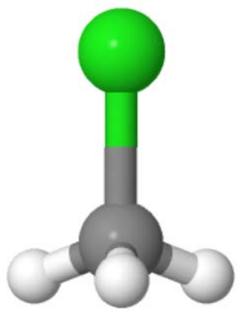


(b) Nitroetà

Cs Polar

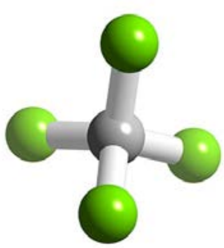
(c) $HgBr_2$

$D_{\infty h}$ Apolar



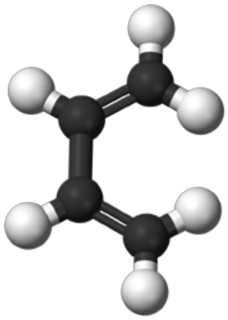
(d) CH_3Cl

C_{3v} Polar



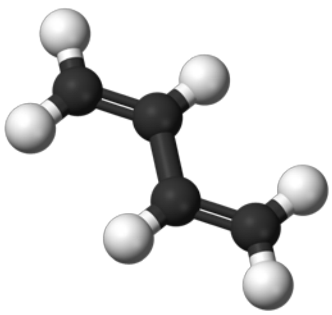
(e) SnCl4(IV)

Td, Apolar



(f) cis-butadiè

C_{2v}, Polar

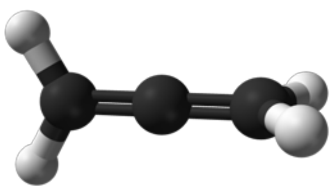


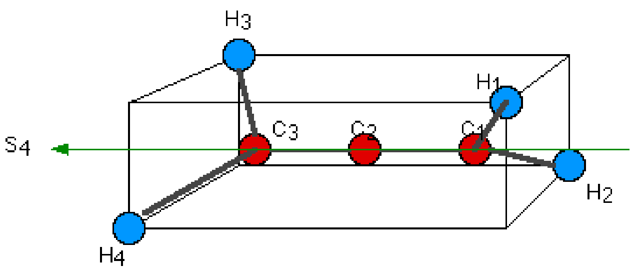
(g) tras-butadiè

C_{2h}, Apolar

C3.5 Comproveu que la molècula d'al·lè, $H_2C=C=CH_2$, presenta un eix de rotació impropi i que per tant no es quiral. En canvi, els seus derivats substituits (XHC=C=CCHX) si que esdevenen quirals. Comprova-ho.

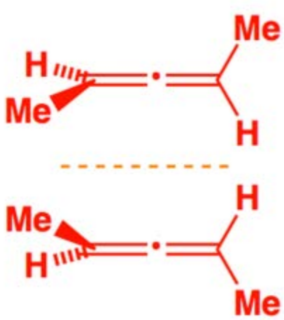
La geometria de l'Al·lè és:

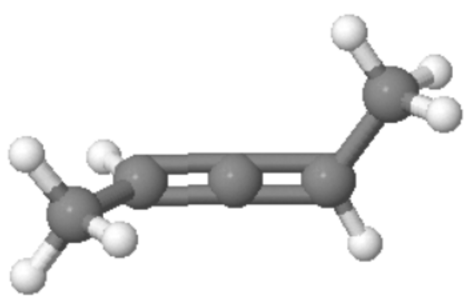




Al·le té un S4, el que fa que no sigui quiral, i sigui aquiral, mentre que si es substituiex un dels seus hidrògens aquesta molècula esdevé quiral. El curiós és que tot i no tenir cap carboni quiral, la molècula n'és.

http://www.chemtube3d.com/ClaydenAllenes.html





Ara la molècula ja no té el S4.