

Fonaments/Complements de química (PA1-PA2)

- Termodinàmica i equilibri
- Equilibris en dissolució
- Gasos
- Redox
- Diagrames de potencials
- Cinètica química
- **Simetria**

3. SIMETRIA MOLECULAR

3.1, Introducció a la simetria

3.2. Operacions i elements de simetria

3.2.1. Identitat (E)

3.2.2. Eix de simetria (C_n)

3.2.3. Pla de simetria (σ)

3.2.4. Centre d'inversió (i)

3.2.5. Eix de rotació impropri (S_n)

3.3. Introducció a la teoria de Grups

3.3.1. Propietats bàsiques d'un grup

3.4. Classificació de les molècules: Grups puntuals de simetria

3.4.1. Grups C_1 , C_i i C_s

3.4.2. Grups C_n , C_{nv} i C_{nh}

3.4.3. Grups D_n , D_{nh} i D_{nd}

3.4.4. Grups S_n

3.4.5. Grups cúbics

3.4.6. Exemple- PCl_5

3.5. Algunes conseqüències immediates de la simetria

3.5.1. Polaritat

3.5.2. Quiralitat

Simetria molecular

Introducció

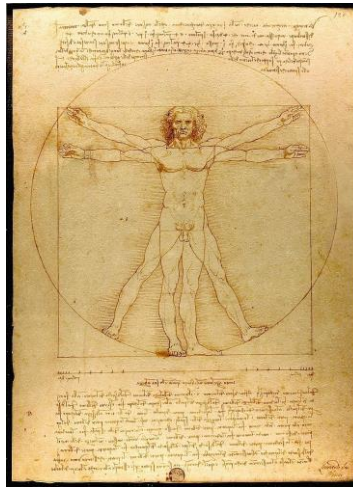
Simetria

Invariància davant possibles transformacions

Què és el que no varia?

**Objectes
Sistemes
Vectors
Equacions**

...



Quines són les possibles transformacions?

**Orientacions
Bescanvis
...
Translacions**

Estètica: sensació imprecisa d'harmonia, proporcionalitat i equilibri

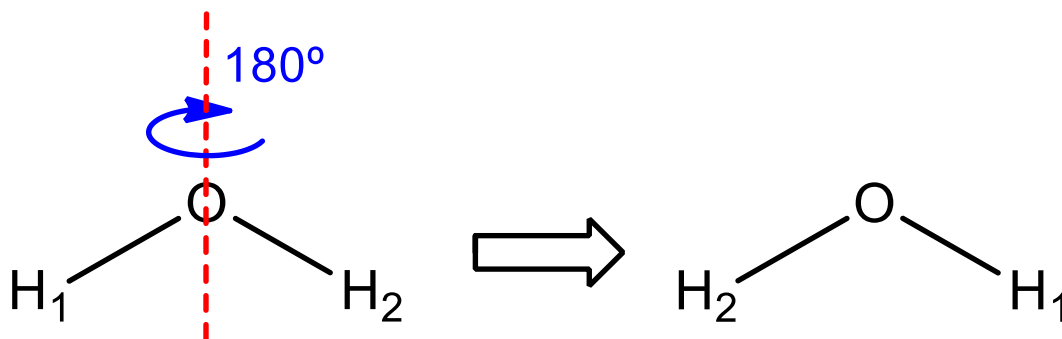
Física: concepte precís d'equilibri i autosimilitud

Simetria molecular

Operacions i elements de simetria

Operació de simetria

Transformació que canvia l'orientació d'un sistema a una altra que no pot ser distingida de l'original



Rotació, reflexió, inversió, etc.



Element de simetria

Eix, pla, punt (centre), etc.

Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

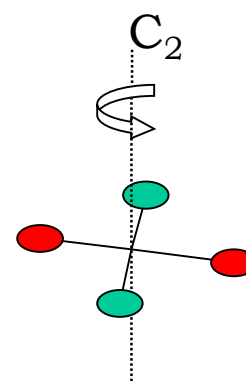
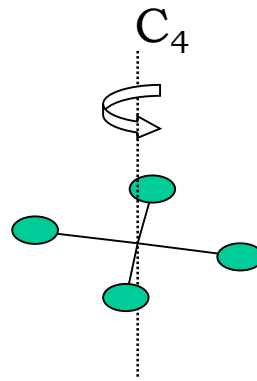
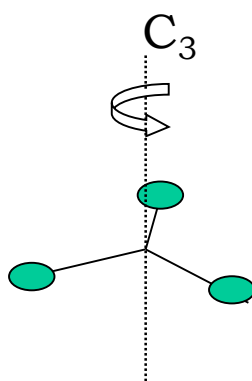
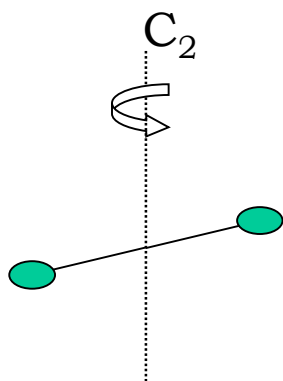
Identitat (E) \longleftrightarrow Identitat

Correspon a no fer res

Totes les molècules tenen aquest element de simetria

Eix de simetria (C_n) \longleftrightarrow Rotació de $360/n$ graus

Per defecte en sentit horari



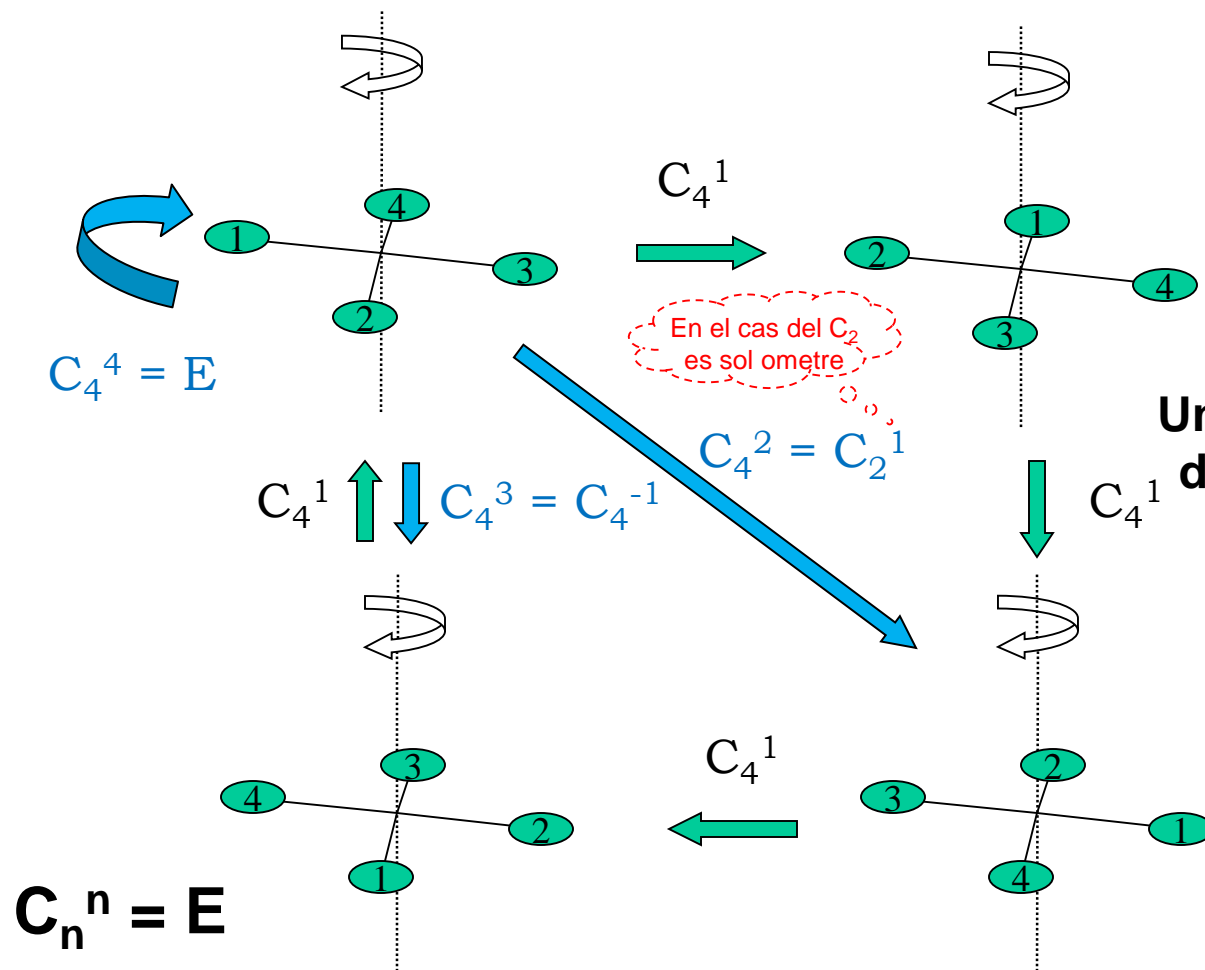
$n \Rightarrow$ Ordre de l'eix

Eix principal: el de major ordre

Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

Operacions consecutives: C_n^m



Una mateixa operació es pot definir a partir de diferents elements de simetria



Si $m/n = x/y$

$$C_n^m = C_x^y$$

Tant C_n com C_x existeixen

Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

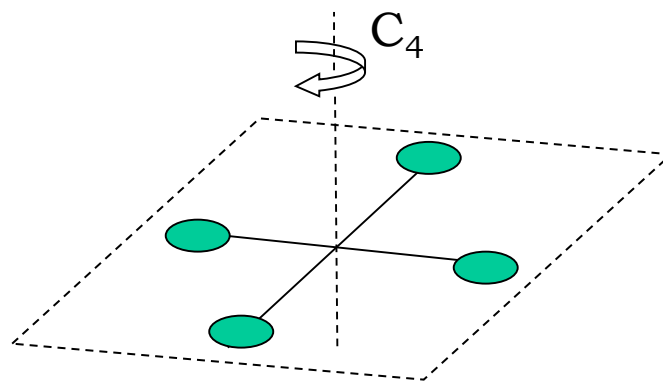
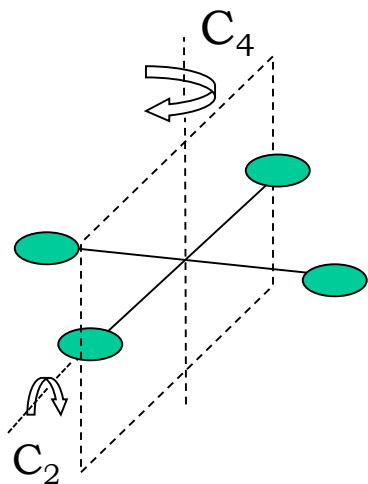
Pla de simetria (σ) \longleftrightarrow Reflexió

Correspon a la reflexió sobre el pla

3 tipus \longleftarrow Posició respecte al l'eix principal

Pla de simetria horitzontal (σ_h)

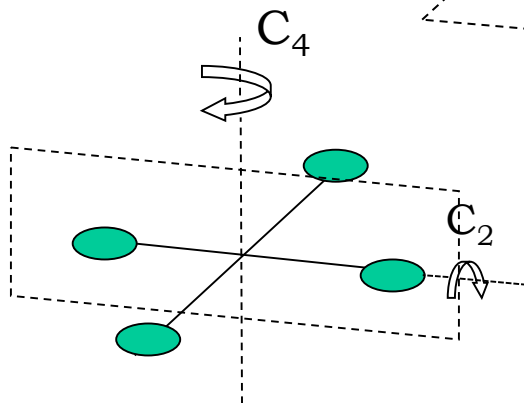
Perpendicular a l'eix principal



Pla de simetria vertical (σ_v)

Conté l'eix principal

Molècules: conté els enllaços



$\sigma_h + \sigma_v \Rightarrow C_2$ perpendicular al principal

Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

Pla de simetria (σ) \longleftrightarrow Reflexió

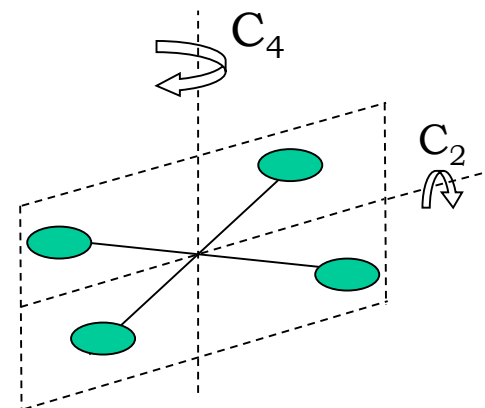
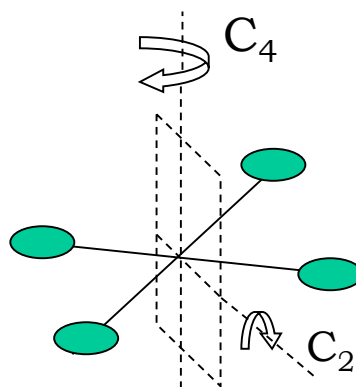
Correspon a la reflexió sobre el pla

3 tipus \longleftarrow Posició respecte al l'eix principal

Pla de simetria dièdric (σ_d)

Conté l'eix principal

Molècules: bisecta els enllaços
(bisecta els plans verticals)



$\sigma_h + \sigma_d \Rightarrow C_2$ perpendicular al principal

Nombre de plans que contenen un $C_n = n$

$\sigma_v + \sigma_d$

Simetria molecular

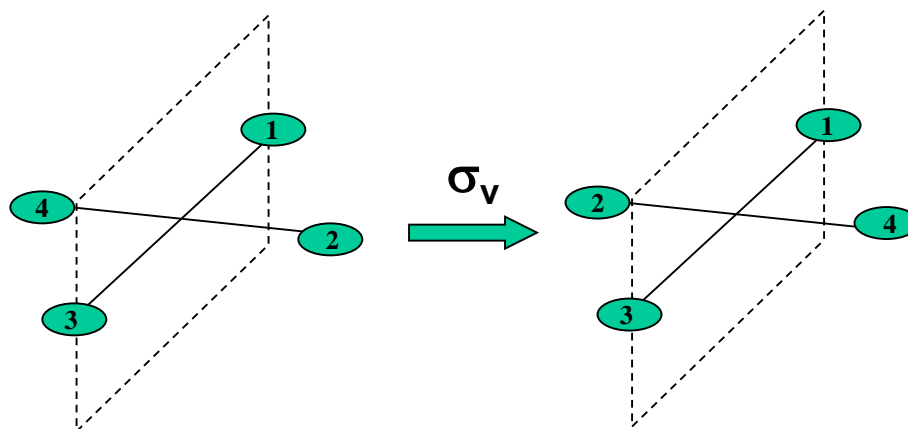
Elements \longleftrightarrow Operacions

Pla de simetria (σ) \longleftrightarrow Reflexió

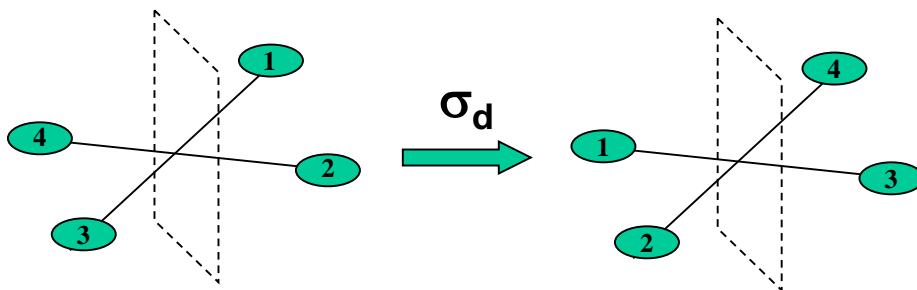
Correspon a la reflexió sobre el pla

3 tipus \longleftarrow Posició respecte al l'eix principal

Operacions: σ_v



$$\sigma^2 = E$$



Operacions: σ_d

Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

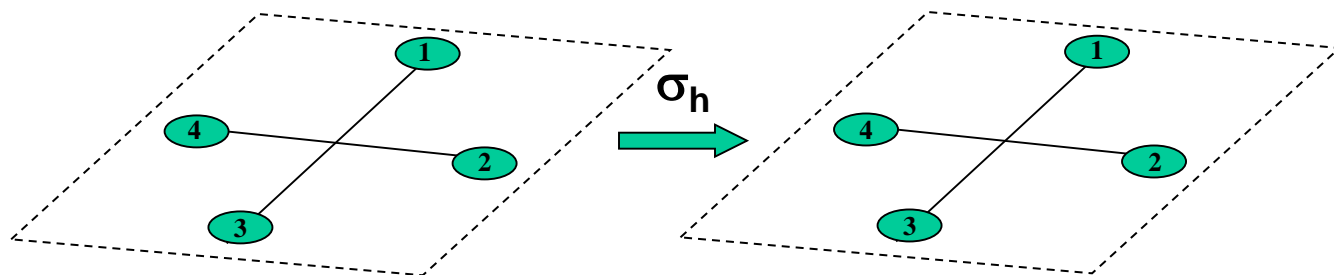
Pla de simetria (σ)

Reflexió

Correspon a la reflexió sobre el pla

3 tipus \longleftarrow Posició respecte al l'eix principal

Operacions: σ_h



Molècula Plana

$\sigma_h = E$ (tots dos existeixen)

Nombre de C_2 continguts al $\sigma_h = n$

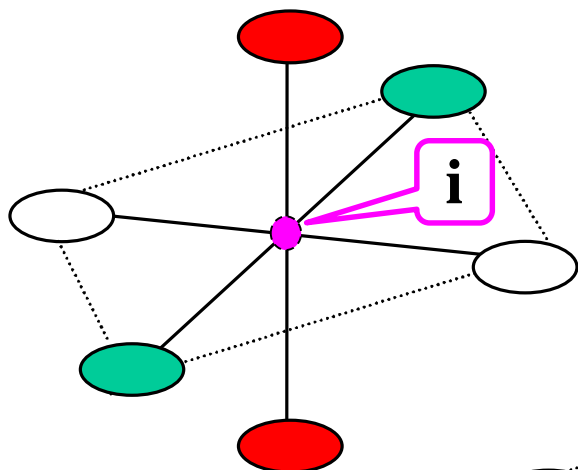
Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

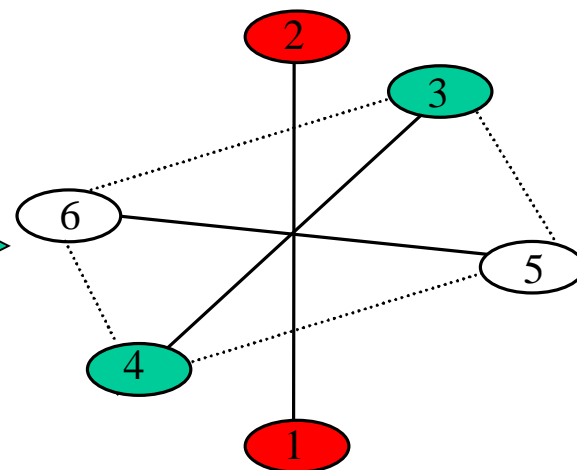
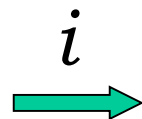
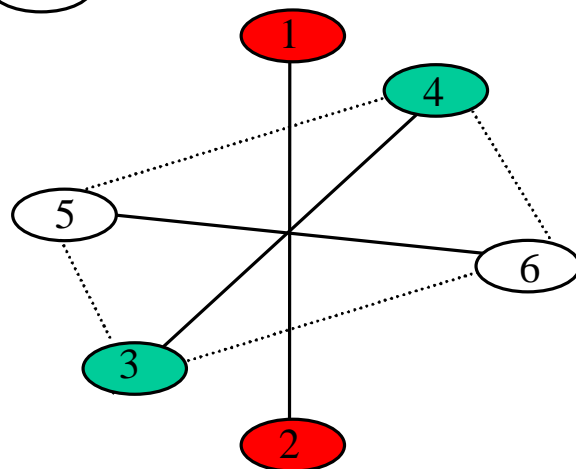
Centre d'inversió o simetria (i) \longleftrightarrow Inversió

Correspon a la inversió de la posició dels àtoms
 $(x,y,z) \Rightarrow (-x,-y,-z)$

Només hi pot haver 1, situat al
centre geomètric de la molècula



Operació: i

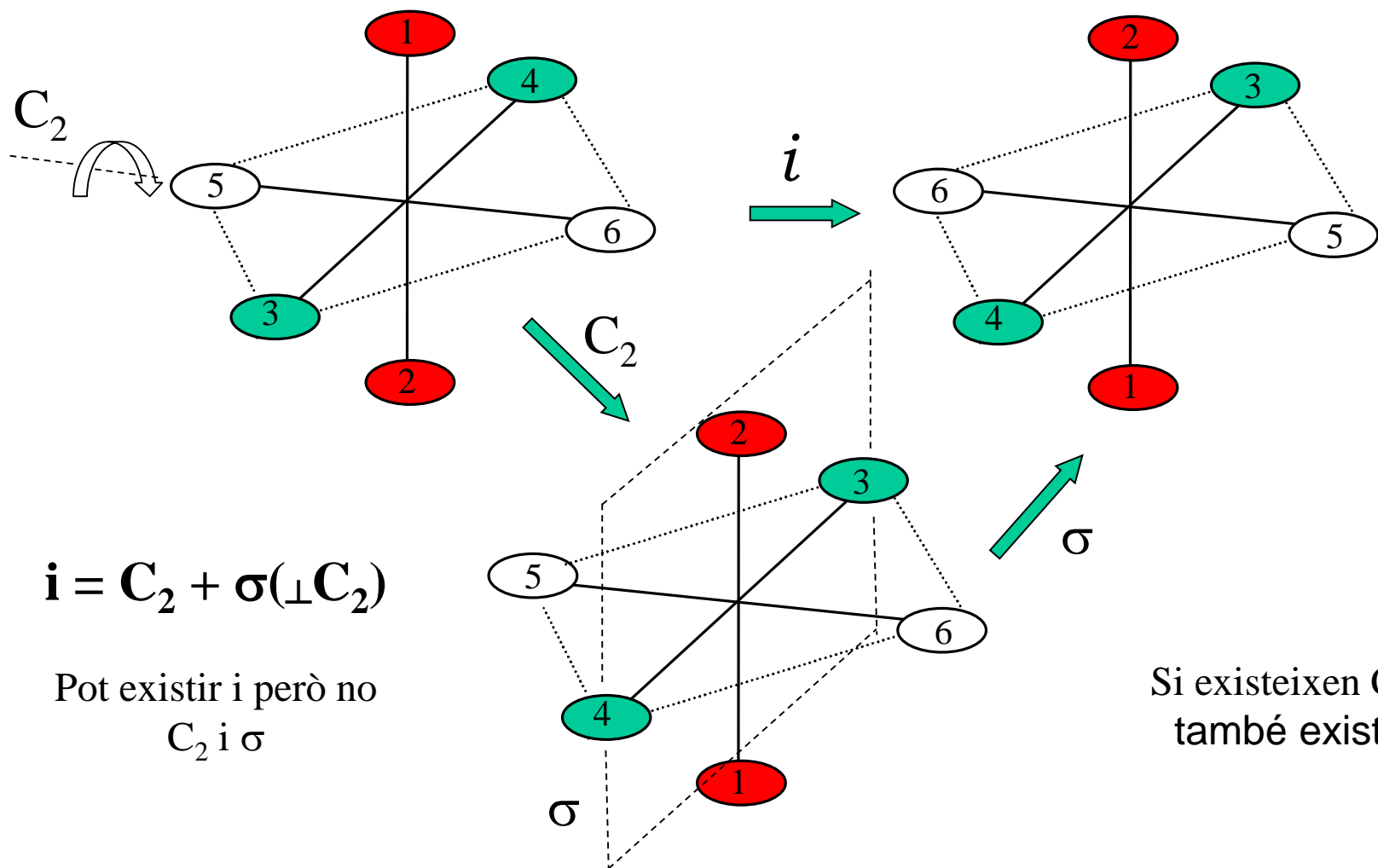


$$i^2 = E$$

Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

Centre d'inversió (i) \longleftrightarrow Inversió



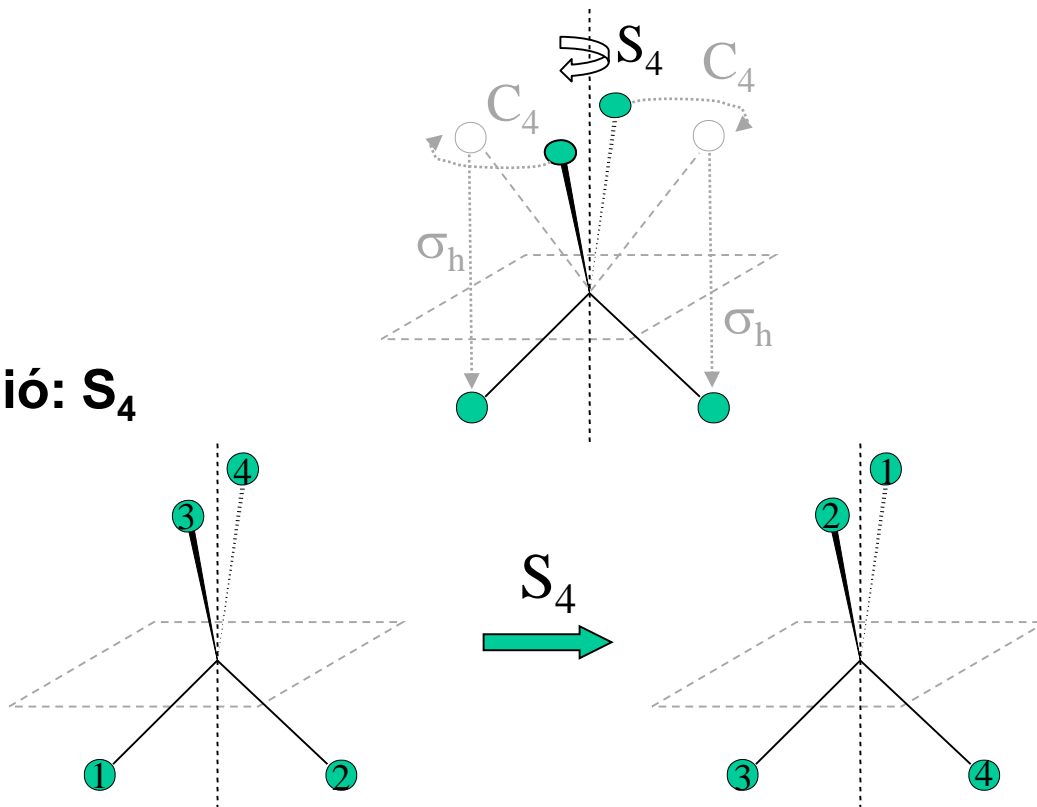
Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

Eix impropri (S_n) \longleftrightarrow rotació impròpia de $360/n$ graus

Correspon a una rotació de $360/n$ graus seguit d'una reflexió en un pla de simetria perpendicular a l'eix de rotació

Operació: S_4



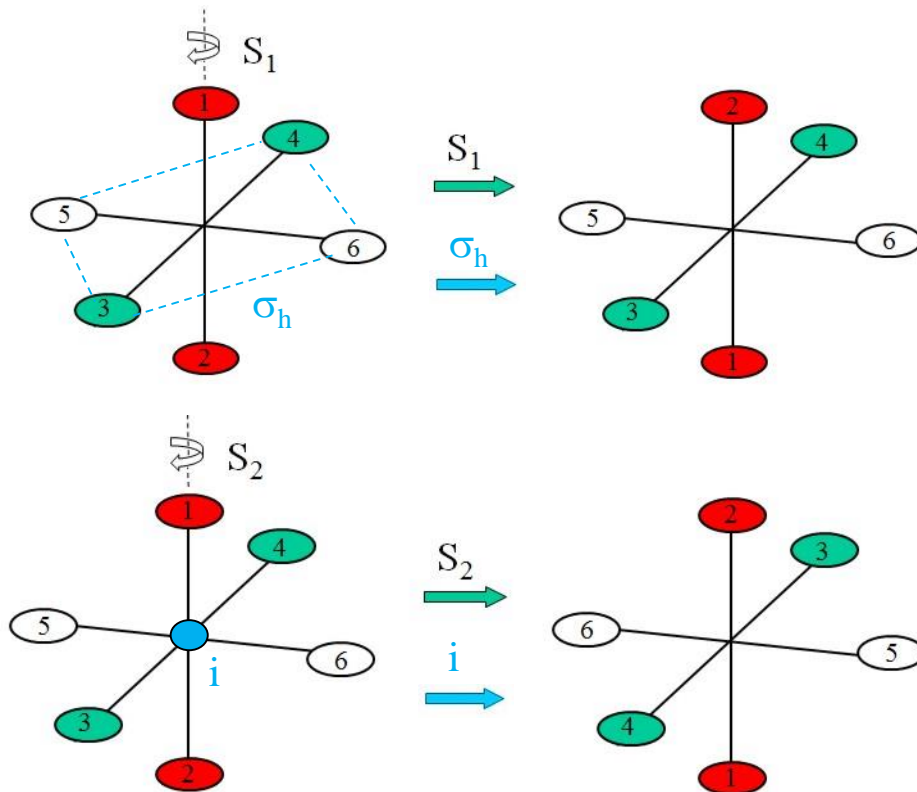
No existeixen C_4 ni σ_h

Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

Eix impropri (S_n) \longleftrightarrow rotació impròpia de $360/n$ graus

- Pot existir S_4 però no C_4 i σ_h
- Si existeixen C_4 i σ_h , també existeix S_4
- $S_1 = \sigma_h$
- $S_2 = i$



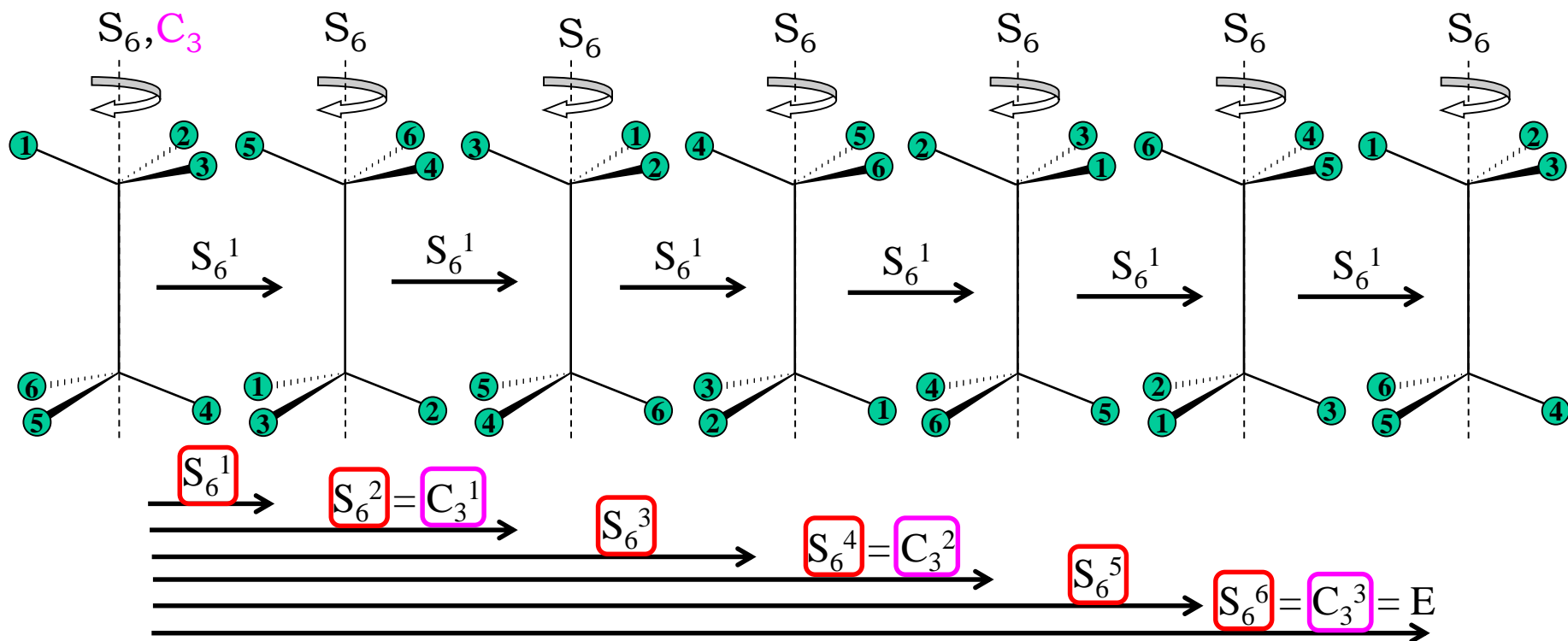
Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

Eix impropri (S_n) \longleftrightarrow rotació impròpia de $360/n$ graus

- Si n és parell

- n operacions de simetria: $S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^n = E$
- Existirà $C_{n/2}$



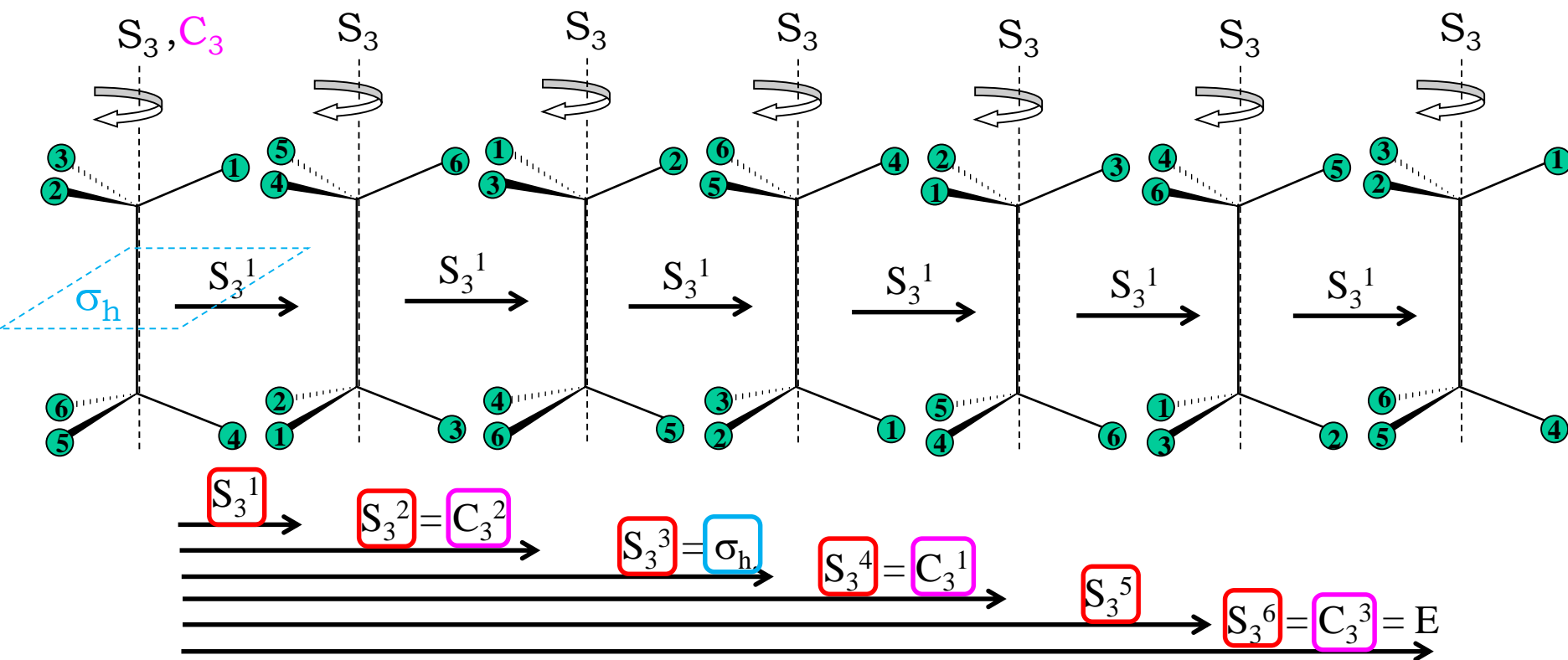
Simetria molecular

Elements \longleftrightarrow Operacions

Eix impropri (S_n) \longleftrightarrow rotació impròpia de $360/n$ graus

- Si n és senar

- $2n$ operacions de simetria: $S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^n = \sigma_h, \dots, S_n^{2n} = E$
- Existirà C_n i σ_h



Simetria molecular

Operacions de simetria com a grup

Introducció a la teoria de grups

Les operacions de simetria d'una molècula formen un grup

Grup



Col·lecció d'elements (en sentit matemàtic) finita o infinita que tenen certes propietats en comú que permeten manipular-los algebraicament

Propietats bàsiques d'un grup

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



Qualsevol successió d'operacions de simetria es pot expressar com una altra única operació de simetria

$$\hat{A}\hat{O} = \hat{U}$$

Simetria molecular

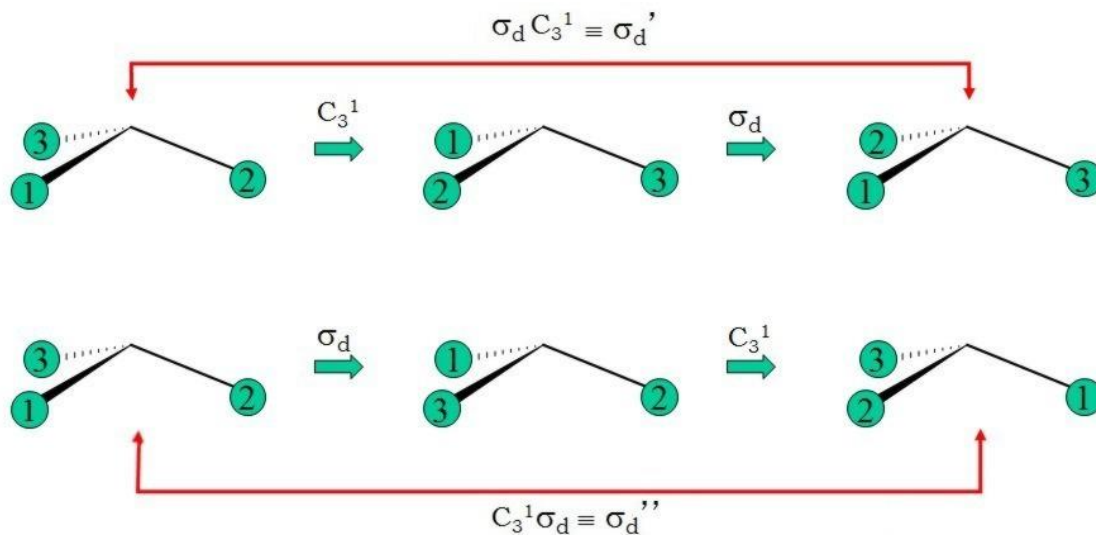
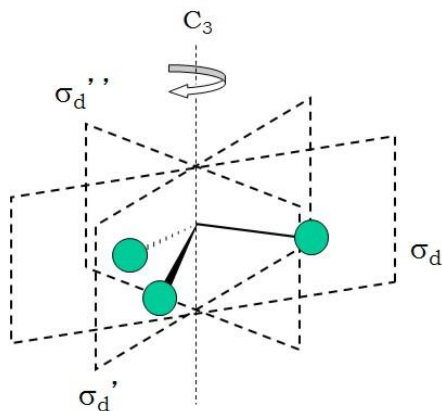
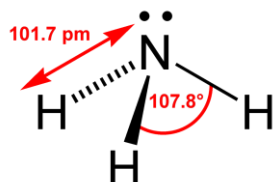
Operacions de simetria com a grup

Propietats bàsiques d'un grup

La successió d'operacions de simetria pot no complir la propietat commutativa

$$\hat{A}\hat{O} \neq \hat{O}\hat{A}$$

e.g. NH_3



$\sigma_d C_3^1 = \sigma_d'$	$C_3^1 \sigma_d = \sigma_d''$	$\sigma_d' C_3^2 = \sigma_d$	$C_3^2 \sigma_d' = \sigma_d''$	$\sigma_d \sigma_d' = C_3^1$	$\sigma_d' \sigma_d = C_3^2$
$\sigma_d C_3^2 = \sigma_d''$	$C_3^2 \sigma_d = \sigma_d'$	$\sigma_d'' C_3^1 = \sigma_d$	$C_3^1 \sigma_d'' = \sigma_d'$	$\sigma_d \sigma_d'' = C_3^2$	$\sigma_d'' \sigma_d = C_3^1$
$\sigma_d' C_3^1 = \sigma_d''$	$C_3^1 \sigma_d' = \sigma_d$	$\sigma_d'' C_3^2 = \sigma_d'$	$C_3^2 \sigma_d'' = \sigma_d'$	$\sigma_d' \sigma_d'' = C_3^1$	$\sigma_d'' \sigma_d' = C_3^2$

Simetria molecular

Operacions de simetria com a grup

Propietats bàsiques d'un grup

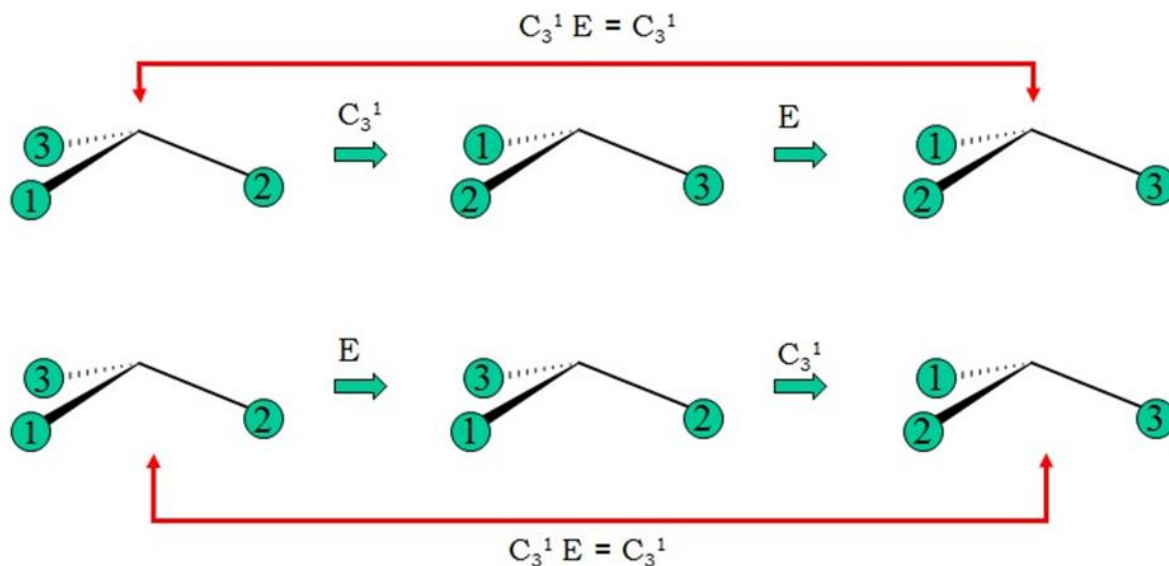
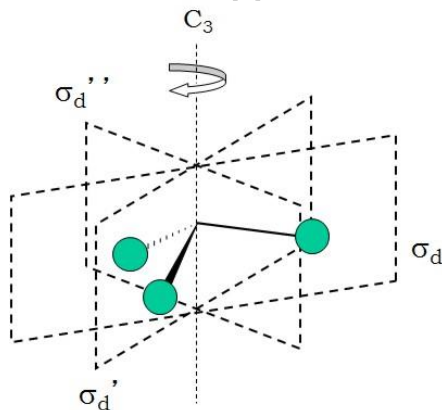
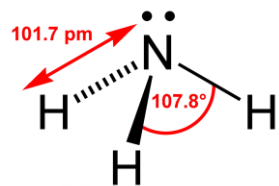
2. Al grup ha d'existir un element que en combinar-se amb els altres els deixa inalterats



L'operació identitat (E) correspon a no fer res

$$E\hat{A} = \hat{A} = \hat{A}E$$

e.g.



Simetria molecular

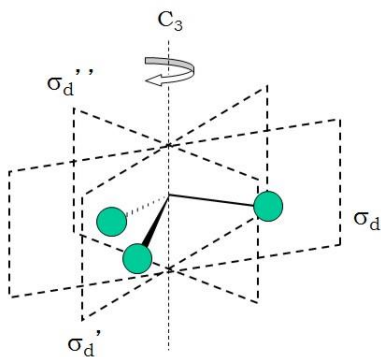
Operacions de simetria com a grup

Propietats bàsiques d'un grup

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

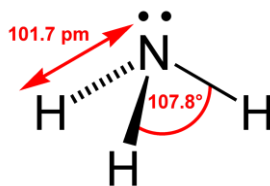


La successió d'operacions de simetria ha de complir la propietat associativa



$$\hat{U}(\hat{A}\hat{O}) = (\hat{U}\hat{A})\hat{O}$$

e.g.



$$\begin{aligned}\sigma_d'(C_3^1\sigma_d) &= \sigma_d'\sigma_d'' = C_3^1 \\ (\sigma_d'C_3^1)\sigma_d &= \sigma_d''\sigma_d = C_3^1\end{aligned}$$

$$\sigma_d'(C_3^1\sigma_d) = (\sigma_d'C_3^1)\sigma_d$$

$\sigma_d C_3^1 = \sigma_d'$	$C_3^1 \sigma_d = \sigma_d''$	$\sigma_d' C_3^2 = \sigma_d$	$C_3^2 \sigma_d' = \sigma_d''$	$\sigma_d \sigma_d' = C_3^1$	$\sigma_d' \sigma_d = C_3^2$
$\sigma_d C_3^2 = \sigma_d''$	$C_3^2 \sigma_d = \sigma_d'$	$\sigma_d'' C_3^1 = \sigma_d$	$C_3^1 \sigma_d'' = \sigma_d'$	$\sigma_d \sigma_d'' = C_3^2$	$\sigma_d'' \sigma_d = C_3^1$
$\sigma_d' C_3^1 = \sigma_d''$	$C_3^1 \sigma_d' = \sigma_d$	$\sigma_d'' C_3^2 = \sigma_d'$	$C_3^2 \sigma_d'' = \sigma_d'$	$\sigma_d' \sigma_d'' = C_3^1$	$\sigma_d'' \sigma_d' = C_3^2$

Simetria molecular

Operacions de simetria com a grup

Propietats bàsiques d'un grup

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



Qualsevol operació de simetria (\hat{A}) ha de tenir la seva inversa (\hat{A}^{-1})

$$\hat{A} \hat{A}^{-1} = E = \hat{A}^{-1} \hat{A}$$

De forma general:

$$E^{-1} = E$$

$$\sigma^2 = E \Rightarrow \sigma^{-1} = \sigma$$

$$i^2 = E \Rightarrow i^{-1} = i$$

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

$$(S_n^m)^{-1} = S_n^{(n-m)} \quad \Leftarrow \text{ si } n \text{ és parell}$$

$$(S_n^m)^{-1} = S_n^{(2n-m)} \quad \Leftarrow \text{ si } n \text{ és senar}$$

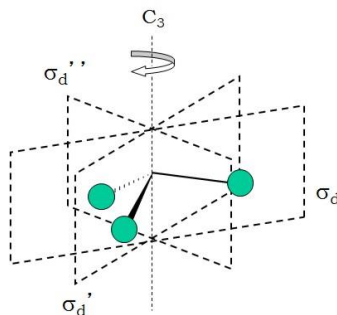
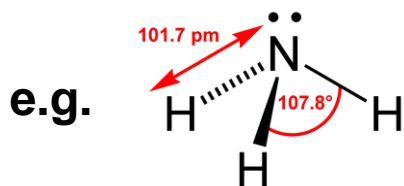
Simetria molecular

Operacions de simetria com a grup

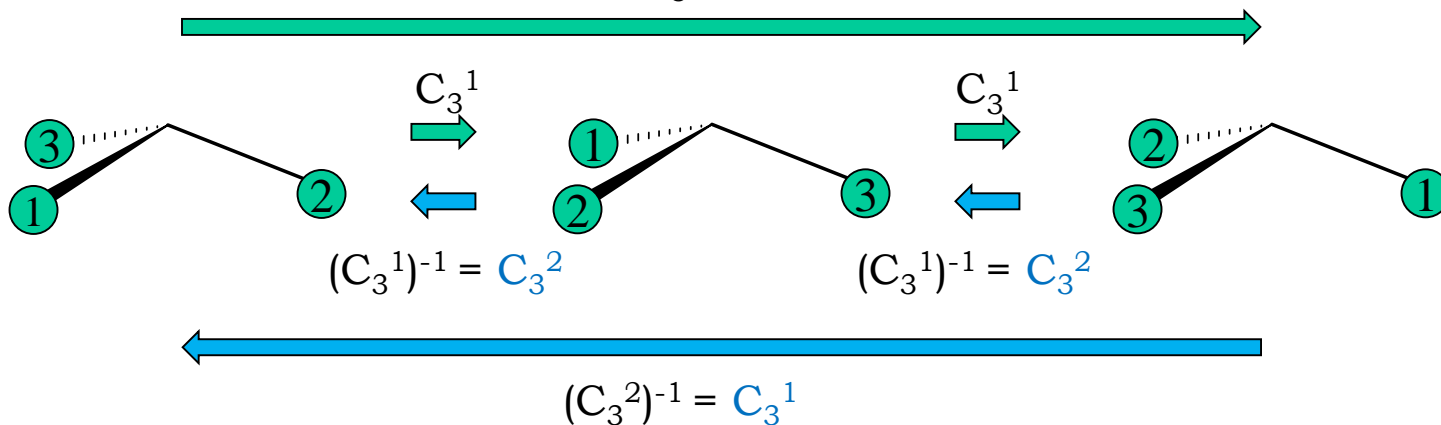
Propietats bàsiques d'un grup

Qualsevol operació de simetria (\hat{A}) ha de tenir la seva inversa (\hat{A}^{-1})

$$\hat{A} \hat{A}^{-1} = E = \hat{A}^{-1} \hat{A}$$



C_3^2



Simetria molecular

Operacions de simetria com a grup

Introducció a la teoria de grups

Les operacions de simetria d'una molècula formen un grup



Grup puntual

Les molècules es poden classificar



Grups puntuals

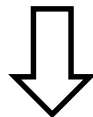


Operacions de simetria de la molècula

Simetria molecular

Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Conjunt d'elements de simetria de una molècula



Grup puntual de simetria

Nomenclatura

- **Schoenflies**

- Per molècules individuals
- Utilitzada a espectroscòpia

- **Hermann-Mauguin**

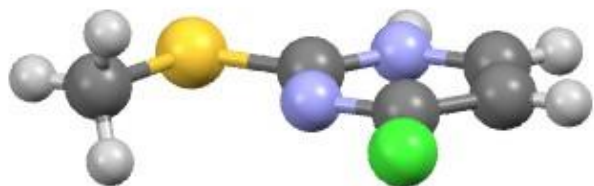
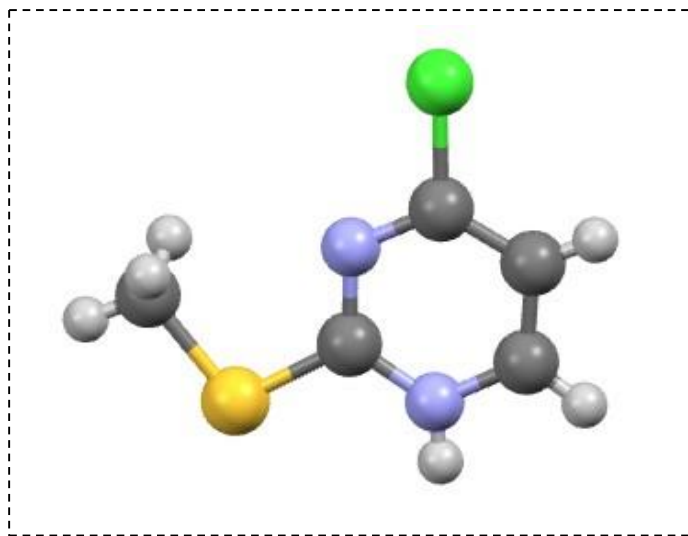
- Per cristalls
- Utilitzada a cristal·lografia

Schoenflies	HM symbol	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	...	∞
C_n	n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		∞
C_{nv}	nm	3m		5m		7m		9m		11m			∞m
	nmm		4mm		6mm		8mm		10mm		12mm		
S_{2n}	\bar{n}	$\bar{3}$		$\bar{5}$		$\bar{7}$		$\bar{9}$		$\bar{11}$			$\frac{\infty}{m}$
S_n			$\bar{4}$				$\bar{8}$				$\bar{12}$		
$C_{\frac{n}{2}h}$					$\bar{6}$				$\bar{10}$				
C_{nh}	$\frac{n}{m}$		$\frac{4}{m}$		$\frac{6}{m}$		$\frac{8}{m}$		$\frac{10}{m}$		$\frac{12}{m}$...	
D_n	$n2$	32		52		72		92		11 2			$\infty 2$
	$n22$		422		622		822		10 2 2		12 2 2		
D_{nd}	$\bar{n} \frac{2}{m}$	$\bar{3} \frac{2}{m}$		$\bar{5} \frac{2}{m}$		$\bar{7} \frac{2}{m}$		$\bar{9} \frac{2}{m}$		$\bar{11} \frac{2}{m}$			$\frac{\infty}{m} m$
$D_{\frac{n}{2}d}$	$\bar{n} 2m =$ $= \bar{n} m 2$		$\bar{4} 2m$				$\bar{8} 2m$				$\bar{12} 2m$		
$D_{\frac{n}{2}h}$					$\bar{6} m 2$				$\bar{10} m 2$				
D_{nh}	$\frac{n}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$		$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$		$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$		$\frac{8}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$		$\frac{10}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$		$\frac{12}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$		

Simetria molecular

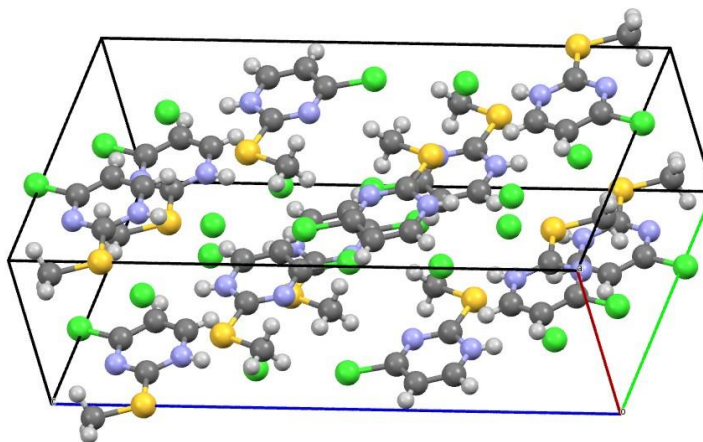
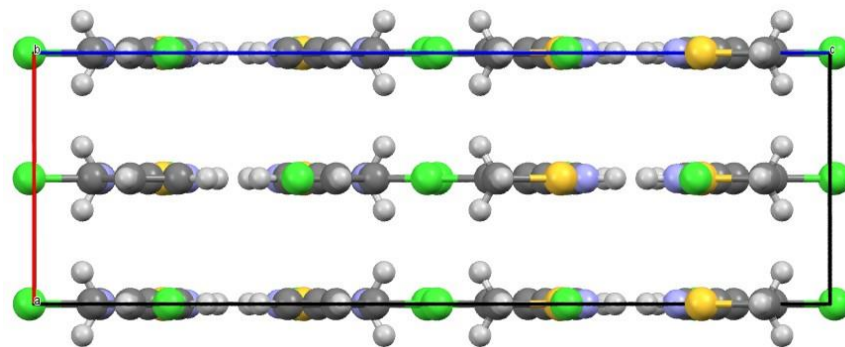
Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Notació d'Schonflies molècules



Grup puntual: C_s

Notació de Hermann-Mauguin Estructures cristal·lines



Ròmbic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

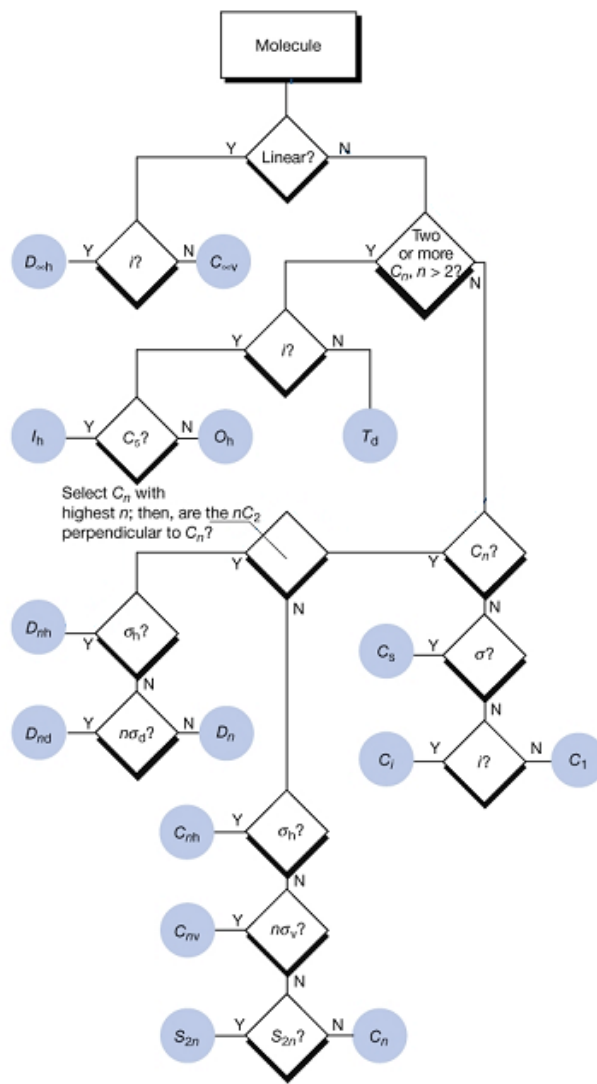
Grup puntual: m

Grup espacial: C_{mca}

Simetria molecular

Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Eina de per la classificació



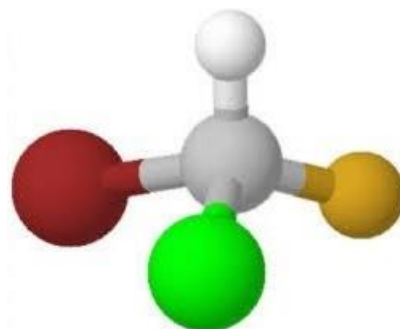
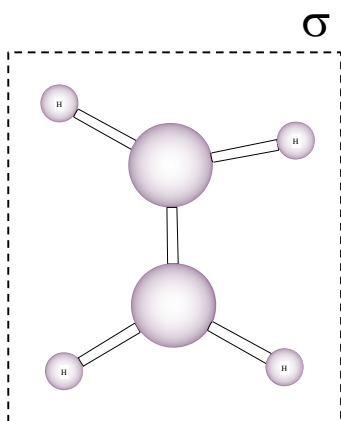
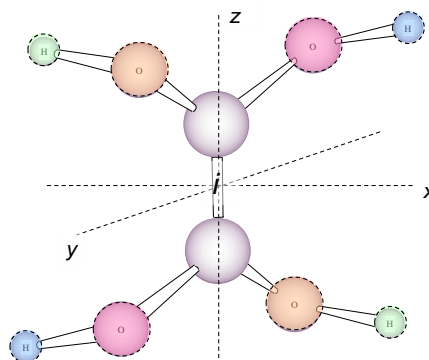
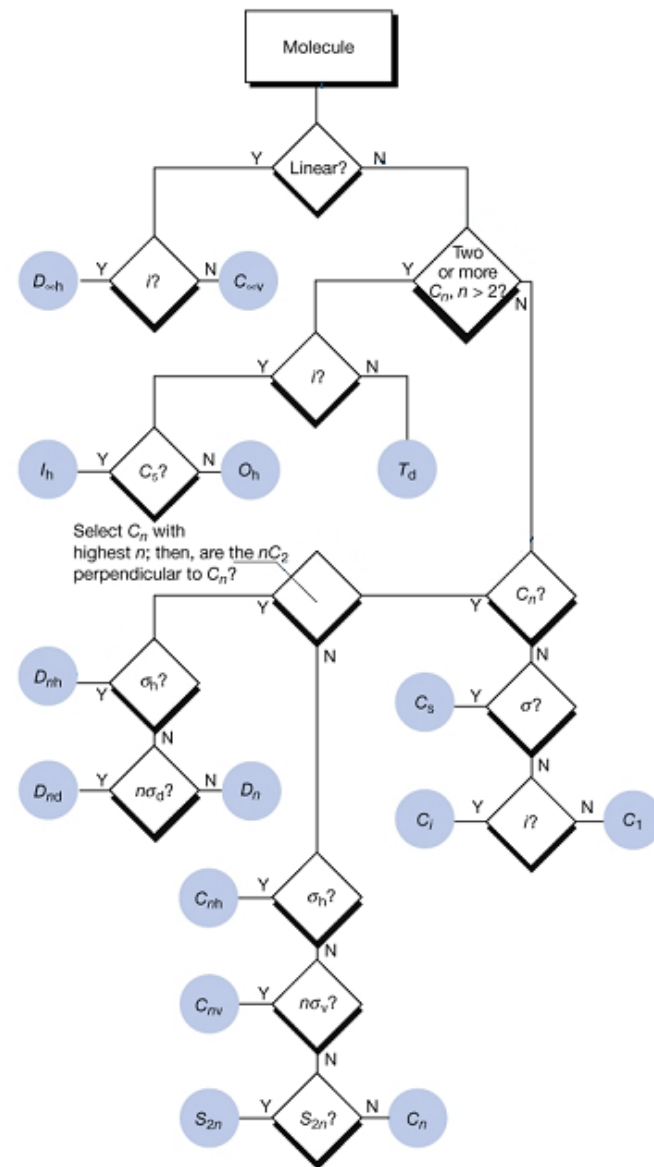
Simetria molecular

Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Simetria molecular

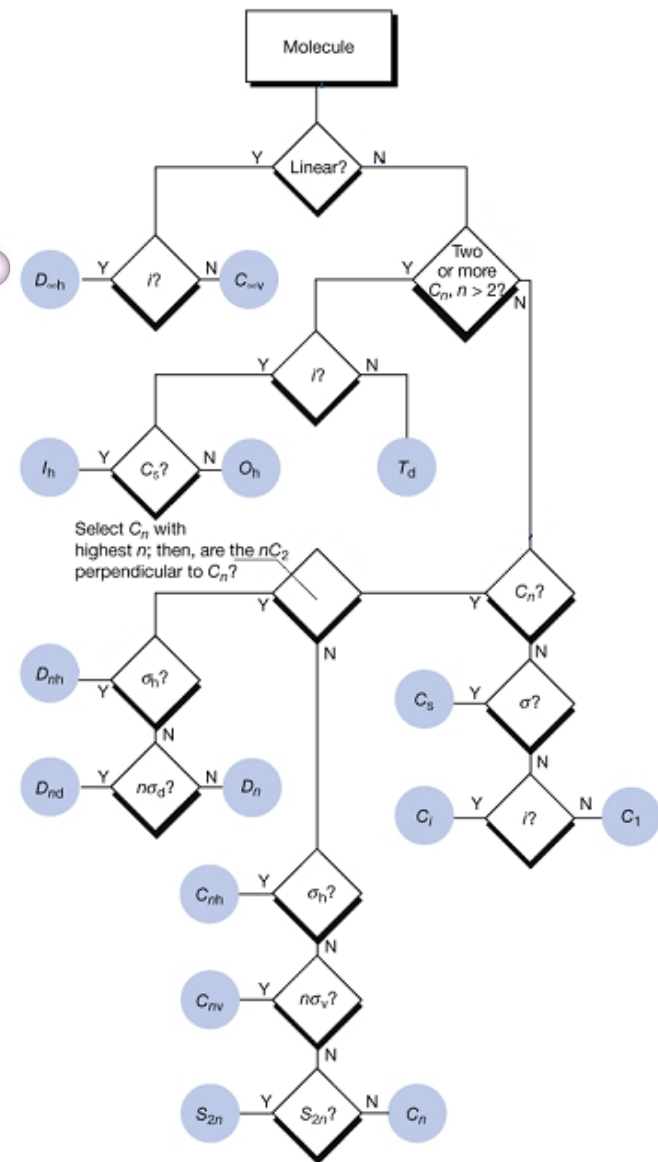
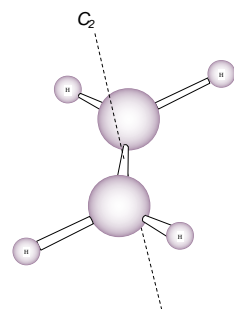
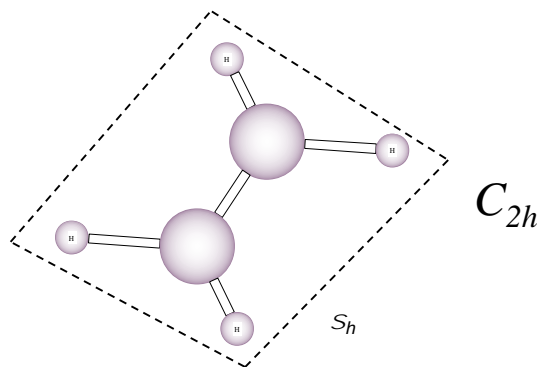
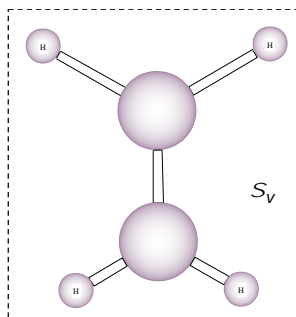
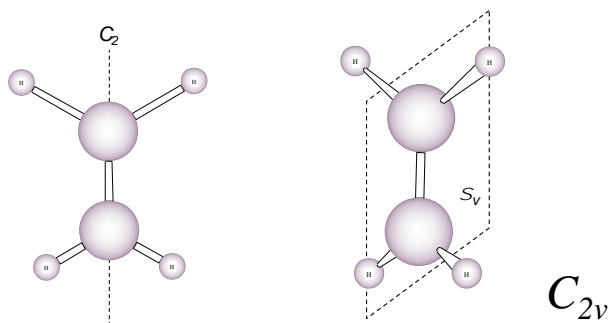
Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Grup	Elements
C_1	E
C_i	E, i
C_s	E, σ_d


$$C_l$$

$$C_s$$

$$C_i$$


Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Grup	Elements
C_n	E, C_n
C_{nv}	E, C_n , $n \cdot \sigma_v$
C_{nh}	E, C_n , σ_h , S_n , (i, $C_{n/2}$) [*]

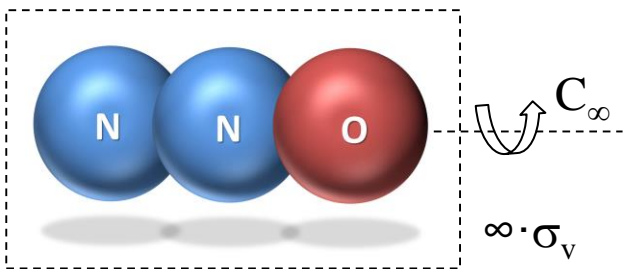


Simetria molecular

Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

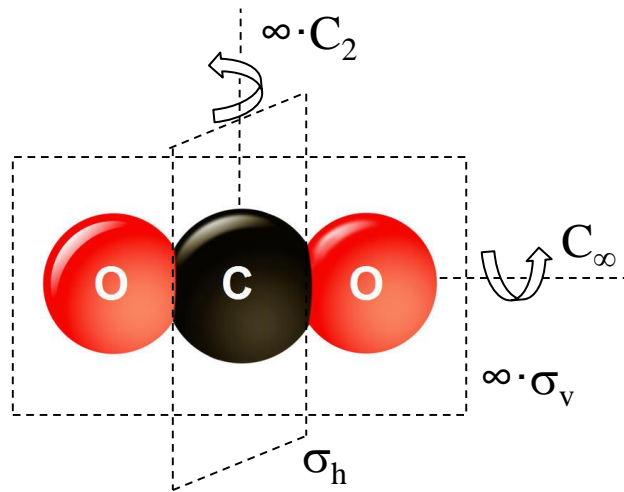
Cas particular del grup C_{nv} : $C_{\infty v}$

Molécules lineals

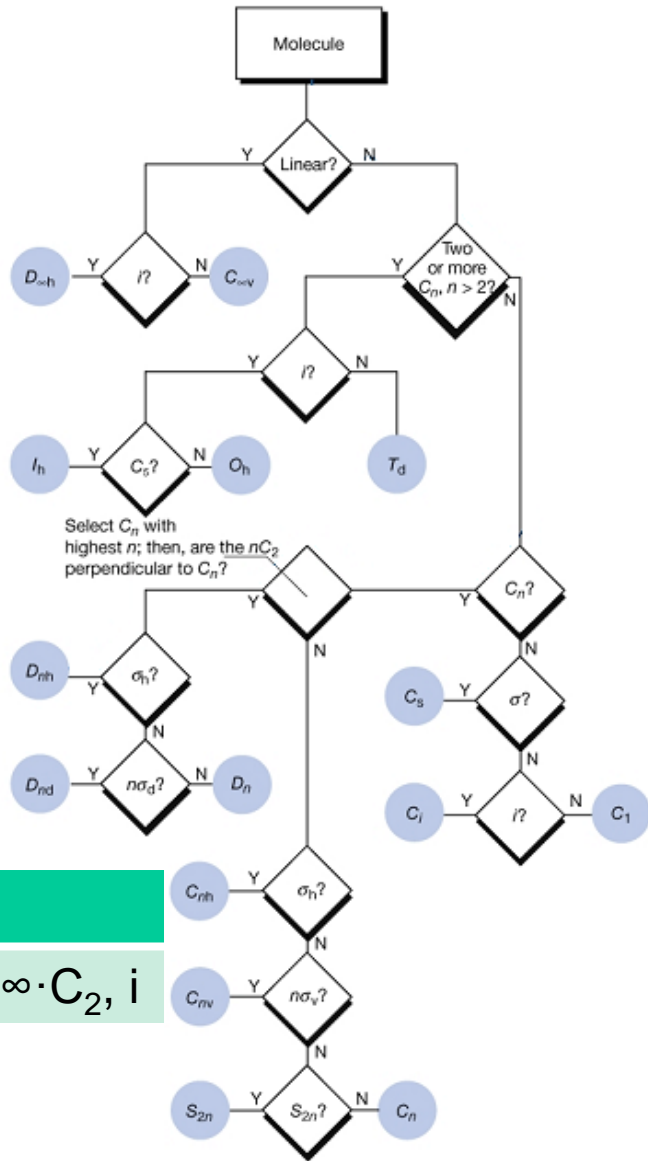


Grup	Elements
$C_{\infty v}$	E, C_{∞} , $\infty \cdot \sigma_v$

Molécules lineales simétriques: $D_{\infty h}$



Grup	Elements
$D_{\infty h}$	E, C_{∞} , $\infty \cdot \sigma_v$, σ_h , S_{∞} , $\infty \cdot C_2$, i



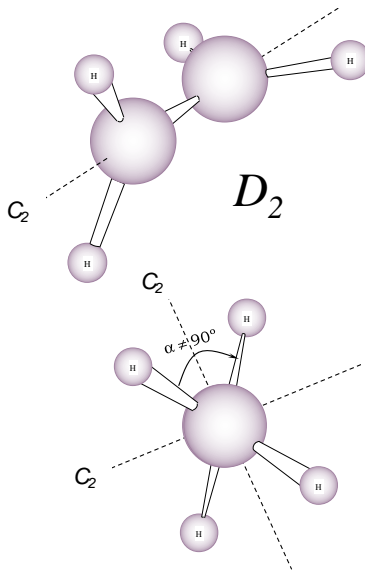
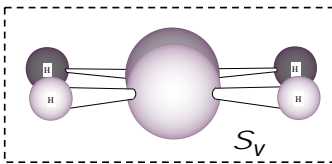
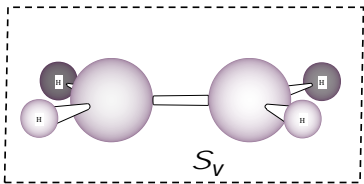
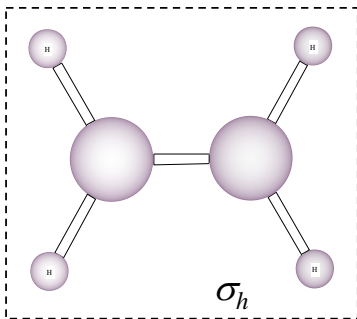
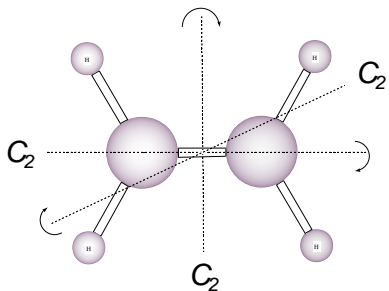
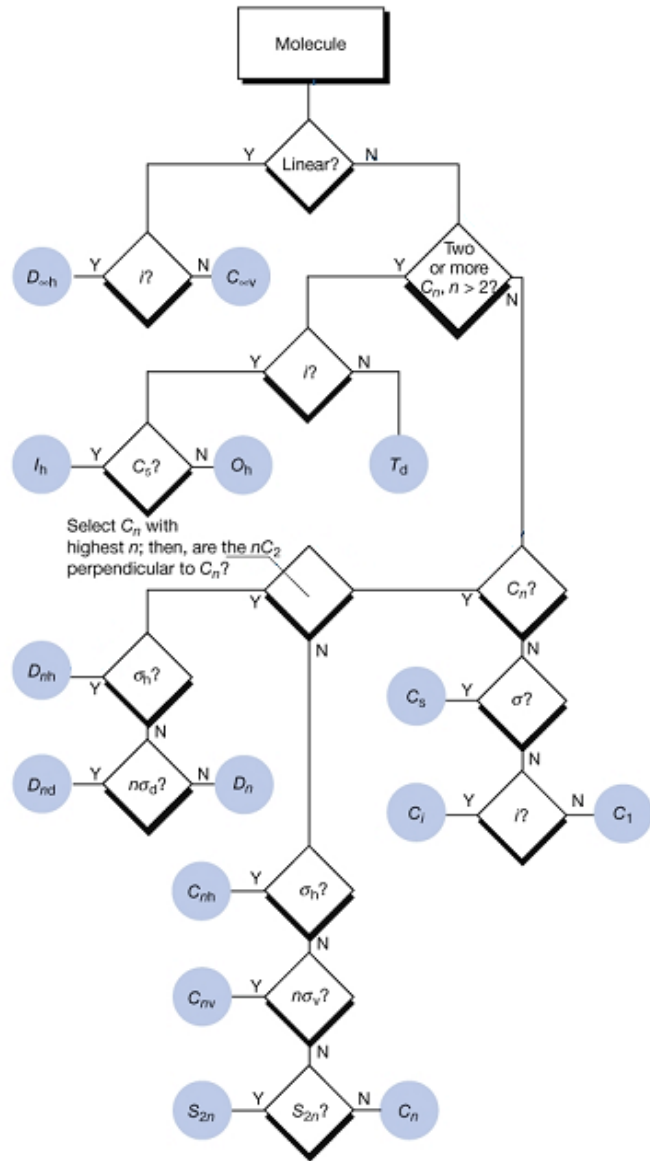
Simetria molecular

Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Grups D_n , D_{nh} i D_{nd}

Grup	Elements
D_n	E, C_n , $n \cdot C_2$
D_{nh}	E, C_n , $n \cdot C_2$, σ_h , S_n , $n \cdot \sigma_v$, (i)*
D_{nd}	E, C_n , $n \cdot C_2$, $n \cdot \sigma_d$, S_{2n} , (i)‡

*** Per n parell, ¥ Per n senar**


$$D_{2h}$$


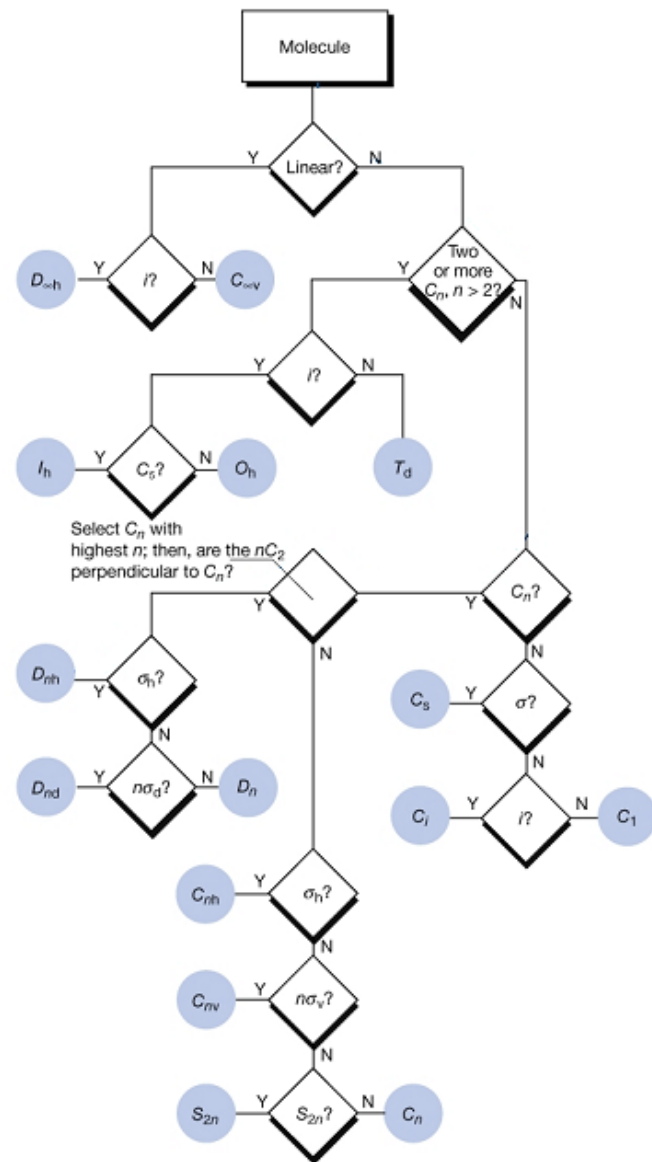
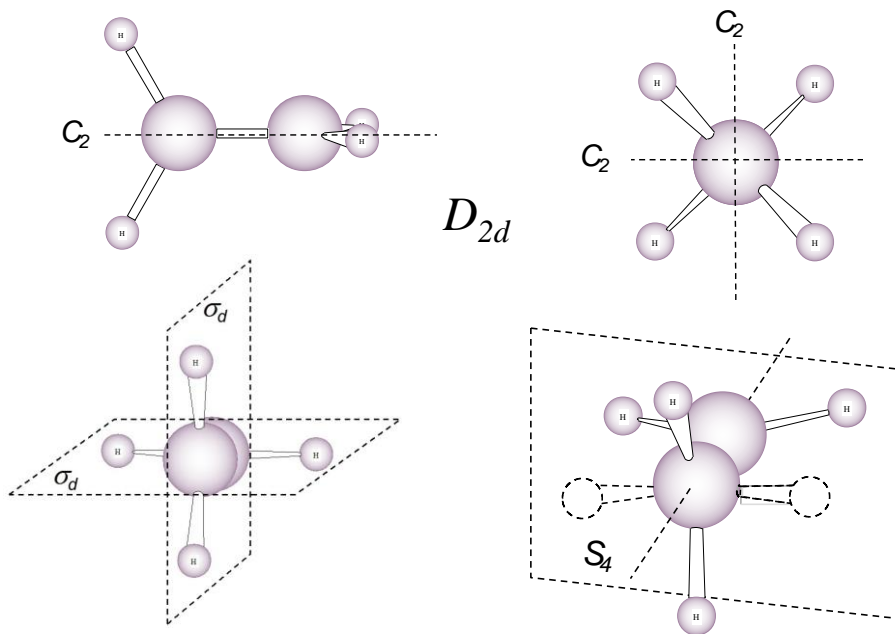
Simetria molecular

Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Grups D_n , D_{nh} i D_{nd}

Grup	Elements
D_n	$E, C_n, n \cdot C_2$
D_{nh}	$E, C_n, n \cdot C_2, \sigma_h, n \cdot \sigma_v, (i)^*$
D_{nd}	$E, C_n, n \cdot C_2, n \cdot \sigma_d, S_{2n}, (i)^\ddagger$

* Per n parell, ‡ Per n senar



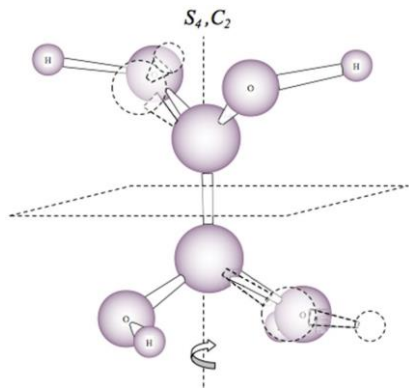
Simetria molecular

Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

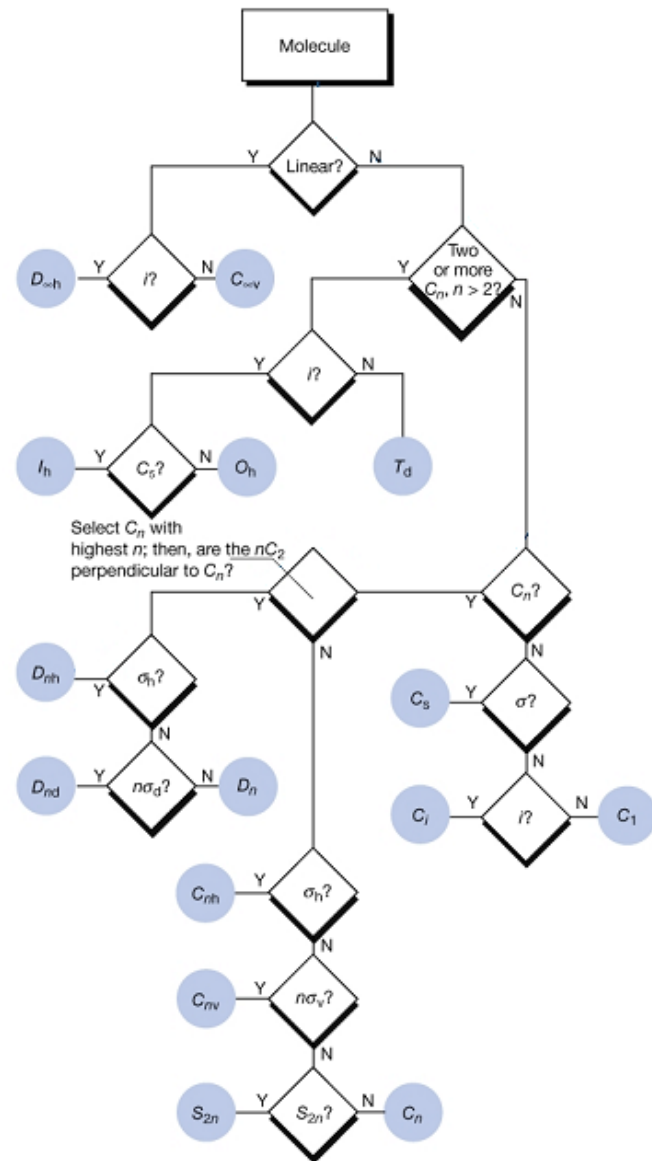
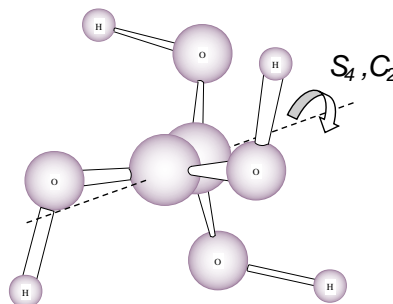
Grups S_n

Grup	Elements
S_n (n parell)	E, $C_{n/2}$, S_n , (i)*

* Per $n > 4$



S_4



Simetria molecular

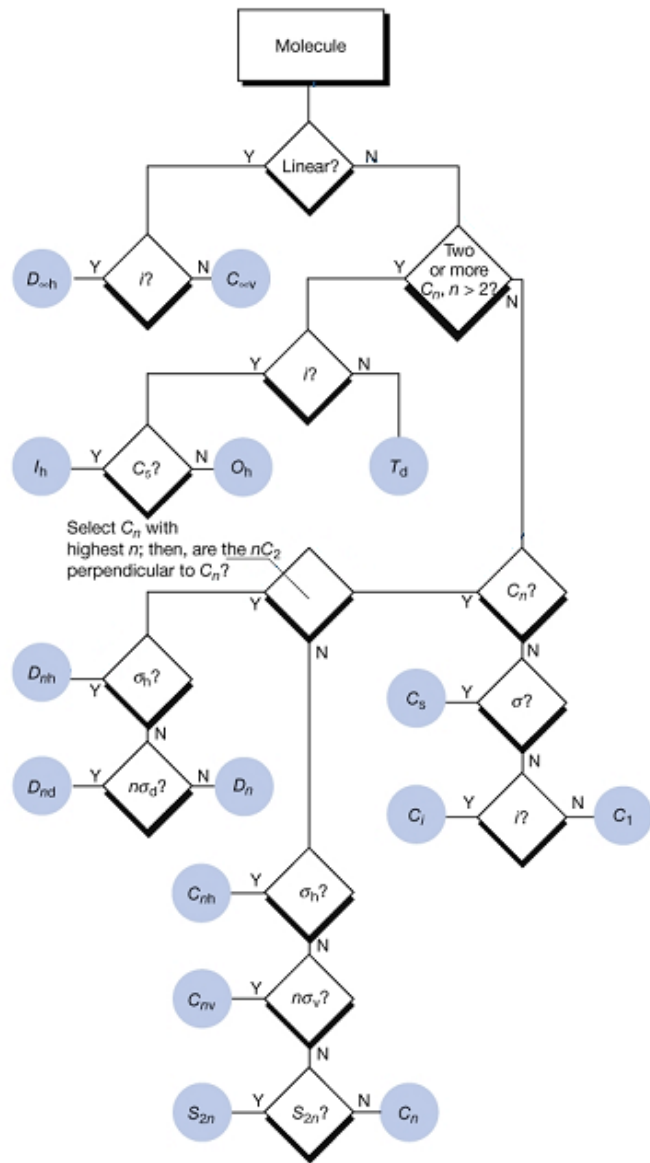
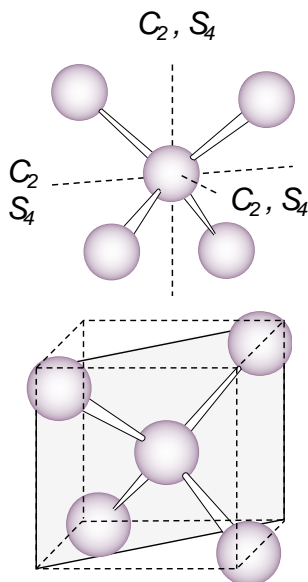
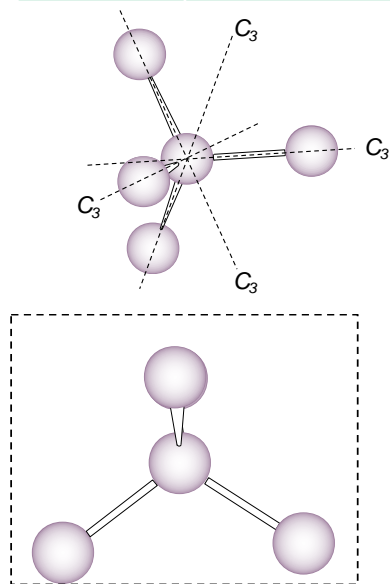
Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Grups Cúbics

Molecule

Grups Cúbics

Grup	Elements
T	E, 4·C ₃ , 3·C ₂
T_d	E, 4·C ₃ , 3·C ₂ , 6·σ _d , 3·S ₄
T_h	E, 4·C ₃ , 3·C ₂ , 3·σ _h , 4·S ₆ , i



Simetria molecular

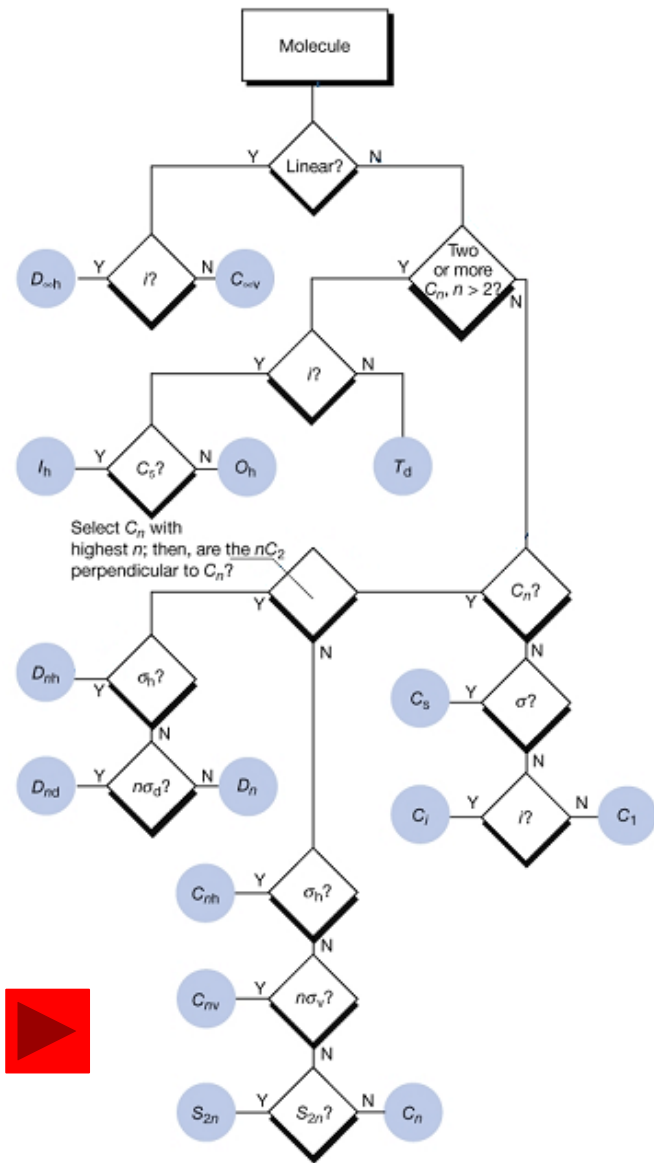
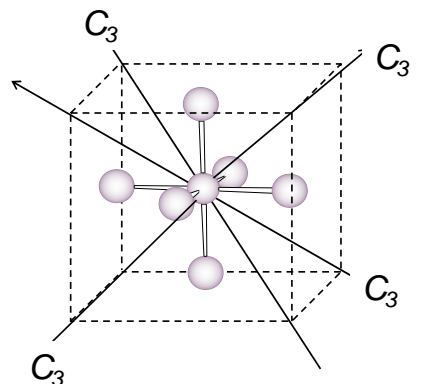
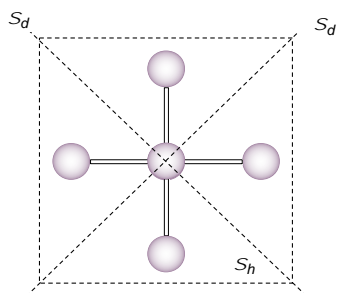
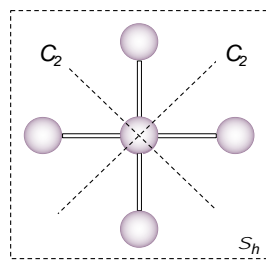
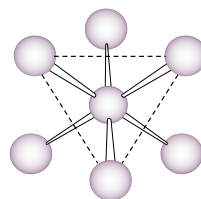
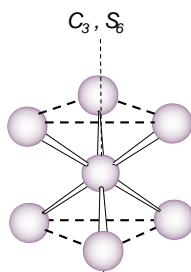
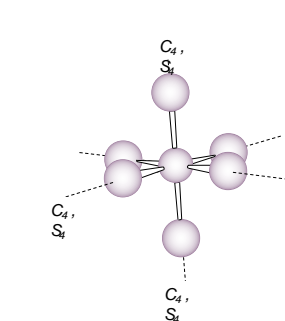
Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Grups Cúbics

Molecule

Grups Octaèdrics: O , O_h

Grup	Elements
O	$E, 3 \cdot C_4, 4 \cdot C_3, 9 \cdot C_2$
O_h	$E, 3 \cdot C_4, 4 \cdot C_3, 6 \cdot C_2, 3 \cdot \sigma_h, 6 \sigma_d, 4 \cdot S_6, 3 \cdot S_4, i$



Simetria molecular

Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Grups Cúbics

Molecule

Simetria molecular

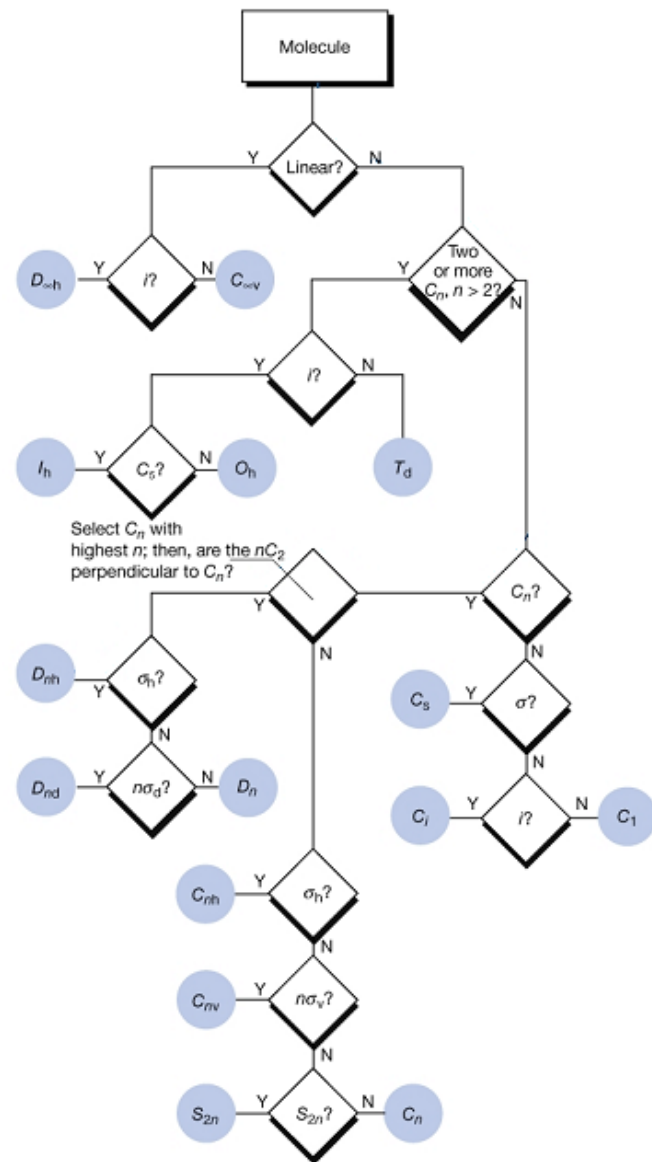
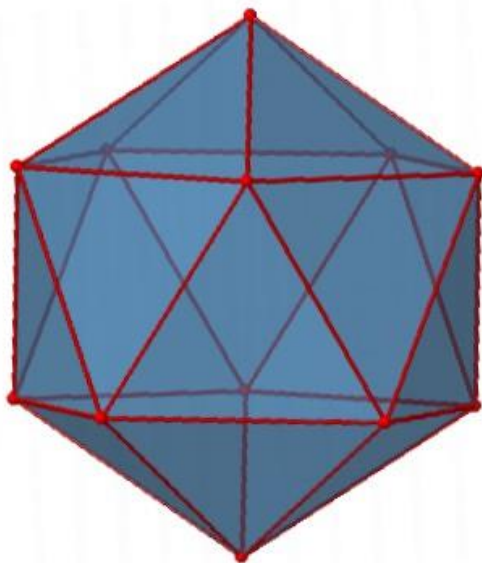
Classificació de les molècules. Grups puntuals de simetria

Grups Cúbics

Molecule

Grups Icosaèdrics: I, I_h

Grup	Elements
I	E, 6·C ₅ , 10·C ₃ , 15·C ₂
I_h	E, 6·C ₅ , 10·C ₃ , 15·C ₂ , 15·σ, 6·S ₁₀ , 10·S ₆ , i



Simetria molecular

Conseqüències de la simetria

Conseqüències immediates

Polaritat

Molècula polar



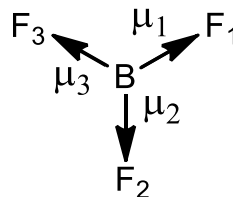
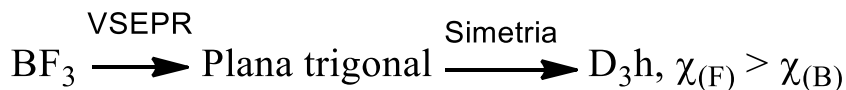
Moment dipolar elèctric permanent



Resultat de la suma vectorial dels moments dipolars de cada enllaç



Les operacions de simetria que relacionen els enllaços entre ells cancel·len la resultant de la seva suma vectorial



$$\begin{aligned}
 C_3 \cdot \mu_1 &= \mu_2 \\
 C_3^2 \cdot \mu_1 &= \mu_3
 \end{aligned}
 \implies \mu_t = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = 0$$

Simetria molecular

Conseqüències de la simetria

Conseqüències immediates

Polaritat

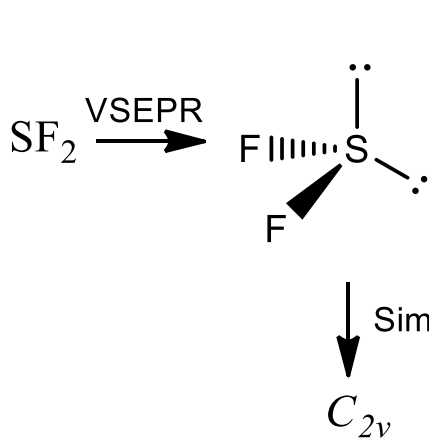
Molècula polar



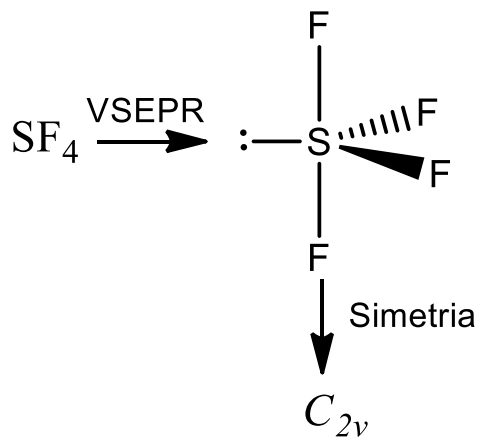
No ha de presentar: i , σ_h , o C_2 perpendiculars a l'eix principal



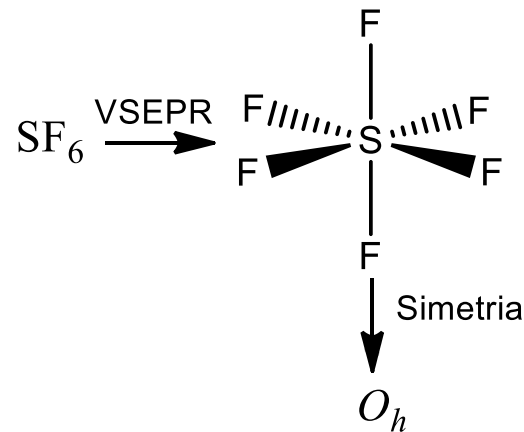
Ha de pertànyer a un grup puntual: C_1 , C_s , C_n o C_{nv}



Polar (μ sobre l'eix principal)



Polar (μ sobre l'eix principal)



Apolar

Simetria molecular

Conseqüències de la simetria

Conseqüències immediates

Quiralitat

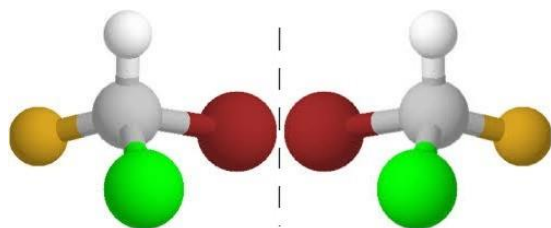
Molècula quiral



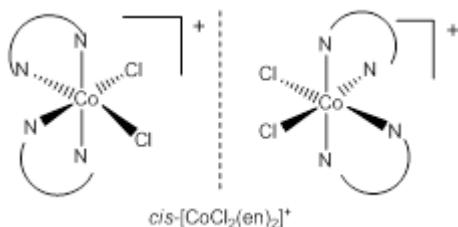
No es pot sobreposar a la seva imatge especular



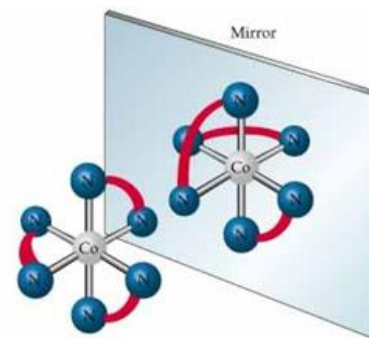
Òpticament actives



C_1



C_2



D_3

Simetria molecular

Conseqüències de la simetria

Conseqüències immediates

Quiralitat

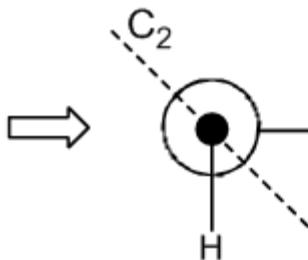
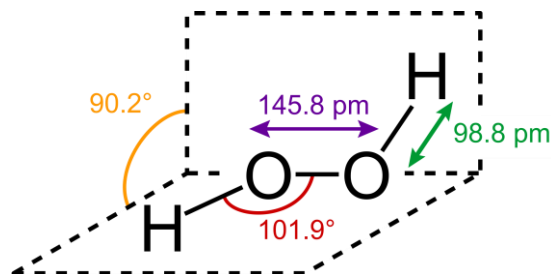
Molècula quiral



No ha de presentar cap eix de rotació impropia, S_n
(incloent $S_1 = \sigma$ i $S_2 = i$)



Ha de pertànyer a un grup puntual: C_1 , C_n , D_n , T , O , I



Grup: C_2

Quiral

Simetria molecular

Conseqüències de la simetria

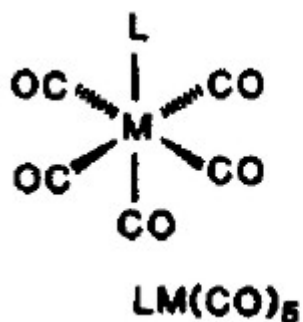
Altres conseqüències

Vibracions moleculars

Absorció d'energia (IR) per canvi entre estats vibracionals

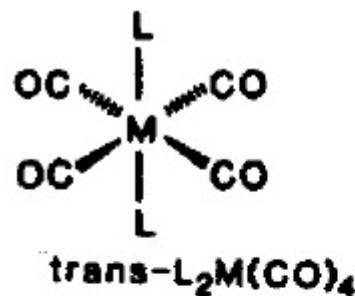


Simetria molecular (grup puntual)



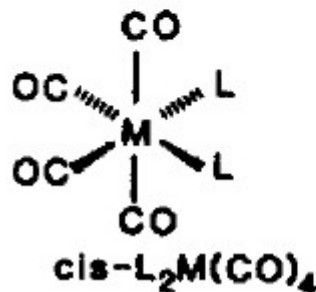
3
2A₁ + E

C_{4v}



1
E_u

D_{4h}



4

2A₁ + B₁ + B₂

C_{2v}

Simetria molecular

Conseqüències de la simetria

Altres conseqüències

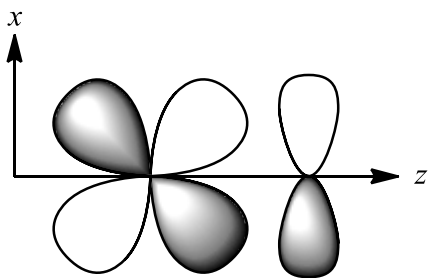
Càlculs mecanoquàntics

TEV

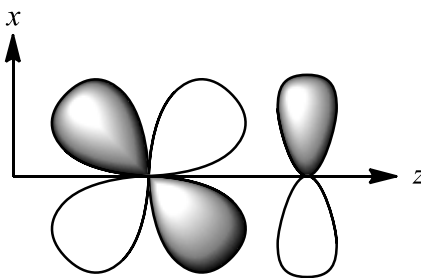


Integral de recobriment

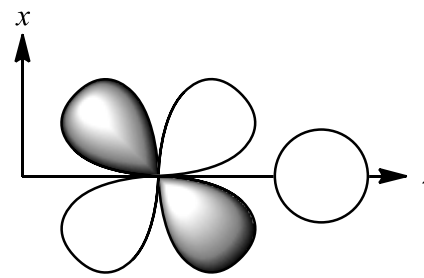
Enllaços equivalents (relacionats per una operació de simetria)



$$S_{AB} > 0$$



$$S_{AB} < 0$$



$$S_{AB} = 0$$

Simetria molecular

Conseqüències de la simetria

Altres conseqüències

Càlculs mecanoquàntics

TOM



Restriccions de simetria

Molècules amb diversos àtoms

e.g. SF₆

