

1 Simetría en moléculas y cristales

Parte I. Simetría molecular

- 1.1 Operaciones y elementos de simetría
- 1.2 Grupos puntuales de simetría
- 1.3 Comportamientos de simetría

Parte II. Simetría espacial

- 1.4 Estructuras de los cristales
- 1.5 Empaquetamientos compactos de esferas

Parte I. Simetría molecular

1.1 Operaciones y elementos de simetría

En simetría molecular, se define *operación de simetría* como una permutación de átomos que transforma una molécula o cristal en un estado que no es posible distinguir del estado original. Asociada a cada operación, hay un *elemento de simetría*, que es el punto, línea o plano respecto del cual se realiza la operación de simetría (tabla 1.1). Una molécula presenta una simetría de tipo *puntual*, lo que significa que todos sus elementos de simetría pasan por un único punto. En contraste, un cristal presenta simetría de tipo *espacial*.

Tabla 1.1. Operaciones y elementos de simetría

Operación de simetría y su símbolo	Elemento de simetría y su símbolo		
Identidad	E		
Rotación propia $2\pi/n$	C_n^m	Eje de simetría de orden n (eje propio)	C_n
Reflexión	σ	Plano de simetría	σ
Inversión	i	Centro de inversión	i
Rotación impropia $2\pi/n$	S_n^m	Eje impropio de orden n^*	S_n

* Obsérvese que $S_1 = \sigma$ y $S_2 = i$.

Identidad. La operación identidad deja la molécula tal cual. Es la única operación de simetría que tiene cualquier molécula y que no requiere de ningún elemento de simetría.

Eje propio. Existe un eje propio de orden n , cuando la molécula no cambia después de una rotación de $360^\circ/n$ (figuras 1.1 y 1.2). El eje de mayor orden de una molécula se denomina *eje principal* y, por convención, define el eje de coordenadas z .

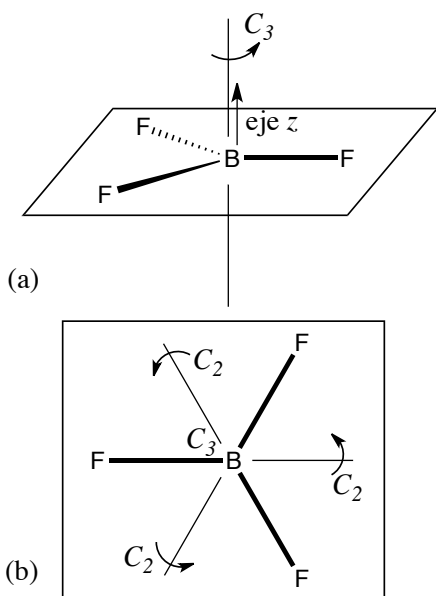


Figura 1.1. (a) Una molécula triangular plana como el trifluoruro de boro, tiene un eje C_3 perpendicular al plano que contiene los cuatro átomos de la molécula.

(b) Además, tiene **tres** ejes C_2 perpendiculares al eje C_3 . El eje C_3 es el *eje principal* de la molécula (el de mayor orden).

Un eje C_3 tiene un número infinito de operaciones de simetría asociadas con él. Sin embargo, sólo es necesario considerar dos:

C_3^1 (giro de 120°) y

C_3^2 (giro de $2 \times 120^\circ = 240^\circ$),

ya que

C_3^3 (giro de $3 \times 120^\circ = 360^\circ$) equivale a la identidad (E),

C_3^4 (giro de $4 \times 120^\circ = 480^\circ \equiv 120^\circ$) equivale a C_3^1 , etc.

La molécula de BF_3 tiene 1 átomo en el eje C_3 y 3 fuera de él. Para que pueda existir un eje de orden 3, el número de átomos de un mismo tipo fuera del eje tiene que ser 3 o un múltiplo de 3.

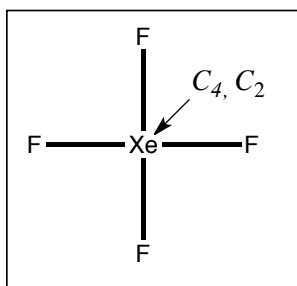


Figura 1.2. Una molécula plano-cuadrada como el tetrafluoruro de xenón, tiene un eje C_4 perpendicular al plano que contiene los cinco átomos de la molécula, pero también un eje C_2 que coincide con el C_4 . La existencia de un eje C_4 implica la de un eje C_2 . En general, la existencia de un eje de orden n implica la existencia de ejes cuyo orden sea divisor de n .

También existen en esta molécula 4 ejes C_2 perpendiculares al C_4 .

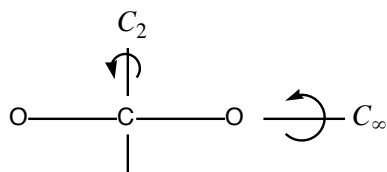


Figura 1.3. Una molécula lineal como el dióxido de carbono, el eje de enlace OCO es un eje C_∞ (y también C_1 , C_2 , C_3 , etc.). Perpendicularmente a él existen infinitos ejes C_2 .

Plano de simetría. Una reflexión en torno a un plano de simetría cambia un átomo por otro situado a la misma distancia, al otro lado del plano, y en la prolongación de la recta que une al átomo con el plano (figuras 1.4 y 1.5).

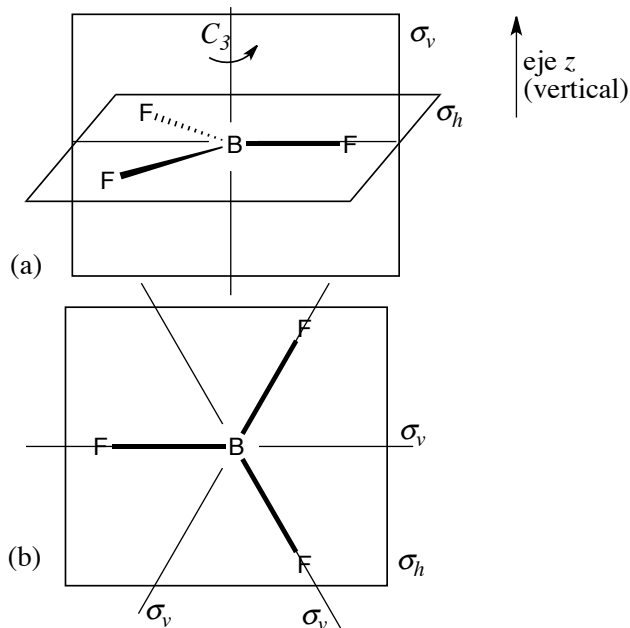


Figura 1.4. La molécula de trifluoruro de boro tiene un plano de simetría que contiene a sus cuatro átomos y tres planos equivalentes perpendiculares a éste.

Por convenio, la dirección vertical es la definida por el eje de mayor orden (en este caso el C_3), por lo que al plano que contiene los cuatro átomos de la molécula se le denomina plano horizontal (σ_h) y a los otros tres, planos verticales (σ_v).

De las operaciones de simetría asociadas con un plano, sólo es necesario considerar una: σ^1 , ya que σ^2 equivale a la identidad (E), σ^3 equivale a σ^1 , etc.

En el plano de simetría puede haber cualquier número de átomos, pero fuera de él ha de haber un número par de átomos de cada tipo.

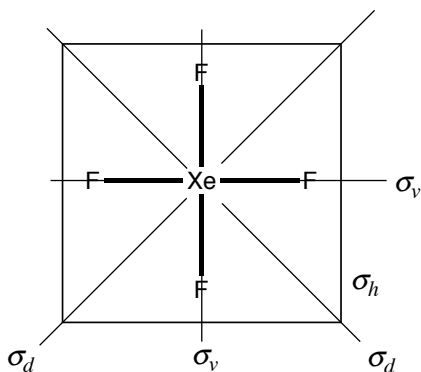


Figura 1.5. La molécula de tetrafluoruro de xenón tiene un plano horizontal y cuatro planos verticales. Estos cuatro planos verticales no son equivalentes entre sí, pues dos cortan a los enlaces Xe-F mientras que los otros dos los bisecan. Para distinguirlos, a éstos últimos se les denomina planos diedros (σ_d).

Centro de inversión. La operación de inversión consiste en proyectar cada punto de la molécula a una distancia igual en el otro lado del centro de inversión (figura 1.6). Para que una molécula tenga un centro de inversión, es necesario que el número de átomos de cada tipo situados fuera del centro de inversión sea par. Dos inversiones consecutivas (i^2) equivalen a la operación identidad.

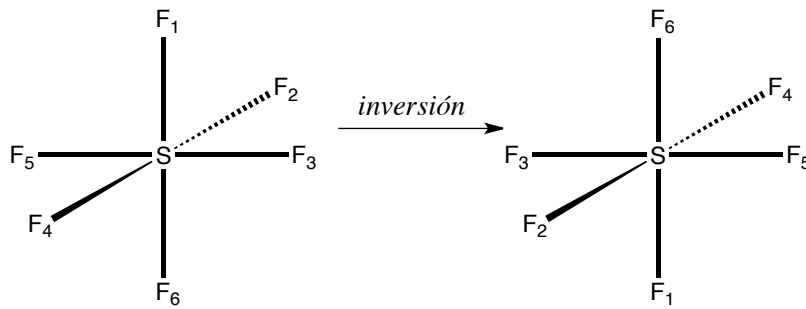


Figura 1.6. La operación de inversión en la molécula SF₆.

Eje impropio. La rotación impropia es una operación compuesta que consiste en una rotación convencional (propia) seguida de una reflexión entorno a un plano perpendicular al eje de rotación (figura 1.7).

- Si existe un eje de simetría C_n y un plano de simetría perpendicular al mismo, también existe un eje impropio S_n .
- El eje S_1 (giro de 360° seguido de reflexión) equivale a un plano horizontal σ .
- El eje S_2 (giro de 180° seguido de reflexión) equivale al centro de inversión i .
- El eje S_3 (y en general, cuando n es impar) implica la existencia de C_3 y σ_h (figura 1.8).
- El eje S_4 (y en general, cuando n es par) implica la existencia de C_2 , pero no de C_4 ni σ_h . Por ejemplo, en el metano existe un eje S_4 pero no existen el eje C_4 ni un plano perpendicular al mismo (figura 1.9).

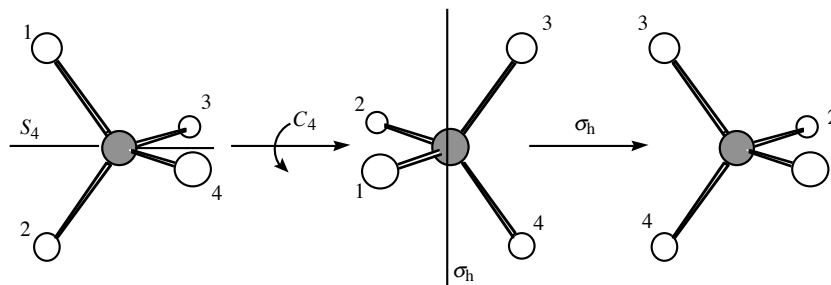
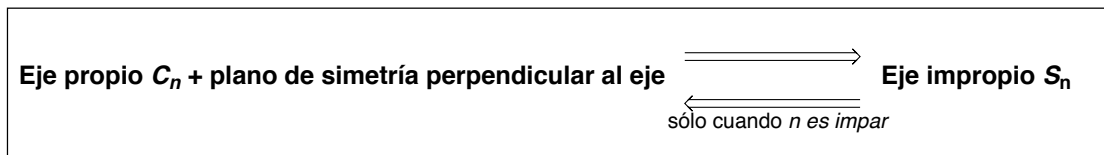
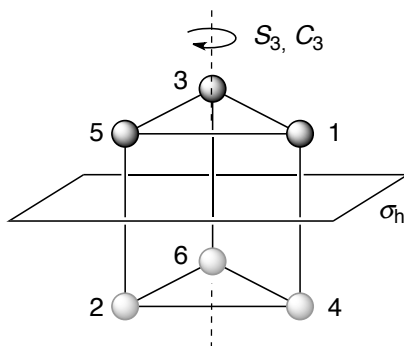


Figura 1.7. Uno de los ejes de rotación impropia S_4 del metano. La rotación impropia S_4 es una combinación de una rotación de 90° seguida de una reflexión en torno a un plano perpendicular al eje de rotación. Sin embargo, las operaciones individuales C_4 y σ_h no son operaciones de simetría en este caso.



Ejes impropios de orden impar

La operación S_3 permuta $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 1$

Operaciones independientes:
 $S_3^1, S_3^2 \equiv C_3^2, S_3^3 \equiv \sigma_h, S_3^4 \equiv C_3^1, S_3^5, S_3^6 \equiv E$

Un eje impropio S_3 implica un eje propio C_3 y un plano de simetría perpendicular.

Figura 1.8. Operaciones derivadas de un eje impropio S_3 . Un eje impropio de orden impar implica la existencia de un eje propio del mismo orden y de un plano de simetría horizontal.

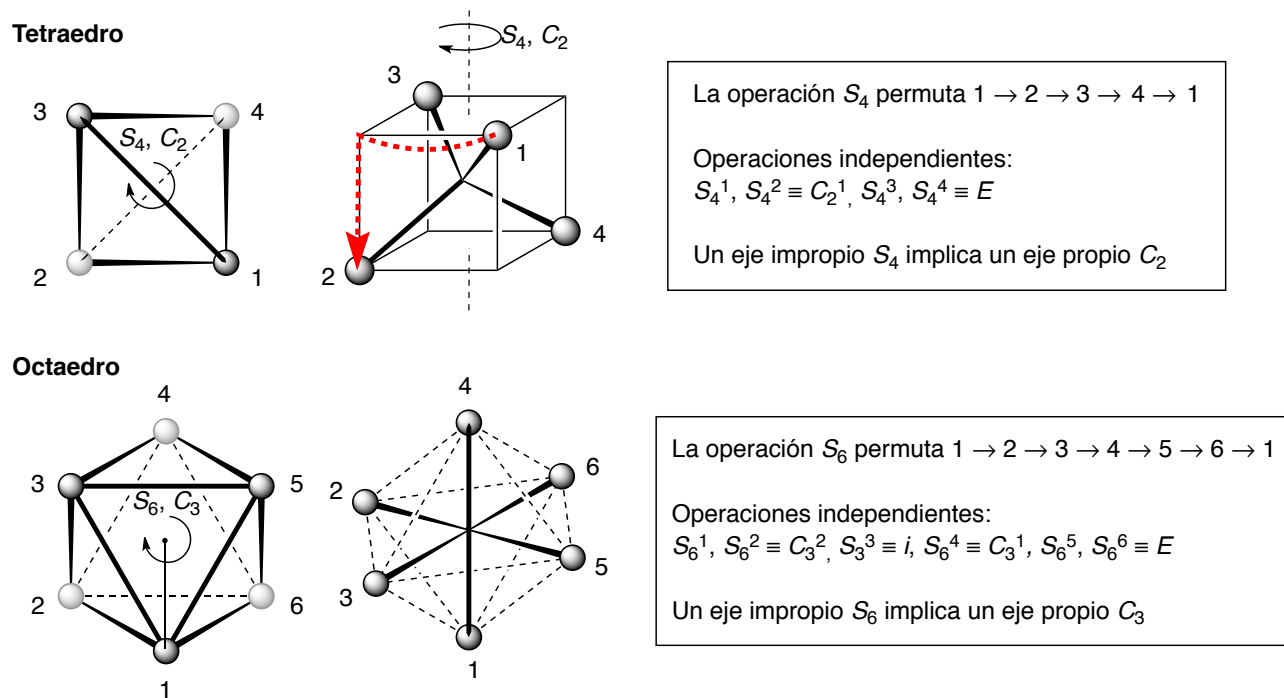


Figura 1.9. Operaciones derivadas de un eje impropio S_4 y de un eje impropio S_6 . Un eje impropio de orden impar NO implica la existencia de un eje propio del mismo orden ni de un plano de simetría horizontal.

La tabla 1.2 resume las operaciones asociadas a los elementos de simetría más comunes.

Tabla 1.2. Operaciones asociadas a algunos elementos de simetría

<i>Elemento de simetría</i>	<i>Operaciones asociadas</i>	<i>Operaciones independientes</i>
E	E	E
C_1	$C_1^1 \equiv C_1^2 \equiv C_1^3 \equiv \dots \equiv E$	(equivale a E)
C_2	$C_2^1, C_2^2 \equiv E, C_2^3 \equiv C_2^1 \dots$	C_2^1
C_3	$C_3^1, C_3^2, C_3^3 \equiv E, C_3^4 \equiv C_3^1 \dots$	C_3^1, C_3^2
C_4	$C_4^1, C_4^2 \equiv C_2^1, C_4^3, C_4^4 \equiv C_2^2 \equiv E, C_4^5 \equiv C_4^1 \dots$	C_4^1, C_4^3 (e implica un eje C_2)
σ	$\sigma^1, \sigma^2 \equiv E, \sigma^3 \equiv \sigma \dots$	σ
i	$i^1, i^2 \equiv E, i^3 \equiv i^1 \dots$	i
S_1	$S_1^1 \equiv \sigma_h, S_1^2 \equiv E, S_1^3 \equiv \sigma_h \dots$	(equivale a σ_h)
S_2	$S_2^1 \equiv i, S_2^2 \equiv E, S_2^3 \equiv i \dots$	(equivale a i)
S_3	$S_3^1, S_3^2 \equiv C_3^2, S_3^3 \equiv \sigma, S_3^4 \equiv C_3^1, S_3^5, S_3^6 \equiv E \dots$	S_3^1, S_3^5 (e implica un eje C_3 y σ_h)
S_4	$S_4^1, S_4^2 \equiv C_2^1, S_4^3, S_4^4 \equiv E, S_4^5 \equiv S_4^1 \dots$	S_4^1, S_4^3 (e implica un eje C_2)

Clases de operaciones de simetría. En lo que sigue, agruparemos las operaciones frente a las cuales las propiedades de una molécula se comportan siempre de forma equivalente. A estos conjuntos de operaciones se les denomina *clases de operaciones de simetría*. Por ejemplo, las operaciones C_4^1 y C_4^3 , que corresponden a sendos giros de 90° de sentidos inversos, pertenecen a la misma clase y las denotaremos como $2 C_4$, mientras que la operación $C_4^2 = C_2$ (giro de 180°) pertenece a otra clase.

Ejercicio 1.1. Localiza todos los ejes y planos de simetría de (a) un tetraedro, (b) un octaedro. ¿Qué operaciones de simetría, agrupadas por clases, se deducen?

1.2 Grupos puntuales de simetría

Acabamos de ver que la existencia de uno o varios elementos de simetría puede obligar o impedir la existencia de otros en la misma molécula. Esto significa que sólo son posibles algunos conjuntos de

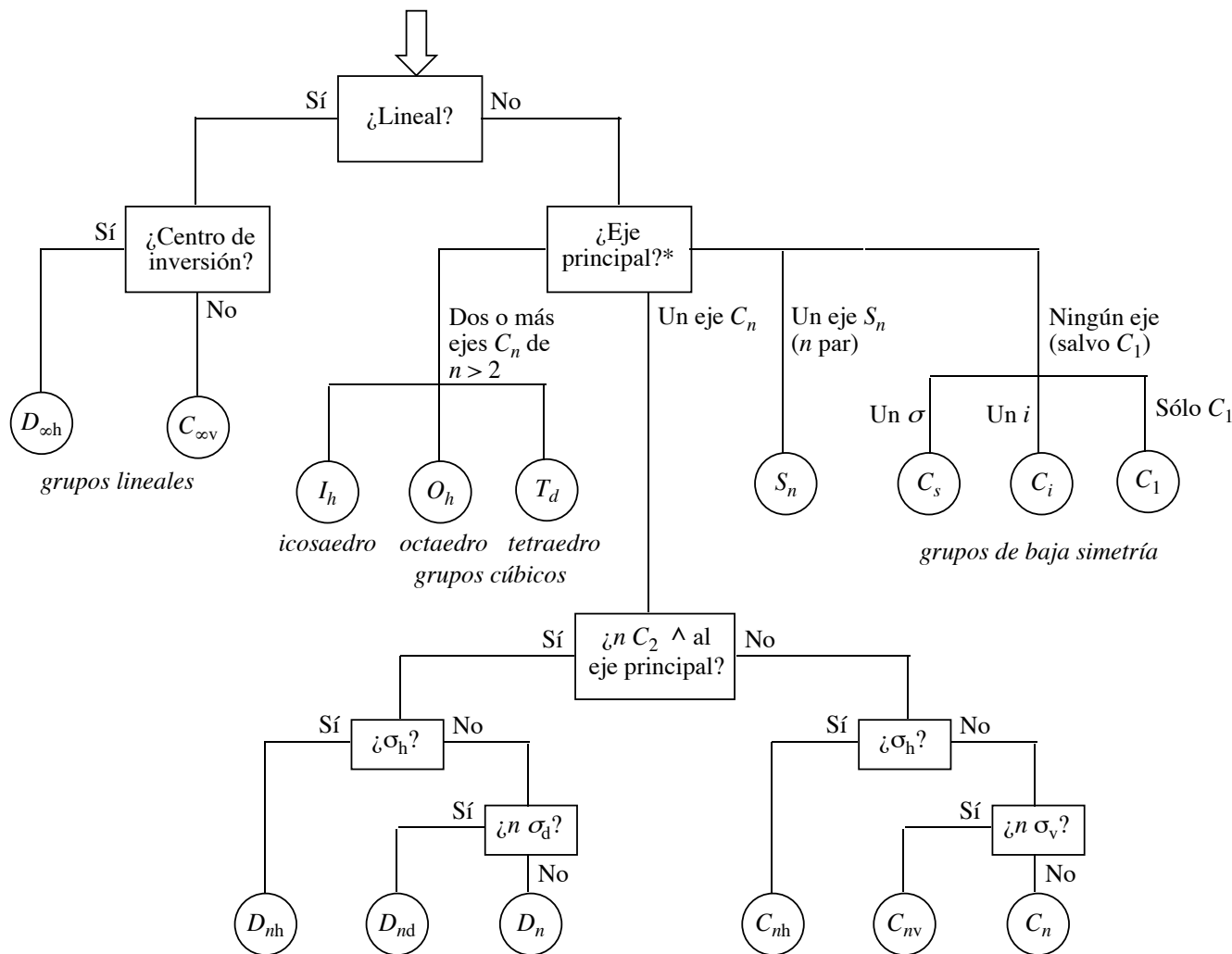
elementos de simetría. Así, una molécula cuyo eje principal sea C_3 sólo puede poseer uno de los conjuntos de elementos (y operaciones derivadas) listados en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Elementos y operaciones compatibles con un eje principal C_3

Elementos de simetría	Operaciones agrupadas por clase	Orden del grupo	Grupo puntual de simetría
C_3	$E, 2C_3$	3	C_3
$C_3, 3C_2$	$E, 2C_3, 3C_2$	6	D_3
$C_3, 3\sigma_v$	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	6	C_{3v}
C_3, σ_h, S_3^*	$E, 2C_3, \sigma_h, 2S_3$	6	C_{3h}
$C_3, 3C_2, \sigma_h, S_3^*, 3\sigma_v^*$	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$	12	D_{3h}
$C_3, 3C_2, i, S_6^*, 3\sigma_d^*$	$E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d$	12	D_{3d}

* Elementos implicados por los anteriores.

Cada uno de estos conjuntos de elementos forma un *grupo puntual de simetría*. Los elementos de simetría que posee una molécula determinan el grupo puntual al que pertenece. Para asignar una molécula a un grupo particular no es preciso listar exhaustivamente todos sus elementos de simetría, sino que basta con buscar aquellos elementos característicos que diferencian un grupo de otro. Esto puede hacerse sistemáticamente siguiendo el esquema de la figura 1.10.



* El eje principal es el de mayor orden. Dentro del mismo orden, los ejes propios C_n tienen prioridad sobre los ejes impropios S_n .

Figura 1.10. Árbol de decisión para identificar el grupo puntual de una molécula. Los símbolos de cada punto de ramificación se refieren a elementos de simetría (no a operaciones). Este esquema está simplificado y no incluye algunos grupos de simetría poco usuales, tales como S_n, T, T_h, O e I .

1.3 Los comportamientos de simetría de los orbitales atómicos

Caracteres. Nuestro objetivo es usar la simetría para clasificar propiedades de las moléculas (por ejemplo, orbitales atómicos, vibraciones moleculares, etc.). El comportamiento de una propiedad dada cuando se le aplica una operación determinada se expresa mediante un número llamado *caracter* χ . Así, $\chi = 1$ si la propiedad no cambia, $\chi = -1$ si se invierte, etc. El conjunto de caracteres de una propiedad frente a todas las clases de operaciones de simetría de un grupo define su *comportamiento de simetría* en el grupo (figura 1.11).

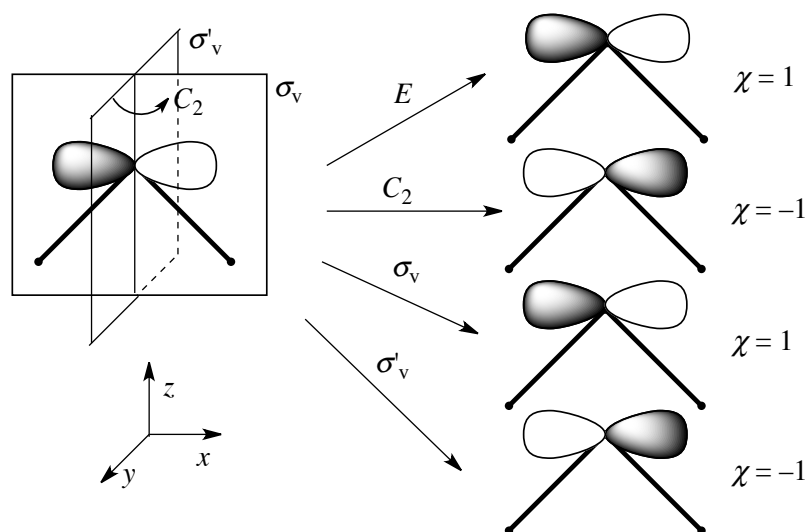


Figura 1.11. Determinación del conjunto de caracteres de un orbital $2p_x$ del átomo de oxígeno en la molécula de agua (grupo de simetría: C_{2v}). Este conjunto de caracteres (1, -1, 1, -1) corresponde a un comportamiento de tipo b_1 en un grupo C_{2v} (consultar más adelante la tabla de caracteres del grupo).

Tabla de caracteres. Una tabla de caracteres (ver las tablas de caracteres en el anexo I) sistematiza la información de simetría fundamental de un grupo puntual y, principalmente, los comportamientos de simetría posibles en el mismo:

I	II		
III	IV	V	VI

- I** Aquí se muestra el símbolo del grupo puntual considerado.
- II** Aquí se listan las operaciones de simetría agrupadas por clases.
- III** Esta columna muestra la etiqueta de los comportamientos de simetría del grupo.
- IV** Los *caracteres* χ de cada representación frente a las operaciones de simetría del grupo.
- V–VI** Estas columnas muestran funciones que tienen el comportamiento de simetría especificado.

La nomenclatura utilizada para las representaciones irreducibles sigue una cierta sistemática:

- a) La entrada correspondiente a la columna encabezada por la operación identidad E da la degeneración del tipo de simetría. Las etiquetas A y B (Σ en grupos lineales) se asignan a los tipos de simetría no degenerados, E (Π y Δ en grupos lineales) a los doblemente degenerados y T a los triplemente degenerados.
- b) Las etiquetas A tienen un caracter +1 en la columna encabezada por el giro en torno al eje principal, indicando que no cambian. Las etiquetas B tienen un caracter -1 en la columna encabezada por el giro en torno al eje principal, indicando que cambian de signo.

- c) Las etiquetas con comillas sencillas (') no cambian al reflejarse respecto del plano horizontal σ_h , mientras que las etiquetas con comillas dobles (') cambian de signo. 4 El subíndice *g* (*gerade*) indica invarianza con la inversión *i*, mientras que el subíndice *u* (*ungerade*) indica cambio de signo.

Simetría de orbitales atómicos y de combinaciones de orbitales atómicos. La determinación de la etiqueta de simetría de un orbital no siempre es tan sencilla como se ha ilustrado en la figura 1.9. Por ejemplo, varios orbitales pueden estar *degenerados por simetría*: en otras palabras, pueden ser equivalentes en la molécula considerada o en cualquier otra que pertenezca al mismo grupo de simetría. Un caso bien conocido es el de los orbitales π_x y π_y en una molécula lineal como el acetileno: son equivalentes entre sí y tienen, por tanto, la misma energía. Estos orbitales no pueden ser tratados individualmente para determinar su comportamiento de simetría.

Sin embargo, la determinación de la etiqueta de simetría de los orbitales de un átomo situado en el centro de la molécula es muy sencilla ya que toda la información necesaria se encuentra en la tabla de caracteres. Por ejemplo, el orbital p_z tiene simetría a_1 en el grupo C_{3v} (es función de z) mientras que los orbitales p_x y p_y están degenerados en el mismo grupo y tienen simetría e .

El tratamiento de orbitales de átomos no situados en el centro de la molécula es en general más complejo ya que no pueden ser considerados aisladamente sino únicamente como *combinaciones lineales adaptadas a la simetría* (CLOAS). La figura 1.12, por ejemplo, muestra el caso del agua (grupo C_{2v}). La simetría de los cuatro orbitales atómicos del oxígeno se extrae fácilmente de la tabla de caracteres. Los orbitales s del hidrógeno, sin embargo, no pueden considerarse aisladamente sino como una combinación suma (simetría a_1) y otra resta (simetría b_1). Los métodos para determinar estas combinaciones están fuera del objeto de este curso, por lo que en el anexo II se suministran las combinaciones más importantes en diferentes grupos de simetría.

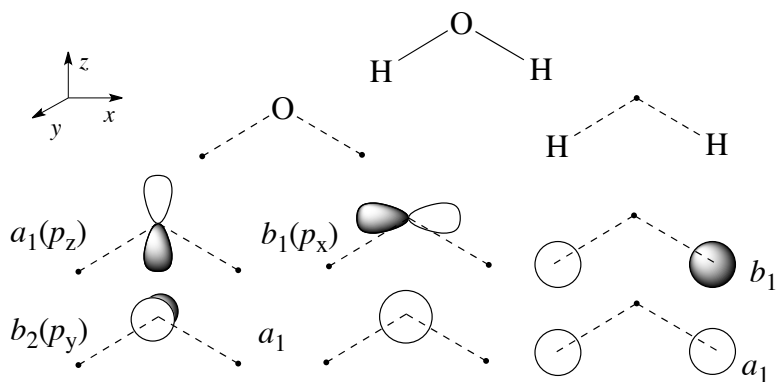


Figura 1.12. Molécula de agua. Orbitales de valencia $2s$ y $2p$ del oxígeno y combinaciones, adaptadas a la simetría, de los orbitales $1s$ de los hidrógenos. Las etiquetas de simetría de los orbitales y combinaciones se pueden comprobar operando según se ha indicado en la figura 1.8. En el caso de los orbitales $2p$ del oxígeno, también se pueden comprobar buscando en la tabla de caracteres las etiquetas correspondientes a las coordenadas x , y , z .

Parte II. Simetría espacial

1.4 Estructuras de los cristales

Sólidos cristalinos y sólidos amorfos. La mayoría de sólidos se caracterizan por ordenamientos de partículas que vibran en torno a posiciones fijas en sus estructuras. Estos sólidos se denominan *sólidos cristalinos*. Algunos sólidos, denominados *amorfos*, no tienen estructuras ordenadas y bien definidas. Los *vidrios* se consideran sólidos amorfos o *líquidos superenfriados*, ya que fluyen aunque con suma lentitud. Los sólidos cristalinos se fragmentan a lo largo de los planos de la red cristalina, por lo que los fragmentos mantienen similares ángulos interfaciales y características estructurales. Los sólidos amorfos se rompen de forma irregular dando bordes dispares y ángulos irregulares. Los sólidos cristalinos tienen puntos de fusión bien definidos, mientras que los amorfos pueden fundir a temperaturas diferentes en las diversas porciones de la muestra, al irse venciendo las distintas fuerzas que unen sus partículas.

Celdilla unidad. Las estructuras de los sólidos cristalinos se discuten mejor en términos de *celdilla unidad*. Ésta es una parte del cristal que reproduce su globalidad por apilamiento repetido (figura 1.13). Las celdillas apiladas se relacionan mediante operaciones de simetría puras de traslación.

Una *celdilla unidad* es la unidad de volumen más pequeña que contiene toda la información estructural (la distribución de los átomos y del espacio que les rodea) y toda la información de simetría (planos, deslizamientos, ejes, centros de inversión) del cristal y que reproduce a éste por traslación repetida en las direcciones y longitudes de las aristas de la celda.

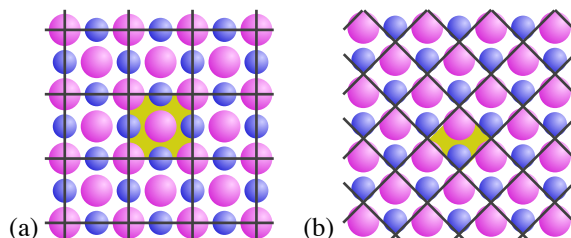


Figura 1.13. Un sólido de dos dimensiones y dos opciones de celdilla unidad. Cualquiera de las dos reproduce el cristal completo, pero sólo la opción (a) contiene toda la información de simetría.

Unidad asimétrica. La *unidad asimétrica* es la unidad de volumen que contiene toda la información estructural y que, por aplicación de las operaciones de simetría, puede reproducir la celdilla unidad.

La *unidad asimétrica* del sólido representado en la figura 1.14 tiene que estar constituida por una esfera de cada tipo (más el espacio circundante). Los recuadros resaltados en amarillo en las figuras 1.13b o 1.14b-c corresponden a diferentes unidades asimétricas seleccionables en el sólido bidimensional utilizado como ejemplo.

Red cristalina. La disposición de las unidades asimétricas en un cristal se describe mediante una matriz de puntos llamada *red cristalina* (figura 1.14).

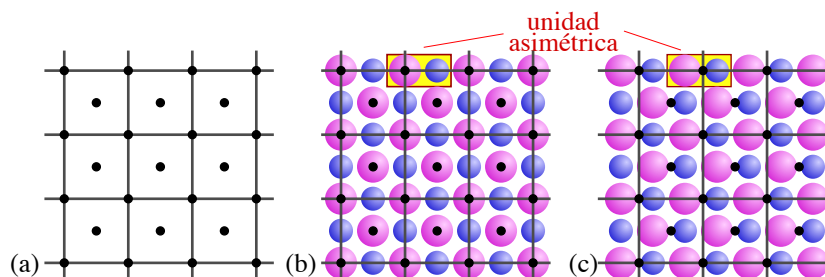
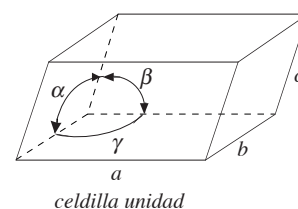


Figura 1.14. (a) Representación de los puntos de la red del sólido bidimensional. Cada punto representa la localización de una unidad asimétrica. La situación del punto en la unidad asimétrica es arbitraria. En (b) se ha colocado en el centro de la esfera de mayor tamaño y en (c) en un punto intermedio entre ambas esferas, con igual resultado.

Tipos de redes y sistemas cristalinos. Para que una celdilla unidad por repetición pueda reproducir la red cristalina, debe de pertenecer a uno de los 7 sistemas cristalinos de la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Dimensiones de la celdilla unidad para los siete sistemas cristalinos

Sistema	Longitudes	Ángulos	Ejemplo
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl (sal de roca)
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO ₂ (rutilo)
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	MgSO ₄ ·7H ₂ O (epsomita)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	CaSO ₄ ·2H ₂ O (yeso)
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K ₂ Cr ₂ O ₇
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	SiO ₂ (sílice)
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	CaCO ₃ (calcita)



Los puntos de red se sitúan en los vértices pero también pueden aparecer en otras posiciones de la celdilla unidad, produciendo un total de 14 tipos de redes cristalinas (figura 1.13).

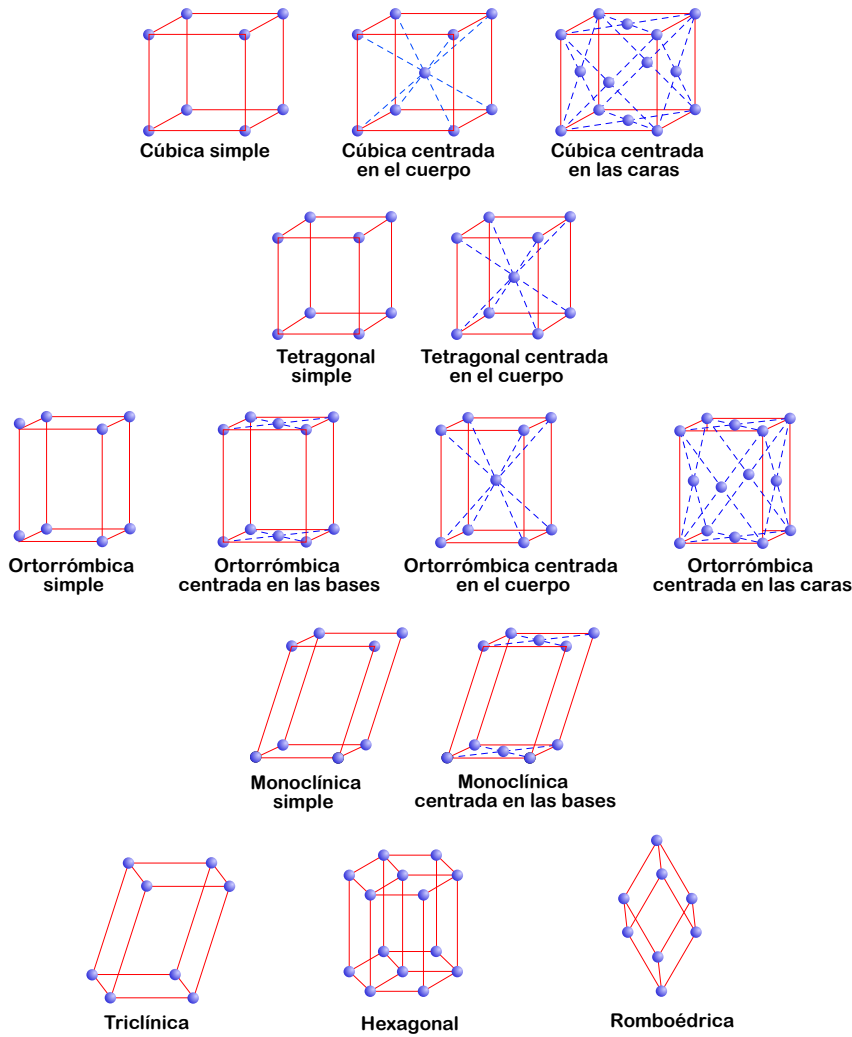


Figura 1.13. Los catorce tipos de redes cristalinas.

Isomorfismo y polimorfismo. Dos sustancias que cristalizan en el mismo tipo de red cristalina se dice que son *isomorfas*. Una sustancia presenta *polimorfismo* cuando puede cristalizar en más de un tipo de ordenamiento.

1.5 Empaquetamientos compactos de esferas

Las estructuras de muchos sólidos se pueden describir en términos de esferas apiladas que representan átomos o iones. Especialmente útil es el estudio de las formas en que se pueden apilar de la forma más compacta posible esferas de igual tamaño. En una capa, las esferas se disponen de forma que cada esfera queda rodeada de otras seis esferas. El apilamiento regular de estas capas, manteniendo la máxima compactación, se puede producir de dos maneras, dando lugar a empaquetamientos compactos *hexagonales* o *cúbicos* (figura 1.14).

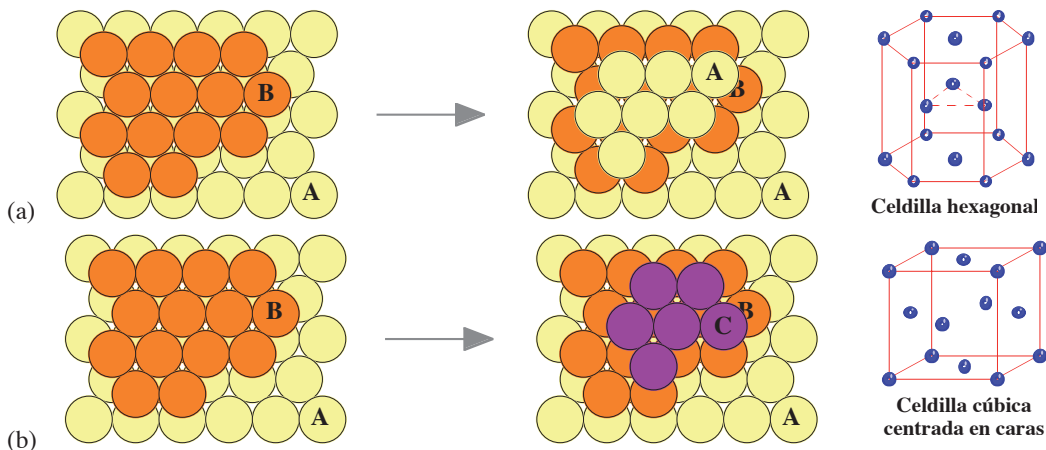


Figura 1.14. Para construir una estructura compacta, se apila una segunda capa (B) sobre los huecos de la primera capa (A). La tercera capa se puede colocar en un empaquetamiento compacto de dos formas diferentes. (a) *Empaquetamiento hexagonal compacto*. La tercera capa se coloca sobre los huecos de la segunda de forma que coincida sobre la primera. El resultado es una disposición de tipo ABAB..., cuya celdilla unidad es hexagonal. (b) *Empaquetamiento cúbico compacto*. La tercera capa (C) se dispone sobre los huecos de la segunda que coinciden con huecos de la primera. La cuarta capa coincide con la primera. El resultado es una disposición de tipo ABCABC..., cuya celdilla unidad es cúbica centrada en las caras.

Agujeros en empaquetamientos compactos. Una característica de las estructuras compactas es la existencia de dos tipos de agujeros: octaédricos y tetraédricos (figura 1.15). Su importancia estriba en que muchas estructuras, incluyendo las de algunos compuestos iónicos y aleaciones, se pueden describir como formadas por empaquetamientos compactos en los que iones o átomos adicionales ocupan sus agujeros.

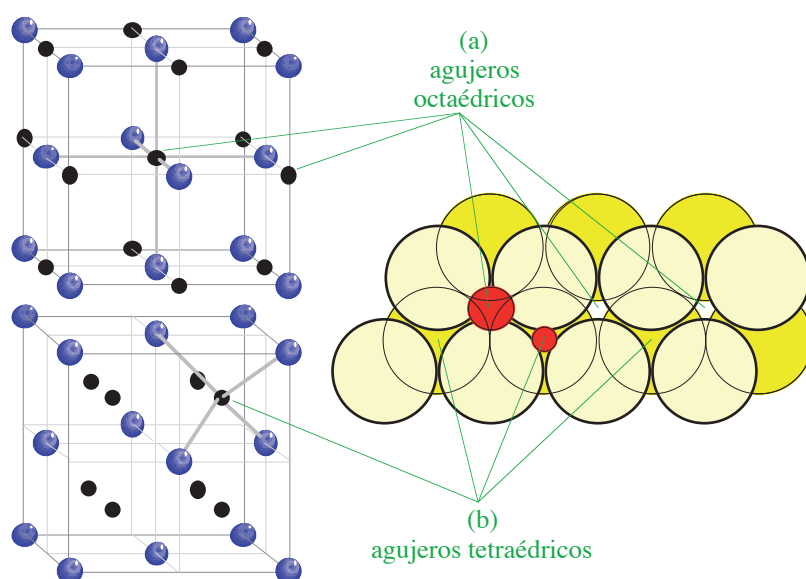


Figura 1.15. (a) Los agujeros **octaédricos** están situados entre dos de las capas del empaquetamiento compacto y rodeados por seis esferas. Se señala con puntos negros la localización de los agujeros octaédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio r , cada agujero octaédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a $0,414r$. Si hay N átomos en el cristal, hay N agujeros octaédricos.

(b) Los agujeros **tetraédricos** están rodeados por cuatro esferas de dos capas de un empaquetamiento compacto. Se señala la localización de los agujeros tetraédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio r , cada agujero tetraédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a $0,225r$. Si hay N átomos en el cristal, hay $2N$ agujeros tetraédricos.

Bibliografía

Parte I: Shriver (2ª edición), págs. 118 a 136; Shriver (4ª edición), capítulo 7; Housecroft (2ª edición), págs. 79 a 90.

Parte II: Shriver (2ª edición), págs. 149 a 154; Shriver (4ª edición), págs. 72 a 77; Housecroft (2ª edición), págs. 131 a 134.

Bibliografía complementaria

[1] F. A. Cotton, “La teoría de grupos aplicada a la química”, Ed. Limusa, México, 1977, 452 páginas traducción de la 2ª edición en inglés; [2] D. J. Willock, *Molecular Symmetry*, Wiley, 2009, 415 páginas.

Seminarios

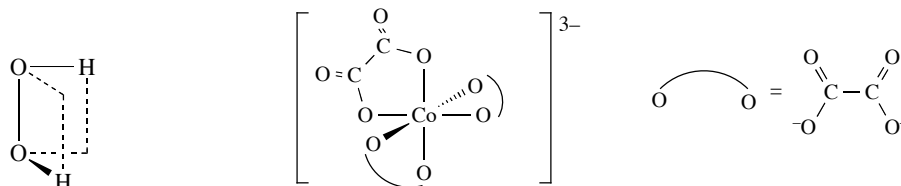
Se pueden encontrar más ejercicios de simetría con visualizaciones 3D de las moléculas en:

<https://symotter.org/>

Simetría molecular

- 1.1 ¿Cuáles de las siguientes moléculas tiene a) un centro de inversión, b) un eje S_4 ?
 CO_2 , C_2H_2 , BF_3 , SO_4^{2-} .
- 1.2 Determine las operaciones de simetría y asigna el grupo puntual de:

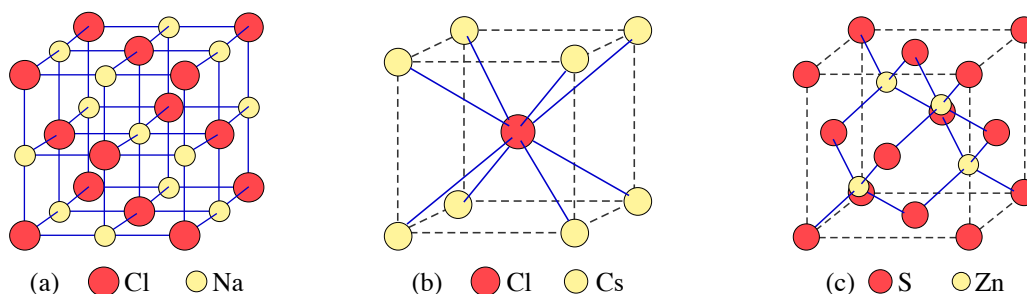
- a) NH_2Cl , b) CO_3^{2-} , c) SiF_4 , d) HCN , e) BrF_4^- .
- 1.3 Dibuje la estructura y determina el grupo puntual de las siguientes moléculas:
 a) BeCl_2 , b) BF_3 , c) CH_4 , d) PCl_5 , e) SF_6 , f) SnCl_2 , g) NH_3 , h) H_2O , i) SF_4 , j) ClF_3 , k) I_3^- , l) BrF_5 , m) XeF_4 , n) CO_2 , p) SF_4O , q) XeF_2O_2 , r) CHCl_3 , s) SF_5Cl .
- 1.4 Prediga las estructuras moleculares de los siguientes derivados de xenón e indique el grupo puntual de simetría al que pertenecen:
 a) XeO_3 , b) XeO_4 , c) XeO_6^{4-} , d) XeF_2 , e) XeF_4 , f) XeOF_2 , g) XeOF_4 , h) XeO_2F_2 , i) XeO_2F_4 , j) XeO_3F_2 .
- 1.5 Determine los elementos de simetría de la molécula de BF_3 y deduzca los que se pierden al pasar de (a) BF_3 a BClF_2 y (b) BClF_2 a BBrClF .
- 1.6 Utilizando la información suministrada por la tabla de caracteres, determine las etiquetas de simetría en el grupo adecuado para los orbitales de valencia del átomo de níquel en los siguientes compuestos:
 a) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (tetraédrico), b) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (plano-cuadrado), c) $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ (octaédrico), d) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (pirámide de base cuadrada), e) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (bipirámide trigonal).
- 1.7 La molécula MX_4 tiene una estructura de pirámide de base cuadrada. Una de las cuatro combinaciones lineales adaptadas a la simetría de los cuatro orbitales p_z de X tiene simetría b_1 . Intente dibujar dicha combinación teniendo en cuenta el comportamiento que debe tener frente a las operaciones de simetría del grupo una combinación b_1 .
- 1.8 Una molécula es quiral si no posee un eje de rotación impropia. Utilice la teoría de grupos para determinar cuál de las siguientes moléculas es quiral:
 a) NHF_2 , b) H_2O_2 (ver figura), c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (ver figura).



Recuérdese que un plano de simetría es un eje S_1 y que un centro de inversión equivale a un eje S_2 . Las moléculas que no tienen ni planos de simetría ni centro de inversión (ejes S_1 y S_2) son normalmente quirales, pero es importante verificar que no exista un eje impropio de orden superior.

Simetría espacial

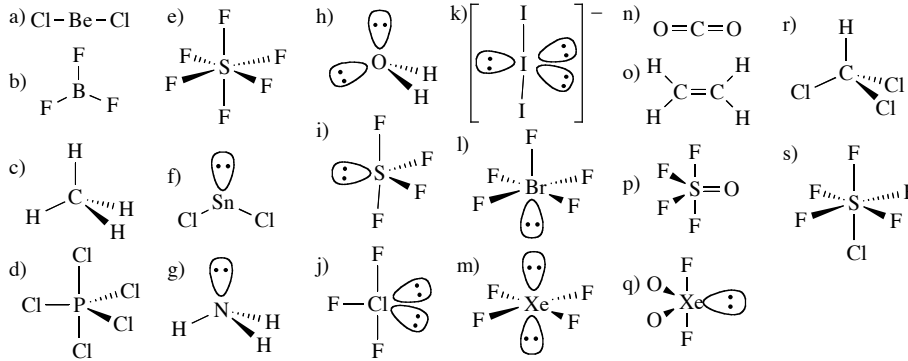
- 1.9 Señale el tipo de red cristalina cúbica al que pertenecen las siguientes estructuras iónicas a–c:



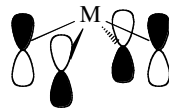
- 1.10 Muestre que la esfera mayor que puede caber en un agujero octaédrico de un empaquetamiento compacto tiene un radio igual a 0,414 veces el de las esferas que forman la red. (Truco: Considere los cuatro círculos obtenidos cortando por un plano que atraviese el agujero y el cuadrado que forman las esferas que lo rodean).

Soluciones a los ejercicios

- 1.1 a) $\text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2$; b) $\text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{SO}_4^{2-}$.
 1.2 a) C_s , b) D_{3h} , c) T_d , d) $C_{\infty v}$, e) D_{4h} (ver la tabla de caracteres del grupo correspondiente para comprobar las operaciones de simetría).
 1.3 a) $D_{\infty h}$, b) D_{3h} , c) T_d , d) D_{3h} , e) O_h , f) C_{2v} , g) C_{3v} , h) C_{2v} , i) C_{2v} , j) C_{2v} , k) $D_{\infty h}$, l) C_{4v} , m) D_{4h} , n) $D_{\infty h}$, o) D_{2h} , p) C_{2v} , q) C_{2v} , r) C_{3v} , s) C_{4v} .

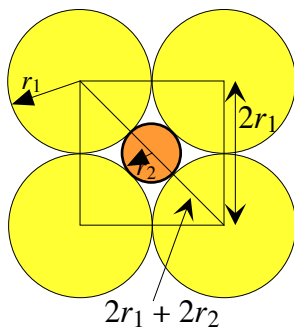


- 1.4 a) pirámide de base trigonal, C_{3v} ; b) tetraédrica, T_d ; c) octaédrica, O_h ; d) lineal, $D_{\infty h}$; e) plano-cuadrada, D_{4h} ; f) forma de T, C_{2v} ; g) pirámide de base cuadrada, C_{4v} ; h) forma de balancín, C_{2v} ; i) octaédrica, D_{4h} ; j) bipirámide trigonal, D_{3h} .
 1.5 Grupo (elementos): D_{3h} ($C_3, 3 C_2$ perpendiculares a $C_3, S_3, \sigma_h, 3 \sigma_v$); C_{2v} ($C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$); C_s (σ).
 1.6 Grupo (etiquetas $3d, 4s, 4p$): a) T_d ($t_2 + e, a_1, t_2$); b) D_{4h} ($b_{2g} + e_g + b_{1g} + a_{1g}, a_{1g}, e_u + a_{2u}$); c) O_h ($t_{2g} + e_g, a_{1g}, t_{1u}$); d) C_{4v} ($a_1 + b_1 + b_2 + e, a_1, a_1 + e$); e) D_{3h} ($a_1' + e' + e'', a_1', e' + a_2''$).
 1.7 Grupo de simetría: C_{4v} . En dicho grupo, la combinación debe invertir su signo al girar 90° en torno al eje principal C_4 . Por tanto, la combinación debe ser:



- 1.8 Son quirales la b y c (no tienen ningún eje impropio, incluyendo plano o centro de simetría).
 1.9 a) cúbica centrada en las caras; b) cúbica simple; c) cúbica centrada en las caras.

1.10



$$\begin{aligned} (2r_1)^2 + (2r_1)^2 &= (2r_1 + 2r_2)^2 \\ 8r_1^2 &= (2r_1 + 2r_2)^2 \\ (8)^{1/2}r_1 &= 2r_1 + 2r_2 \\ [(8)^{1/2}-2]r_1 &= 2r_2 \\ r_2/r_1 &= [(8)^{1/2}-2]/2 = 0,414 \end{aligned}$$

Anexo 1: Tablas de caracteres

A1.1 Grupos no axiales

C_1	E
A	1

C_s	E	σ		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A'	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$
A''	1	-1	x, y, z	

A1.2 Grupos C_{nv}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

A1.3 Grupos D_{nh}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

A1.4 Grupos cúbicos

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Anexo 2: Orbitales adaptados a la simetría

