

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE MATEMÁTICA
MAESTRÍA EN MODELAJE MATEMÁTICO
PRIMERA VERSIÓN



TESIS DE MAESTRÍA

“CARACTERIZACIÓN DE SIMETRÍA MOLECULAR Y GRUPOS DE
SIMETRÍA DE SUSTANCIAS QUÍMICAS MEDIANTE LA TEORÍA
DE GRUPOS ”

“TRABAJO DE GRADO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
MAGISTER EN CIENCIAS EN MODELAJE MATEMÁTICO”

Autor: Lic. Hebe Condori Cauna

Tutor: Dr. Rómulo René Gemio Siñani

Docente Titular Emérito de la Carrera de Ciencias Químicas
Universidad Mayor de San Andrés

La Paz - Bolivia

Lunes, 9 diciembre 2019

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE MATEMÁTICA
MAESTRÍA EN MODELAJE MATEMÁTICO
PRIMERA VERSIÓN

“CARACTERIZACIÓN DE SIMETRÍA MOLECULAR Y GRUPOS DE
SIMETRÍA DE SUSTANCIAS QUÍMICAS MEDIANTE LA TEORÍA
DE GRUPOS”

“TRABAJO DE GRADO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
MAGISTER EN CIENCIAS EN MODELAJE MATEMÁTICO”

Autor: Lic. Hebe Condori Cauna

Tutor: Dr. Rómulo René Gemio Siñani

Docente Titular Emérito de la Carrera de Ciencias Químicas
Universidad Mayor de San Andrés

La Paz - Bolivia

Lunes, 9 diciembre 2019

Indice

1. Generalidades	8
1.1. Introducción	8
1.2. Antecedentes	9
1.3. Justificación de la Investigación	10
1.4. Planteamiento del problema	11
1.5. Objetivo general	11
1.6. Objetivos específicos	11
1.7. Alcances de la investigación y limitaciones	11
2. Marco Teórico	13
2.1. Definiciones, ejemplos y propiedades elementales de grupos	13
2.1.1. Definición	13
2.1.2. Definición	15
2.1.3. Teorema	15
2.1.4. Definición	17
2.1.5. Teorema	18
2.1.6. Teorema	19
2.2. Simetría Molecular y Grupos de Simetría	21
2.2.1. Concepto de simetría molecular	21
2.2.2. Elementos y operaciones de simetría	22
2.2.3. Definición de una operación de simetría	22
2.2.4. Planos de simetría y reflexiones	23
2.2.5. El centro de inversión	27

2.2.6. Ejes propios y rotaciones propias	27
2.2.7. Ejes impropios y rotaciones impropias	33
3. Metodología de la Investigación	36
3.1. Investigación Descriptiva	36
3.2. Investigación Explicativa	36
3.3. Investigación Experimental	37
3.4. Los grupos puntuales de simetría	37
3.5. Un procedimiento sistemático para clasificar las moléculas	44
4. Desarrollo del Tema - Resultados - Conclusiones	48
4.1. Desarrollo del Tema	48
4.1.1. El Agua	48
4.1.2. Carácter y representación del orbital molecular del Agua	52
4.1.3. Aplicación en la teoría del orbital molecular del Agua	52
4.1.4. Trifluoruro de Boro BF_3	53
4.1.5. Orbitales híbridos del trifluoruro de Boro BF_3	56
4.2. Resultados	57
4.3. Conclusiones	58
4.4. Recomendaciones	60
Bibliografía	61
Anexos	62
Anexo 1: Trifluoruro de Boro	62
Anexo 2: El Agua	67
Anexo 3: Orbitales y enlaces químicos	71

Indice de Figuras

Figura 1.- Grupo no Abelian.	20
Figura 2.- Molécula Tetraédrica	26
Figura 3.- Molécula Octoédrica	26
Figura 4.- Molécula Tetraédrica	31
Figura 5.- Molécula plana AB_3	38
Figura 6.- Procedimiento para clasificar en un grupo puntual.	47
Figura 7.- La molécula del Agua	49
Figura 8.- Representación de un orbital $2p_x$	52
Figura 9.- Orbitales de valencia $2s$ y $2p$ del oxígeno y combinaciones.	53
Figura 10.- La molécula de BF_3	53
Figura 11.- Planos de simetría de BF_3	54
Figura 12.- Planos moleculares de simetría.	55
Figura 13.- Orbitales híbridos de trifluoruro de Boro.	57

Indice de Tablas

Tabla 1.- Tabla Ralph Grimaldi	14
Tabla 2.- Tabla Ralph Grimaldi	14
Tabla 3.- Tabla Ralph Grimaldi	17
Tabla 4.- Tabla Ralph Grimaldi	21
Tabla 5.- Tabla de caracteres del Agua (Elaboración propia).	51
Tabla 6.- Tabla de caracteres del BF_3	57

Dedicatoria

A mi madre Barbara.

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mi padre Ildefonso.

Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

Agradecimientos

La presente tesis es un esfuerzo conjunto en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dando ánimo, acompañando en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad, por lo cual merecen las gracias porque sin su valiosa aportación no hubiera sido posible este trabajo.

Agradezco al Dr. Rómulo Rene Gemio Siñani, por haber confiado en mi persona, por la paciencia e invaluable dirección de este trabajo. También agradezco al Dr. Fernando Vera por sus comentarios en todo el proceso de elaboración y sus atinadas correcciones. A cada uno de mis maestros de la carrera de Ciencias Químicas y de la carrera de Matemáticas que participaron en mi desarrollo profesional durante mi carrera, compartiendo sus conocimientos, experiencias y formar parte de lo que ahora soy. Agradezco a DIOS por permitirme realizar otra meta más en mi carrera.

Resumen

La simetría de una molécula determina muchas de sus propiedades físicas y químicas, estudio de la Simetría Molecular es muy importante porque permite completar análisis teóricos y experimentales sobre la estructura de las moléculas. Sus principios básicos son aplicados en las teorías de la química cuántica, la espectroscopia molecular y química estructural, toda operación de simetría debe cumplir la condición de transformar una estructura molecular en otra equivalente, aunque no sea idéntica, que posea las mismas propiedades físicas y químicas de la estructura inicial. La finalidad de este trabajo de tesis es describir los métodos mediante los cuales se obtiene información que solo se logra a partir de la simetría estructural que tiene un compuesto químico. Particularmente se aplica todo este método a la molécula del agua y al trifluoruro de boro, se mostrara la tabla de caracteres y la representación irreducible de la molécula del agua y del trifluoruro de boro a través de la caracterización de simetría molecular mediante la teoría de grupos.

Abstract

The symmetry of a molecule determines many of its physical and chemical properties, study of the Molecular Symmetry are very important because it allows completing theoretical and experimental analyzes on the structure of the molecules. Its basic principles are applied in the theories of quantum chemistry, molecular spectroscopy and structural chemistry, every operation of symmetry must fulfill the condition of transforming a molecular structure into another equivalent, although not identical, that possesses the same physical and chemical properties of the initial structure. The purpose of this thesis is to describe the methods by which information is obtained that are only obtained from the structural symmetry of a chemical compound. Particularly this method is applied to the water molecule and boron trifluoride, the character table and the irreducible representation of the water molecule and boron trifluoride are shown through the characterization of molecular symmetry by group theory.

CAPÍTULO 1

Generalidades

1.1. Introducción

El álgebra nos ayuda a entender la geometría de compuestos químicos, ya que en 1800, cuando existían muchas geometrías, a Felix Klein se le ocurrió definir la geometría de la siguiente manera: *“Es la ciencia que estudia las propiedades de las figuras que se preservan bajo las transformaciones de cierto grupo de transformaciones”*. Equivalentemente, es la ciencia que estudia los invariantes de un grupo de transformaciones (Félix Klein, Programa Erlangen, 1872). En esta definición podemos ver la palabra grupo, y grupo ya es álgebra.

Así, una geometría está determinada por un dominio de acción X (El plano, el espacio, etc.) y un grupo de automorfismos G (Isometrías, similitudes, etc.) que actúa en X .

Por tanto la simetría es una propiedad de los objetos que tiene gran importancia en la Química aplicándose, por ejemplo, a las posiciones de equilibrio de núcleos atómicos o a las estructuras moleculares, así como a la deducción de propiedades moleculares, como la polaridad, o de forma muy importante en las técnicas espectroscópicas.

La existencia de simetría permite reducir la complejidad de las teorías físicas que

se emplean en el conocimiento y descripción de las estructuras moleculares de manera que, mediante la utilización de relaciones de simetría, se consigue simplificar el tratamiento matemático de las diferentes teorías acerca de la estructura molecular.

La simetría de cualquier objeto puede clasificarse en función de las operaciones de simetría que pueden realizarse sobre el mismo. En nuestro caso, los objetos cuya simetría estudiamos son moléculas.

Toda operación de simetría debe cumplir la condición de transformar una estructura molecular en otra equivalente, aunque no sea idéntica, que posea las mismas propiedades físicas y químicas de la estructura inicial.

1.2. Antecedentes

Hans Bethe utilizó los caracteres de las operaciones de grupos puntuales en su estudio de la teoría del campo del ligando en 1929. Eugene Wigner utilizó la teoría de grupos para explicar la vibración molecular. La primera tabla de caracteres fue compilada por László Tisza en 1933 en el contexto de los espectros de vibraciones.

E. Bright Wilson los utilizó en 1934 para predecir la simetría de modos normales. El conjunto completo de los 32 grupos puntuales fue publicado en 1936 por Rosenthal y Murphy.

En química, la simetría molecular describe la simetría de las moléculas y utiliza este criterio para ver las propiedades físicas y químicas de la molécula. La simetría molecular es un concepto fundamental en química, pues muchas de las propiedades químicas de una molécula, como su momento polar que implica si la molécula es polar o apolar y las transiciones espectroscópicas permitidas (basadas en reglas de selección como la regla de Laporte) pueden predecirse o ser explicadas a partir de la simetría de la molécula.

Aunque existen varios marcos teóricos en los que la simetría molecular puede estu-

diarse, la teoría de grupos es el principal. Existen muchas técnicas para establecer empíricamente la simetría molecular, incluyendo la cristalografía de rayos X y varias formas de espectroscopia.

1.3. Justificación de la Investigación

El trabajo de laboratorio experimental químico de naturaleza creativa requiere un prolongado entrenamiento en teorías matemáticas y físicas, ya que si se quiere hacer algo más que una simple ejecución de experimentos químicos, se debe poseer una base teórica matemática suficiente que permita explicar, formular e interpretar correctamente los hechos experimentales químicos de laboratorio.

Es por eso que la teoría de grupos explicara la caracterización de simetría molecular aplicado a tabla de caracteres y orbitales moleculares de compuestos químicos. Como se verá en el capítulo cuatro, el número y clases de niveles de energía que puede tener un átomo o molécula, se determina de forma precisa por medio de la simetría de la molécula. Por tanto partiendo únicamente de consideraciones de simetría y basándonos en la tabla de caracteres de un determinado compuesto se podrá explicar las propiedades físico - químicas que tiene este compuesto químico.

De esta forma esta investigación desarrollara una estrategia científica para contrastar resultados de laboratorio experimental y la teoría química cualitativa.

Las ciencias químicas, en contextos cualitativos, ha intentado mejorar la explicación de las propiedades físicas y químicas de una determinada molécula química, sin embargo en las últimas décadas las diferentes teorías químicas no explican estas propiedades por completo, dejando grandes vacíos en el análisis estructural químico.

Es por eso que se puede realizar una modelización matemática, bajo la geometría de simetría molecular aplicada a la teoría de grupos, que nos da una técnica para describir y predecir las propiedades físicas y químicas de una determinada molécula

química.

1.4. Planteamiento del problema

¿Cómo aplicar la teoría de grupos a la caracterización de la simetría molecular del agua y de trifluoruro de Boro, para determinar el orbital molecular del agua y los orbitales híbridos del trifluoruro de Boro?

1.5. Objetivo general

Analizar el grupo puntual, la tabla de caracteres y la representación irreducible del agua y del trifluoruro de Boro, para determinar el orbital molecular del agua y los orbitales híbridos del trifluoruro de Boro.

1.6. Objetivos específicos

- Determinar el grupo puntual del agua a través de su simetría molecular.
- Determinar el grupo puntual Trifluoruro de Boro a través de su simetría molecular.
- Determinar la tabla de caracteres del agua y del trifluoruro de boro.
- Obtener la representación irreducible del grupo puntual del agua y del trifluoruro de boro.

1.7. Alcances de la investigación y limitaciones

La existencia de simetría permite reducir la complejidad de las teorías físicas que se emplean en el conocimiento y descripción de las estructuras moleculares de manera que, mediante la utilización de relaciones de simetría, se consigue simplificar el tratamiento matemático de las diferentes teorías acerca de la estructura molecular.

La simetría de cualquier objeto puede clasificarse en función de las operaciones de simetría que pueden realizarse sobre el mismo. En nuestro caso, los objetos cuya simetría estudiamos son moléculas.

Toda operación de simetría debe cumplir la condición de transformar una estructura molecular en otra equivalente, aunque no sea idéntica, que posea las mismas propiedades físicas y químicas de la estructura inicial. Por tanto partiendo de consideraciones simétricas, siempre se podrá decir cuáles son las características cualitativas de una molécula.

Por tanto los estudios de simetría pueden constituir por si solos una respuesta exacta y completa a la pregunta “¿Qué es lo posible y que lo completamente imposible?”

La limitación crucial es que estos estudios de simetría no pueden decirnos cuál es la probabilidad de que los hechos posibles realmente ocurran.

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

2.1. Definiciones, ejemplos y propiedades elementales de grupos

2.1.1. Definición

Si G es un conjunto no vacío y \circ es una operación binaria en G entonces (G, \circ) es un *grupo* si cumple las siguientes condiciones.

1. Para todos $a, b \in G$, $a \circ b \in G$. (G es cerrado mediante \circ).
2. Para toda $a, b, c \in G$, $a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$ (Propiedad asociativa).
3. Existe $e \in G$ tal que $a \circ e = e \circ a = a$, para todo $a \in G$. (Existencia de un elemento identidad o neutro).
4. Para cada $a \in G$ existe un elemento $b \in G$ tal que $a \circ b = b \circ a = e$. (Existencia de inversos).

Si además $a \circ b = b \circ a$ para todos $a, b \in G$, entonces G es un grupo *conmutativo* o *abeliano*. el adjetivo *abeliano* es en honor del matemático noruego Niels Henrik Abel (1802-1829).

Observemos que la primera condición de la definición 2.1.1 puede omitirse si solo pedimos que la operación binaria G sea una operación binaria *cerrada*.

Ejemplo 1. Con la suma ordinaria $\mathbb{Z}, \mathbb{Q}, \mathbb{R}$ y \mathbb{C} , son cada uno un grupo abeliano. ninguno de ellos es un grupo mediante la multiplicación, pues 0 no tiene inverso multiplicativo. Sin embargo, $\mathbb{Q}^*, \mathbb{R}^*$ y \mathbb{C}^* . (los elementos no nulos de \mathbb{Q}, \mathbb{R} y \mathbb{C} , respectivamente) son grupos abelianos multiplicativos.

Ejemplo 2. Para $n \in \mathbb{Z}^+, n > 1$, tenemos que $(\mathbb{Z}_n, +)$ es un grupo abeliano. Si p es primo, (\mathbb{Z}_p^*, \cdot) es un grupo abeliano. las tablas 1 y 2, muestran lo anterior para $n = 6$ y $p = 7$. (Recordemos que en \mathbb{Z}_n , escribimos con frecuencia a en vez de $[a] = a + kn \mid k \in \mathbb{Z}$. usamos la mismo notación en \mathbb{Z}_p^*).

+	0	1	2	3	4	5
0	0	1	2	3	4	5
1	1	2	3	4	5	0
2	2	3	4	5	0	1
3	3	4	5	0	1	2
4	4	5	0	1	2	3
5	5	0	1	2	3	4

Tabla 1.- Ralph Grimaldi

·	1	2	3	4	5	6
1	0	1	2	3	5	6
2	1	2	4	6	3	5
3	2	3	6	2	1	4
4	3	4	1	5	6	3
5	4	5	3	1	4	2
6	5	6	5	4	2	1

Tabla 2.- Ralph Grimaldi

2.1.2. Definición

Para cualquier grupo G , el número de elementos de G es el *orden* de G que se denota con $|G|$. cuando el número de elementos de un grupo no es finito, decimos que G tiene orden infinito.

Ejemplo 3. Para cualquier $n \in \mathbb{Z}^+$, $|(\mathbb{Z}_n, +)| = n$, mientras que $|(\mathbb{Z}_p^*, \cdot)| = p - 1$ para cualquier primo p .

Nota: De aquí en adelante, escribiremos la operación del grupo en forma multiplicativa, a menos que se indique lo contrario. así denotaremos $a \circ b$ con ab .

Todos los grupos satisfacen las siguientes propiedades.

2.1.3. Teorema

Si G es un grupo, entonces:

- (a) Su elemento identidad es *único*.
- (b) Todo $a \in G$ tiene inverso único $a^{-1} \in G$.
- (c) Si $a \in G$, $(a^{-1})^{-1} = a$.
- (d) Para $a, b \in G$, $(ab)^{-1} = b^{-1}a^{-1}$.

Demostración. Se empieza por la parte (a). ¿Cómo se supone que dene llevarse a cabo la demostración?. se debe demostrar que si $e, f \in G$ y $af = fa = a$ para todo $a \in G$ y $ae = ea = a$ para todo $a \in G$, entonces $e = f$. Esto es muy fácil, por que entonces $e = ef$ y $f = ef$; por consiguiente, $e = ef = f$, como se requiere.

en vez de probar la parte (b), se demostrará un resultado más notable, el cual tendrá la p'arte (b) como una consecuencia inmediata. se afirma que en un grupo g si $ab = ac$, entonces $b = c$; esto es, *en una secuencia se puede cancelar dado por*

el mismo lado. Para ver esto, se tiene $a \in G$, un elemento $u \in G$ tal que $ua = e$. así que de $ab = ac$ se obtiene:

$$u(ab) = u(ac)$$

por consiguiente por la ley asociativa $u(ab) = u(ac)$, esto es $eb = ec$. Por lo tanto $b = eb = ec = c$, y se establece el resultado. un argumento semejante demuestra que si $ba = ac$, entonces $b = c$. Sin embargo a partir de $ab = ca$ no se puede concluir que $b = c$; en cualquier grupo abeliano si, pero en general no.

Ahora se obtiene la parte (b) como una implicación de la ley de cancelación. Supóngase que $b, c \in G$ actúan como inversos de a ; entonces $ab = e = ac$, así que por cancelación $b = c$ y se ve que el inverso de a es único. El inverso de a se escribirá siempre como a^{-1} . Para la parte de (c); obsérvese que por definición $a^{-1}(a^{-1})^{-1} = e$; pero $a^{-1}a = e$, así que por cancelación en $a^{-1}(a^{-1})^{-1} = e = a^{-1}a$ se obtiene que $(a^{-1})^{-1} = a$.

Finalmente, para la parte de (d) se calcula que:

$$\begin{aligned} (ab)(b^{-1}a^{-1}) &= ((ab)b^{-1})a^{-1} && \text{(ley asociativa).} \\ &= (a(bb^{-1}))a^{-1} && \text{(ley asociativa de nuevo).} \\ &= (ae)a^{-1} = aa^{-1} = e \end{aligned}$$

De manera semejante $(b^{-1}a^{-1})(ab) = e$. Por consiguiente, por definición, $(ab)^{-1} = b^{-1}a^{-1}$.

Con base en el resultado del teorema 2.1.3, denotaremos el inverso único de a como a^{-1} . si escribimos el grupo en forma aditiva, usaremos $-a$ para denotar el inverso (aditivo) de a .b;

Las potencias de los elementos de un grupo. Definimos $a^0 = e, a^1 = a, a^2 = a \cdot a$ y en general $a^{n+1} = a^n \cdot a$, para todo $n \in \mathbb{N}$. Puesto que cada elemento del grupo tiene inverso, para $n \in \mathbb{Z}^+$ definimos $a^{-n} = (a^{-1})^n$. Entonces a^n es definido para todo $n \in \mathbb{Z}$ y podemos mostrar que para todos $m, n \in \mathbb{Z}$, $a^m \cdot a^n = a^{m+n}$ y $(a^m)^n = a^{mn}$.

Si la operación del grupo es la suma, entonces los múltiplos reemplazan las potencias y para cada $m, n \in \mathbb{Z}$ y $a \in G$ tenemos que

$$ma + na = (m + n)a \qquad m(na) = (mn)a$$

Para un grupo abeliano G , también tenemos que para todo $n \in \mathbb{Z}$ y todo $a, b \in G$, (1) $(ab)^n = a^n b^n$, cuando escribimos G en forma multiplicativa; y (2) $n(a + b) = na + nb$, cuando usamos la notación aditiva para G .

Ahora analizaremos un subconjunto especial de un grupo.

Ejemplo 4. Sea $G = (\mathbb{Z}_6, +)$. Si $H = \{0, 2, 4\}$, entonces H es un subconjunto no vacío de G . La tabla 3 muestra que $(H, +)$ es también un grupo mediante la operación binaria de G . esta situación da sentido a la siguiente situación.

+	0	2	4
0	0	2	4
2	2	4	0
4	4	0	2

Tabla 3.- Ralph Grimaldi

2.1.4. Definición

Sea G un grupo y $\emptyset \neq H \subseteq G$. Si H es un grupo mediante la operación binaria de G , entonces H es un subgrupo de G .

Ejemplo 5.

- (a) Todo grupo G tiene como subgrupos a e, G . Éstos son los subgrupos *triviales* de G . Los demás se llaman no *triviales*, o *proprios*.
- (b) Además de $H = 0, 2, 4$, el subconjunto $K = 0, 3$ también es un subgrupo propio de $(\mathbb{Z}_6, +)$.
- (c) Cada uno de los subconjuntos no vacíos $1, 8$ y $1, 4, 7$ es un subconjunto de (U_6, \cdot) .
- (d) El grupo $(\mathbb{Z}_6, +)$ es un subconjunto no vacío de $(\mathbb{Q}, +)$, que a su vez es un subgrupo de $(\mathbb{R}, +)$. Sin embargo (\mathbb{Z}^*) no es un subgrupo de (\mathbb{Q}^*, \cdot) mediante la multiplicación.

Para un grupo G y $\emptyset \neq H \subseteq G$, lo siguiente nos indica cuando H es un subgrupo de G .

2.1.5. Teorema

Si H es un subconjunto no vacío de un grupo G , entonces H es un subgrupo de G si y solo si (a) para todo $a, b \in H, ab \in H$ y (b) para todo $a \in H, a^{-1} \in H$.

Demostración. Si H es un subconjunto de G , entonces por la definición de 2.1.4 H es un grupo mediante la misma operación binaria. Por lo tanto, satisface todas las condiciones de un grupo, incluyendo las dos mencionadas. Recíprocamente, sea $\emptyset \neq H \subseteq G$. tal que H satisface las condiciones (a) y (b). Para todos $a, b, c \in H$, $(ab)c = a(bc)$ en G , por lo que $(ab)c = a(bc)$ en H (Decimos que H *hereda* la propiedad asociativa de G) Por último, como $H \neq \emptyset$ sea $a \in H$. por la condición (b), $a^{-1} \in H$ y por la condición (a) $aa^{-1} = e \in H$, por lo que H contiene el elemento neutro y es un grupo.

Una condición de finitud modifica la situación.

2.1.6. Teorema

si G es un grupo y $\emptyset \neq H \subseteq G$, con H infinito, entonces H es un subgrupo de G si y sólo si H es cerrado mediante la operación binaria de G .

Demostración. Como en la demostración del teorema 2.1.5 si H es un subgrupo de G , entonces H es cerrado mediante la operación binaria de G . recíprocamente sea H un subconjunto finito no vacío de G , que es cerrado. Si $a \in H$, entonces $aH = ah \mid h \in H \subseteq H$ debido a la condición de cerrado. por la cancelación en G , $ah_1 = ah_2 \Rightarrow h_1 = h_2$, de modo que $|aH| = |H|$. Con $aH \subseteq H$ y $|aH| = |H|$, como H es finito tenemos que $aH = H$. Como $a \in H$, existe $b \in H$ tal que $ab = a$. Pero en (G) $ab = a = ae$, por lo que $b = e$ y H contiene al neutro. Puesto que $e \in H = ah$, existe un elemento $c \in H$ tal que $ac = e$. Entonces $(ca)^2 = (ca)(ca) = (c(ac))a = (ce)a = ca = (ca)e$, por lo que $ca = e$ y $c = a^{-1} \in H$. en consecuencia, por el teorema 2.1.5 H es un subgrupo de G .

En el teorema 2.1.6 la condición de finitud es crucial. Tanto \mathbb{Z}^+ como \mathbb{N} son subconjuntos cerrados no vacíos del grupo $(\mathbb{Z}, +)$, pero ninguno tiene los inversos aditivos necesarios para la estructura de grupo.

En el siguiente ejemplo presenta un grupo no abeliano.

Ejemplo 6. Consideremos el primer triángulo equilátero de la figura 1(a). cuando rotamos este triángulo 120° (dentro de su plano) en sentido contrario al de las manecillas del reloj, en torno de un eje perpendicular a su plano y que pasa por su centro C , obtenemos el segundo triángulo que se muestra en la figura 1(a). como resultado, el vértice etiquetado originalmente como 1 en la figura 1(a) esta ahora en la posición que principio tenía el numero 3. de la misma forma, 2 esta en la posición que ocupaba el 1, y el 3 donde estaba el 2. Podemos describir esto mediante la función $\pi_1 : 1, 2, 3 \rightarrow 1, 2, 3$, tal que $\pi_1(1) = 3$, $\pi_1(2) = 1$, $\pi_1(3) = 2$. La notación

más compacta $(\frac{1}{3}\frac{2}{1}\frac{3}{2})$, donde escribimos $\pi_1 i$ debajo de i para cada $1 \leq i \leq 3$, enfatiza que π_1 es una permutación de 1, 2, 3. si π_2 denota la rotación en sentido contrario al de las manecillas del reloj con 240° , entonces $\pi_2 = (\frac{1}{2}\frac{2}{3}\frac{3}{1})$. Para el neutro π_0 ; es

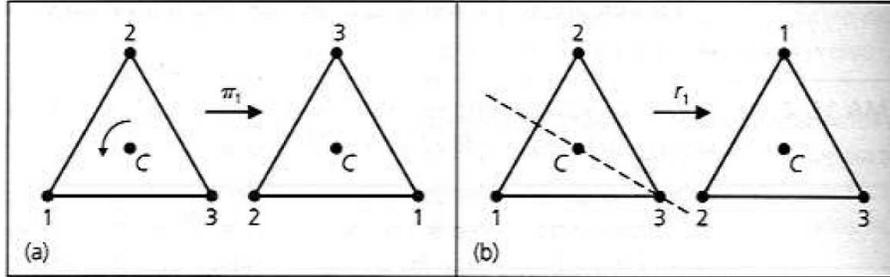


Figura 1.- Ralph Grimaldi

decir, la rotación de $n(360^\circ)$, para $n \in \mathbb{Z}$, escribimos $\pi_0 = (\frac{1}{1}\frac{2}{2}\frac{3}{3})$ Estas rotaciones se conocen como *movimientos rígidos* del triángulo. Son movimientos bidimensionales que conservan fijo el centro C y preservan la forma del triángulo. Por lo tanto, el triángulo se ve igual que cuando empezamos, excepto por un posible reordenamiento de las etiquetas en algunos de sus vértices.

Además de estas rotaciones, podemos reflejar el triángulo a lo largo de un eje que pasa por un vértice y por el punto medio del lado opuesta, Para el eje diagonal que biseca el triángulo derecho de la base, la reflexión da por resultado la figura 1(b). Representamos esto con $r_1 = (\frac{1}{2}\frac{2}{1}\frac{2}{3})$. Una reflexión similar a lo lamo del eje que biseca el ángulo izquierdo de la base produce la permutación $r_2 = (\frac{1}{1}\frac{2}{3}\frac{3}{2})$. Cuando reflejamos el triángulo a lo largo de su eje vertical, tenemos $r_3 = (\frac{1}{3}\frac{2}{2}\frac{3}{1})$, es un movimiento rígido tridimensional.

Sea $G = \pi_0, \pi_1, \pi_2, r_1, r_2, r_3$ el conjunto de movimientos rígidos (en el espacio) del triángulo equilátero. Hacemos de G un grupo definiendo el movimiento rígido $\alpha\beta$, para $\alpha, \beta \in G$, como el movimiento obtenido al aplicar primero a y después α y después β , por ejemplo, $\pi_1 r_1 = r_3$. Podemos ver esto de manera geométrica, pero será más fácil considerar Las permutaciones como sigue: $\pi_1 r_1 = (\frac{1}{3}\frac{2}{1}\frac{3}{2})(\frac{1}{2}\frac{2}{1}\frac{2}{3})$, donde, por ejem-

plo, $\pi_1(1) = 3$ y $r_1(3) = 3$ y escribimos $1 \xrightarrow{\pi_1} 3 \xrightarrow{r_1} 3$. Así $1 \xrightarrow{\pi_1 r_1} 3$ en el producto $\pi_1 r_1$.

La tabla 4 verifica que G es cerrado mediante esta operación binaria, con neutro π_0 . Además $\pi_1^{-1} = \pi_2$, $\pi_2^{-1} = \pi_1$ y cualquier otro elemento es su propio inverso. Puesto que los elementos de G son en realidad funciones. Calculamos $\pi_1 r_1$ como r_3 , pero de

\cdot	π_0	π_1	π_2	r_1	r_2	r_3
π_0	π_0	π_1	π_2	r_1	r_2	r_3
π_1	π_1	π_2	π_0	r_3	r_1	r_2
π_2	π_2	π_0	π_1	r_2	r_3	r_1
r_1	r_1	r_2	r_3	π_0	π_1	π_2
r_2	r_2	r_3	r_1	π_2	π_0	π_1
r_3	r_3	r_1	r_2	π_1	π_1	π_0

Tabla 4.- Ralph Grimaldi

la tabla 4, vemos que $r_1 \pi_1 = r_2$. Como $\pi_1 r_1 = r_3 \neq r_2 = r_1 \pi_1$, G no es abeliano.

También podemos obtener este grupo como el grupo de permutaciones del conjunto $1, 2, 3$ mediante la operación binaria de composición de funciones. lo denotamos con S_3 (el grupo *simétrico* de 3 símbolos).

Ejemplo 7. El grupo simétrico S_4 consta de las 24 permutaciones de $1, 2, 3, 4$. en este caso, $\pi_0 = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{smallmatrix}\right)$ es el neutro. Si $\alpha = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 1 & 4 & 3 \end{smallmatrix}\right)$, $\beta = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 1 & 2 & 4 \end{smallmatrix}\right)$ entonces $\alpha\beta = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 3 & 4 & 2 \end{smallmatrix}\right)$, pero $\beta\alpha = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 2 & 1 & 3 \end{smallmatrix}\right)$, por lo que S_4 es no abeliano. además $\beta^{-1} = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 3 & 1 & 4 \end{smallmatrix}\right)$ y $\alpha^2 = \pi_0 = \beta^3$. En S_4 existe un subgrupo de orden 8 que representa el grupo de movimientos rígido de un cuadrado.

2.2. Simetría Molecular y Grupos de Simetría

2.2.1. Concepto de simetría molecular

Se dice que un objeto es simétrico cuando posee al menos dos orientaciones indistinguibles. Al intercambiarlas no se genera un cambio con respecto a la orientación

original.

2.2.2. Elementos y operaciones de simetría

Los elementos de simetría son operadores geométricos (no algebraicos) que producen operaciones de simetría relativas a una recta, un plano o un punto interiores a un objeto.

Cada elemento de simetría puede generar una o más operaciones de simetría.

los elementos de simetría molecular son:

- **Ejes de rotación propia**, C_n .
- **Planos de simetría**, σ .
 - **horizontales**, σ_n (perpendiculares al eje de rotación propia de mayor índice).
 - **verticales** (contienen al eje de rotación propia de mayor índice).
 - **verticales**, σ_v (contienen mayor número de átomos de la molécula).
 - **diédricos**, σ_d (contienen un número mínimo de átomos de la molécula).
- Centro de inversión i .
- ejes de rotación impropia, S_n

2.2.3. Definición de una operación de simetría

Toda operación de simetría debe cumplir la condición de transformar una estructura en otra equivalente, aunque no sea idéntica, que posea las mismas propiedades físicas y químicas de la estructura inicial.

Con las operaciones de simetría se pueden formar conjuntos de manera que, definida una ley de composición interna (Producto de operaciones de simetría), se cumplan

las propiedades de un GRUPO MATEMÁTICO. Las operaciones de simetría que pueden realizarse con los elementos de simetría molecular son:

- **Rotaciones propias** ($C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^n$).
- **Reflexión sobre el plano** (σ).
- **Inversión sobre el centro** (i).
- **Rotaciones impropias** ($S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^n$)
- **Identidad (E)**. no se aprecia la realización de ningún movimiento. es la operación de simetría que se puede realizar con todos y cada uno de los elementos de simetría.

2.2.4. Planos de simetría y reflexiones

Un plano de simetría debe atravesar un cuerpo, es decir, no puede estar situado completamente fuera del mismo. Las condiciones que deben cumplirse para que un plano determinado sea de simetría pueden plantearse de la manera siguiente: apliquemos un sistema de coordenadas cartesianas a la molécula, de manera que dos de los ejes estén en el plano (por ejemplo, x y y) y, por tanto, sea perpendicular al tercer eje, z . También puede indicarse la posición de cada átomo de la molécula en el mismo sistema de coordenadas. Ahora supongamos que para cada átomo, mantenemos fijas las coordenadas x y y y que cambiamos el signo de la coordenada z : resultaría que cada uno de los átomos i , que originalmente estaba situado en (x_i, y_i, z_i) se traslada al punto $(x_i, y_i, -z_i)$. Otra manera de expresar la operación anterior es la siguiente: (trace una línea perpendicular desde cada átomo hasta el plano, prolongue dicha línea hacia el lado opuesto del plano, hasta una distancia igual, y mueva el átomo hasta el otro extremo de la línea). Si al llevar a cabo. esta operación en cada átomo de la molécula -se'obtiene una configuración equivalente, el plano utilizado es de simetría.

Es evidente que los átomos pertenecientes al plano constituyen. casos especiales, ya que la operación de reflexión a través de dicho plano no los traslada en absoluto. En consecuencia, toda molécula plana ve, por lo menos, la existencia de un plano de simetría, es decir, su plano molecular. Otra consecuencia inmediata e importante de la definición, es una limitación en el número de distintas clases de átomos de una molécula que tienen un plano de simetría. Todos los átomos de una sustancia determinada que no están en el plano, deben estar en números pares, ya que cada uno tendría un átomo gemelo en el otro lado del plano. Por supuesto que en éste puede haber cualquier número de átomos de una especie dada. Además, si una molécula tiene un solo átomo de determinada especie, dicho átomo deberá estar en todos y cada uno de los planos de simetría que la molécula tenga, lo cual significa que estará situado en la línea de intersección de dos o más planos o en el punto de intersección de tres o más planos (si existe este punto), ya que este átomo estará simultáneamente en todos los planos de simetría.

El símbolo convencional para designar un plano de simetría es σ . El cual se utiliza también para denominar la operación de reflexión a través del plano.

Note que la existencia de un plano de simetría da lugar a una operación de simetría. A fin de que nos sirva para su uso futuro, es conveniente notar que el efecto de aplicar dos veces la misma operación de reflexión, es volver a llevar todos los átomos a sus posiciones primitivas. Por consiguiente, mientras la operación σ produce una configuración equivalente a la original, el aplicar dos veces la misma σ produce una configuración idéntica a la primera. Ahora podemos escribir σ^n para indicar que la operación σ se aplicó n veces. También podemos escribir $\sigma^n = E$, donde E es el símbolo que representa cualquier combinación de operaciones que haga que la molécula tenga una configuración idéntica a la original. Por tanto, llamamos operación identidad al símbolo E , o a cualquier combinación de operaciones igual a E . Es obvio que $\sigma^n = E$, si n es par, y $\sigma^n = \sigma$, cuando n es impar.

Las moléculas NH_3 y $CHCl_3$ son representativas de un tipo que contiene tres planos de simetría. En el NH_3 , todo plano de simetría incluirá el átomo de nitrógeno y también uno o los tres átomos de hidrógeno. Ya que esta molécula no es plana, no puede haber un plano de simetría que contenga al mismo tiempo al átomo N y a los tres átomos H ; por tanto, se buscarán planos que incluyan a N y a uno de los átomos H y bisequen la línea que une los dos hidrógenos restantes. Evidentemente, hay tres planos de estas características. Para el $CHCl$, la situación es bastante análoga, salvo que el átomo de hidrógeno debe estar también en los planos de simetría.

La molécula NH_3 es solamente un ejemplo del tipo general de moléculas AB piramidales. Veamos qué ocurre cuando tratamos de que la molécula sea plana, (empujando) el átomo A y llevándolo hacia el plano de los tres átomos B . Note que esta operación no altera en absoluto los tres planos de simetría, aun en el límite de la coplanaridad. Tampoco se introducen nuevos planos de simetría excepto en este límite.

Una vez que AB_3 llega a ser plana, existe un cuarto plano de simetría que es el molecular. Los iones y moléculas planas de tipo AB_3 que poseen cuatro planos de simetría, tres de ellos perpendiculares al plano molecular, son bastante numerosos e importantes. A este tipo pertenecen, por ejemplo, los haluros de boro, la molécula SO_3 y los iones CO_3^{2-} y NO_3^{2-} .

Las sustancias planas del tipo $[PtCl_4]^{2-}$ ó $[AuCl_4]^-$ tienen cinco planos de simetría: Uno de ellos es el molecular. También existen dos, perpendiculares al plano molecular y entre sí, que atraviesan tres átomos. Finalmente, hay dos más, también perpendiculares entre sí y al plano molecular, que bisecan los ángulos $Cl-Pt-Cl$ ó $Cl-Au-Cl$.

Una molécula tetraédrica regular posee seis planos de simetría. Mediante el sistema de numeración de la ilustración, especifiquemos anotando los átomos que dichos planos contienen. Los planos de simetría contienen los siguientes átomos:

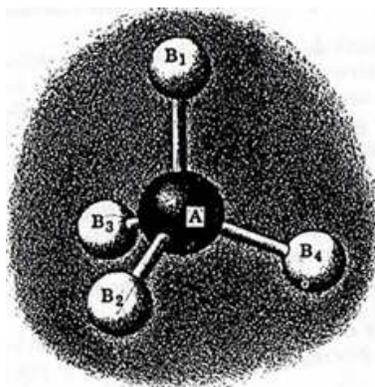
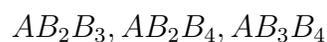
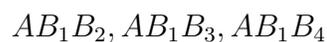


Figura 2.- Molécula Tetraédrica; Texto de Química Inorgánica;
COTTON-WILKINSON

En total, un octaedro regular posee nueve planos de simetría. La figura numerada se toma como referencia para determinar estos planos. En primer lugar, hay tres del mismo tipo, que son los que abarcan las siguientes series de átomos: $AB_1B_2B_3B_4$, $AB_2B_4B_5B_6$, y $AB_1B_3B_5B_6$. Existen además seis de un segundo tipo, uno de los cuales incluye a los átomos AB_5B_6 y biseca las líneas $B_1 - B_2$ y $B_3 - B_4$, un segundo plano que contiene a los átomos AB_1B_3 y biseca las líneas $B_2 - B_5$ y $B_4 - B_6$, y así sucesivamente.

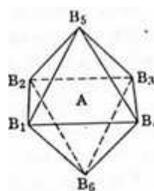


Figura 3.- Molécula Octoédrica; Texto de Química Inorgánica;
COTTON-WILKINSON

2.2.5. El centro de inversión

Si una molécula puede transportarse a una configuración equivalente, cambiando las coordenadas (x, y, z) de cada átomo, cuando el origen de coordenadas es un punto interior de la molécula, a $(-x, -y, -z)$, se dice que el punto coincidente con el origen de coordenadas es un centro de simetría o centro de inversión. El símbolo para el centro de inversión y para la operación de inversión es la letra i . A semejanza con el plano, el centro es un elemento que genera solamente una operación.

Note que la existencia de un centro de inversión implica algunas limitaciones en el número de átomos totales, o en todos los átomos de la molécula, excepto uno. Ya que el centro de inversión es un punto, solamente un átomo puede coincidir con dicho centro. En tal caso, este átomo será único, ya que es también el único átomo de la molécula que no se traslada cuando ocurre la inversión. Los restantes átomos se presentan en pares, ya que cada uno debe tener un gemelo con el que pueda intercambiarse cuando ocurra la inversión. De aquí se deduce que no necesitamos preocuparnos por buscar un centro de simetría en moléculas que contienen un número impar de más de una especie de átomos.

El efecto de llevar a cabo la operación de inversión n veces, puede expresarse como i^n . Adviértase que $i^n = E$ cuando n es par e $i^n = i$ si n es impar. Algunos ejemplos de moléculas con centro de inversión son las AB_6 octaédricas, AB_4 planas, AB_2C_2 planas en su forma trans, ABA lineales, etileno y benceno. Dos ejemplos de otras moléculas claramente simétricas que no poseen centro de inversión son C_5H_5- (pentagonal plana) y AB_4 tetraédrica (aun cuando A está en el centro y los átomos B se presentan en números pares).

2.2.6. Ejes propios y rotaciones propias

Antes de hacer una explicación general sobre ejes y rotaciones propias, consideremos un caso concreto. Una recta perpendicular al plano de un triángulo equilátero, que

lo corte en su centro geométrico, es un eje propio de rotación para ese triángulo. Haciendo girar el triángulo $120^\circ(2\pi/3)$ alrededor de este eje, hemos obtenido una configuración equivalente. Note que una rotación de $240^\circ(2X2\pi/3)$ también produce una configuración equivalente. El símbolo general para un eje propio de rotación es C_n , donde el subíndice n indica el orden del eje. Por orden se entiende el valor mayor de n , tal que la rotación de $2\pi/n$ produzca una configuración equivalente. En el ejemplo anterior se trata pues, de un eje C_3 . También se puede explicar el significado del orden n de un eje, diciendo que es el número de veces que debe repetirse la rotación más pequeña que pueda llevar a una configuración equivalente, con objeto de dar una configuración no sólo equivalente con la original sino también idéntica a ella. El significado de (idéntica) puede ampliarse si asignamos números a cada vértice del triángulo en el ejemplo. Entonces, los efectos de las rotaciones de $2\pi/3$, $2X2\pi/3$ y $3X2\pi/3$ pueden visualizarse así:

Las configuraciones II y III son equivalentes a I, porque sin la numeración (que no es real sino sólo convencional), serían indistinguibles de I; es decir, únicamente se pueden diferenciar gracias a los números. Sin embargo, IV es indistinguible de I, no solamente sin los números sino también con ellos. Por esta razón, la configuración IV es, además de equivalente, idéntica a la I.

El eje C_3 se denomina terciario. Además, se usa el símbolo C_3 para representar la operación de rotación por $2\pi/3$ alrededor del eje C_3 . Para la rotación de $2X2\pi/3$ empleamos el símbolo C_3^2 , y el C_3^3 para la rotación de $3X2\pi/3$. Simbólicamente podemos expresar $C_3^4 = C_3$, y por esta razón, solamente son operaciones independientes y diferentes las C_3 , C_3^2 y C_3^3 . Sin embargo, C_3^2 conduce a una configuración idéntica, por lo cual podemos expresar $C_3^3 = E$.

Tras considerar el ejemplo anterior, es fácil aceptar algunas afirmaciones más generales sobre ejes y rotaciones propias. En general, un eje de orden n se indica mediante C_n^m , y una rotación de $2\pi/n$ se representa por el símbolo C_n . En todo caso, se cumple

que $C_n^n = E$, $C_n^{n+1} = C_n$, $C_n^{n+2} = C_n^2$, y así sucesivamente.

Cuando se explicaron los planos de simetría y los centros de inversión, se prestó atención especial al hecho de que el plano de simetría solamente genera una operación, la reflexión, y el centro de inversión sólo da lugar a una operación, la inversión. Sin embargo, un eje propio de orden n , genera n operaciones, es decir, C_n , C_n^2 , C_n^3, \dots , C_n^{n-1} , $C_n^n (= E)$.

Una última consecuencia general de la existencia de un eje C_n , se relaciona con la condición de que hay cierto número de átomos de cada especie en una molécula y que están contenidos en el eje. Naturalmente, todo átomo situado en un eje propio de simetría permanece inamovible después de efectuar cualquier rotación sobre ese eje. Así, podrá haber un número cualquiera, par o impar, de cada especie de átomos, situados en un eje (a menos que otros elementos de simetría impongan limitaciones). Sin embargo, si un átomo de alguna especie está situado fuera de un eje C_n , automáticamente habrá $n - 1$ átomos más, n átomos el total, no situados en el eje, ya que por aplicación de n veces C_n , de forma sucesiva, el primer átomo se traslada a un número total n de puntos diferentes. Si inicialmente los restantes $n - 1$ átomos no fuesen idénticos al primero, las nuevas configuraciones no serían equivalentes; lo cual significaría que el eje no sería un eje C de simetría, lo que a su vez es contrario a la suposición inicial.

El símbolo C_n^m representa una rotación de $m \times 2\pi/n$. Considere-dios la operación C_4^2 , que es una de las generadas por un eje C_4 . Se trata de una rotación de $2 \times 2\pi/4 = 2\pi/2$, y puede expresarse por tanto como C_2 . Análogamente, entre las operaciones generadas por un eje C_6 , las operaciones C_6^2 , C_6^3 y C_6^4 pueden expresarse como C_3 , C_2 y C_3^2 , respectivamente. Aunque no sea norma invariable, es frecuente escribir una operación C_n^m de tal forma que, por consideración de la fracción $(m/n) \times 2\pi$, podamos identificar términos inferiores; así pues, el lector se familiarizaría con esta práctica y reconocería inmediatamente, por ejemplo, que la secuencia C_6 , C_3 , C_2 ,

C_3^2 , C_6^5 , es idéntica en significado a C_6 , C_6^2 , C_6^3 , C_6^4 , C_6^5 , C_6^6 .

Consideremos ahora otros ejemplos ilustrativos seleccionados entre tipos de moléculas que se encuentran con más frecuencia. Procedamos nuevamente a estudiar los casos límite. Muchas moléculas no poseen ejes propios de rotación; así, por ejemplo, no los tiene el FCISO. (En efecto, el FCISO es un ejemplo gratuito, ya que según hemos apuntado, esta molécula no posee absolutamente ningún elemento de simetría). Tampoco poseen eje propio de rotación las moléculas Cl_2SO y F_2SO . En el otro extremo figuran las moléculas lineales que poseen ejes de rotación propia de orden ∞ , colineales con el eje molecular. Ya que todos los átomos de una molécula lineal están sobre dicho eje, la rotación por un ángulo cualquiera y, por tanto, por todos los ángulos (su número es ∞), da como resultado una configuración indistinguible de la original. También en este caso, igual que con los planos de simetría, la mayoría de las pequeñas moléculas poseen uno o varios ejes, generalmente de órdenes bajos.

Entre los ejemplos de moléculas con un eje único de orden 2 figuran el H_2O y el CH_2Cl_2 . No existen moléculas que tengan solamente dos ejes binarios; más tarde se demostrará que esto es matemáticamente imposible. Existen muchos casos de moléculas que poseen tres ejes binarios; por ejemplo, el etileno, C_2H_4 . Un eje C_2 es colineal con el eje $C - C$. Un segundo es perpendicular al plano de la molécula y biseca la línea $C - C$. El tercero es perpendicular a los dos primeros y se interseca con ambos en el punto medio de la línea $C - C$. Una molécula tetraédrica regular también tiene tres ejes binarios, como se demuestra en el diagrama que aparece a continuación. Los ejes terciarios son bastante comunes. Así, las moléculas AB_3 planas y piramidales tienen ejes propios de tercer orden que pasan por el átomo A y son perpendiculares al plano de los tres átomos B . Una molécula tetraédrica, AB_4 , posee cuatro ejes terciarios, cada uno de los cuales pasa a través del átomo A y uno de los átomos B . Una molécula octaédrica AB_6 , también posee cuatro ejes terciarios, pasando cada uno por los centros de dos caras triangulares opuestas y por el átomo A .

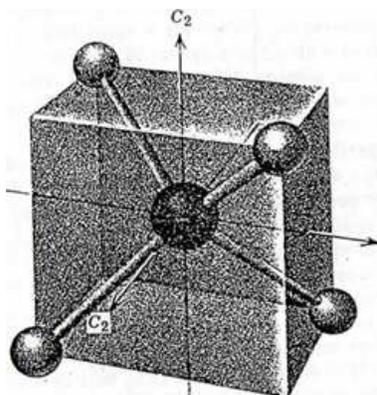


Figura 4.- Molécula Tetraédrica; Texto de Química Inorgánica;
COTTON-WILKINSON

La molécula plana AB_3 tiene tres ejes binarios perpendiculares al eje de tercer orden, tal y como se ilustra en el diagrama. La existencia de un eje C_3 y un eje C_2 perpendicular a él, significa que deben existir los otros dos ejes C_2 , a ángulos de $2\pi/3$ y $4\pi/3$ con respecto al primero. Llevando a cabo la rotación C_3 , generamos el segundo eje C_2 partiendo del primero, y efectuando la rotación C_3^2 generamos el tercer eje C_2 , también a partir del primero.

El efecto de originar otros elementos de simetría mediante las operaciones $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$, puede examinarse ahora de una manera más completa y provechosa. Los elementos de mayor interés son los planos y los ejes. Es suficiente limitar nuestro estudio a los ejes perpendiculares al eje que genera las rotaciones, y a los planos que contienen a dicho eje. Un plano perpendicular al eje cuyas rotaciones originan elementos de simetría no es, por supuesto, producido por estas rotaciones, ya que todas ellas lo transforman en sí mismo. Si bien es posible hacer una explicación general y completa, parece más instructivo considerar separadamente cada uno de los ejes propios que se presentan en la práctica ($C_n, 1 < n < 8$).

Un eje perpendicular al eje C_2 , o un plano que contenga a C_2 , no sufren alteraciones cuando se lleva a cabo la operación C_2 ; por esta razón, en este caso no es necesaria la existencia de ejes o planos adicionales del mismo tipo. Ya vimos que a partir de

un eje perpendicular a otro eje C_3 , se producen dos o más ejes similares al primero. Lo mismo ocurre con un plano de simetría que contenga al eje C_3 ; Aquí también podemos incluir los casos de los ejes C_5 y C_7 (y, de hecho, cualquier C_n , donde n sea impar), puesto que todos ellos se comportan de la misma manera. Un eje perpendicular a otro eje C_5 o C_7 , o a un plano que contenga a cualquiera de estos ejes, podrá generar cuatro o seis ejes o planos más, independientes y distintos, llevando a cabo las operaciones que permiten los ejes C_5 o C_7 . Para casos en que n es par en C_n , los resultados son menos inmediatos. Supongamos que tenemos un eje $C_2(1)$, perpendicular a otro C_4 . Llevando a cabo la rotación C_2 , se produce el giro de $C_2(1)$ por $2\pi/4$, y se forma un segundo eje C_2 que denominaremos $C_2(2)$. Sin embargo, efectuando la rotación $C_4^2 (= C_2)$ sobre el eje C_4 , $C_2(1)$ se transforma en sí mismo, y lo mismo ocurre con $C_2(2)$. La operación C_4^3 lleva al eje $C_2(1)$ a $C_2(2)$, y a este último eje lo transforma en $C_2(1)$. Por tanto, como en realidad C_4^2 es sólo C_2 y C_4^3 es únicamente C_4 seguido por C_2 , el eje C_4 sólo requiere que el eje $C_2(1)$ esté acompañado por otro, y no son necesarios tres ejes.

Un argumento totalmente análogo es válido para los planos. En el caso C_6 , y utilizando el mismo tipo de razonamiento, note que si existe un eje perpendicular a un C_6 , o un plano que lo contenga, debe estar acompañado por dos ejes más del mismo tipo. Similarmente, un eje C_8 dará lugar a un eje C_2 perpendicular al primero, produciéndose así una serie de cuatro ejes C_2 de este tipo.

Continuando con ejemplos de ejes propios en moléculas típicas, podemos citar el ion planar $PtCl_4^{2-}$, que tiene un eje C_4 perpendicular al plano del ion y cuatro ejes C_2 en dicho plano. El anión ciclopentadienilo, C_5^- tiene un eje C_5 perpendicular al plano molecular y cinco ejes C_2 en este plano. El benceno posee un eje C_6 y dos series de tres ejes C_2 . El único ejemplo conocido de una molécula con un eje C_7 es probablemente, la planar $[C_7H_7]^+$, el ion tropilio. Un ejemplo de una molécula con un eje C_8 es la de $(C_8 - H_8)2U$ (uranoceno).

2.2.7. Ejes impropios y rotaciones impropias

Imaginemos que una rotación impropia ocurre en dos etapas: primero, una rotación propia y luego, una reflexión a través de un plano perpendicular al eje de rotación. El eje sobre el cual ocurre esto, se denomina eje de rotación impropia o, más brevemente, eje impropio, y se designa por el símbolo S_n , donde de nuevo n , indica el orden. La operación de rotación impropia por $2\pi/n$ se indica también con el símbolo S_n . Es evidente que si existen un eje C_n y un plano perpendicular a él de modo independiente, existe también S_n . Sin embargo, es más importante señalar que puede haber un S_n sin que existan separadamente el eje C_n ni un plano perpendicular a éste.

Tal vez esto sea más claro mediante un ejemplo. Consideremos la configuración abierta del etano. La línea $C-C$ define un eje C_3 , pero no ciertamente un eje C_6 . Tampoco hay un plano de simetría perpendicular al eje C_3 . Aun así, existe un S_6 , como muestra el diagrama. Note que II y III son equivalentes entre sí, pero ninguno lo es con I; o sea, ni a ni C_6 son por sí mismos operaciones de simetría. Pero la combinación de ambos en cualquier orden, que nosotros llamamos S_6 , es una operación de simetría, puesto que produce IV, equivalente a I.

Posteriormente se verá que las operaciones de reflexión y rotación en un plano perpendicular al eje de rotación, siempre dan los mismos resultados, independientemente del orden en el que se efectúen. De este modo, la definición de rotación impropia no necesita especificar el orden.

Consideremos una molécula tetraédrica regular, como otro ejemplo importante de la existencia de ejes y rotaciones impropias. Ya hemos indicado anteriormente que el tetraedro posee tres ejes C_2 . Cada uno de ellos es, simultáneamente, un eje S_4 , según se aprecia en el diagrama siguiente:

Por lo general el elemento S_n . da lugar, a una serie de operaciones, S_n, S_n^2, S_n^3, \dots . Sin embargo debemos indicar algunas características importantes de estas operaciones. Existen diferencias entre las series producidas por n par o impar, por lo que estos dos casos se tratarán separadamente. Supongamos que el eje S_n . es colineal con el eje z de un sistema de coordenadas, y que el plano al que se refiere la reflexión de la operación S_n es el xy .

Un eje impropio S_n , de orden par, da lugar a una serie de operaciones S_n, S_n^2, S_n^3, \dots , Demostremos primero que, (para n par), $S_n^n = E$ significa que hemos realizado las operaciones $C_n, \sigma, C_n, \sigma, C_n, \sigma \dots$ hasta que, en total cada operación C_n . y σ han ocurrido n veces. Como n es un número par, las n repeticiones de σ son la operación de identidad, de forma que $S_n^n = C_n^n$; pero C_n^n es exactamente E . Por tanto, $S_n^n = E$, y $S_n^{n+1} = S_n$, y así sucesivamente. Por el mismo razonamiento, S_n^m será igual a C_n^m , siempre que m sea par. Así, en toda serie de operaciones producidas por un S_n de orden par, algunos de los S_n^m podrán expresarse de manera diferente.

Consideremos, por ejemplo, la serie $S_6, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5, S_6^6$. S_6 no puede escribirse de otro modo. $S_6^2 = C_3^2 = C_3 \cdot S_6^3 = S_2 = i$. $S_6^4 = C_3^2 \cdot C_3^2$. S_6^5 no puede expresarse de modo diferente. $S_6^6 = E$. Por tanto, la serie completa de operaciones generadas por el elemento S_6 a menudo se expresa así: $S_6, C_3, iC_3^2, S_6^5, E$. Sin embargo, habiendo escrito la serie de esta forma, hagamos otra observación útil. Esta serie contiene a C_3, C_3^2 y E , que son exactamente las operaciones producidas por un eje C_3 . Por consiguiente, la existencia de un eje S_6 , exige automáticamente que exista el eje C_3 . Note que, en general, la existencia de un eje S_n . de orden par, exige siempre la existencia de un eje $C_{n/2}$.

Consideremos ahora los ejes impropios de orden impar. Su propiedad más importante es que un S_n de orden impar requiere que puedan existir, independientemente, C_n y un σ perpendicular a C_n , lo cual puede probarse fácilmente. El elemento S_n . genera las operaciones $S_n, S_2, S_3, S_4, \dots$. Examinemos la operación S_n^n cuando n es

impar. Debe producir el mismo efecto que la aplicación de C_n , seguida de $\sigma^n = \sigma$. Pero como $C_n^n = E$, $S_n^n = \sigma$, En otras palabras, el elemento S_n genera una operación de simetría, σ Pero si dicha operación existe, el plano al que se refiere debe ser un elemento de simetría por sí solo. A continuación, la operación S_n exige una reflexión en el plano σ , que traslade la configuración I a otro diferente II, y luego, una rotación por $2\pi/n$ que convierta II en III. Ya que S_n es una operación de simetría, las configuraciones I y III deben ser equivalentes. Sin embargo, cuando n es impar, a es por sí sola una operación de simetría, de modo que II es equivalente a I. Por tanto, también II es equivalente a III, y vemos que la rotación por $2\pi/n$ ha transformado II en una configuración equivalente, III. En consecuencia, C_n , constituye por sí sola una operación de simetría.

A fin de conocer mejor los ejes impropios de orden impar, consideremos el número de operaciones diferentes creadas por uno de estos ejes, por ejemplo, el S_5 . La secuencia será $S_5, S_5^2, S_5^3, S_5^4, \dots$ Mediante las reglas y relaciones previamente formuladas, podemos expresar algunas de tales operaciones ordenándolas del modo siguiente:

Note que para S_5 , desarrollando hasta S_5^{10} (en general, S_n , hasta alcanzar S_n^{2n}), todas las operaciones son diferentes, pero a partir de S_n^{2n+1} comienza a repetirse la secuencia. Sin embargo, de las diez operaciones, cuatro de ellas, además de E , pueden expresarse como operación única, mediante los símbolos S_5^n , mientras que las cinco restantes pueden escribirse como C_5^{in} o bien como σ . Así pues, existen operaciones que no pueden representarse más que de la forma S_5^n para que sean sencillas, aunque puedan efectuarse empleando sucesivamente los símbolos C_5^n y σ . También se observa que, en general, el elemento S_n , siendo n impar, da lugar a $2n$ operaciones.

CAPÍTULO 3

Metodología de la Investigación

3.1. Investigación Descriptiva

El trabajo de laboratorio experimental químico de naturaleza creativa requiere una descripción cualitativa, explicando las propiedades físicas y químicas de la molécula del agua y de la molécula del trifluoruro de boro, esta descripción se basará en los elementos y operaciones de simetría que tiene una determinada molécula. La finalidad de este trabajo es describir los métodos mediante los cuales se obtiene información que solo se logra a partir de la simetría molecular. Para entender dichos métodos solo se requiere un conocimiento superficial de la mecánica cuántica, no obstante.

3.2. Investigación Explicativa

Es necesario explicar la relación estructura - propiedad que existe en una determinada molécula química, pues nos ayuda a comprender las cualidades fisicoquímicas que presenta.

3.3. Investigación Experimental

La molécula del agua y del trifluoruro de boro, fueron sometidas en laboratorio cuyos resultados se deben avalar teóricamente, es decir se debe justificar cualitativamente sus propiedades físicas y químicas. Las magnitudes reales de las frecuencias dependen de las fuerzas interatómicas en la molécula y estas no se pueden predecir con el simple conocimiento de las propiedades de simetría es por eso que la partes experimental y la partes teórica deben trabajar juntas.

3.4. Los grupos puntuales de simetría

Supongamos que hemos hecho observaciones sencillas y, de ellas, hemos recopilado una lista de todos los elementos de simetría que tiene una molécula determinada. Entonces es posible hacer otra lista con todas las operaciones de simetría generadas por cada uno de los elementos anteriores. Nuestro primer objetivo en esta sección es demostrar que tal lista completa de operaciones de simetría, cumple los cuatro criterios necesarios para que sea un grupo matemático. después de esto se pueden utilizar los teoremas relativos al comportamiento de grupos e intentar así resolver los problemas de la simetría molecular.

Especifiquemos primero lo que entendemos por conjunto completo de operaciones de simetría de una molécula particular, un conjunto completo es aquél en el cual cada posible producto de dos operaciones en el conjunto también es una operación en el conjunto. Tomemos como ejemplo al conjunto de operaciones que pueden realizarse sobre una molécula plana AB_3 . Son las siguientes: $E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3$ y S_3^2 . Es obvio que no se puede efectuar ninguna otra operación de simetría. Si numeramos los átomos B , según se indica, podemos trabajar de manera sistemática con todos los productos binarios; por ejemplo:

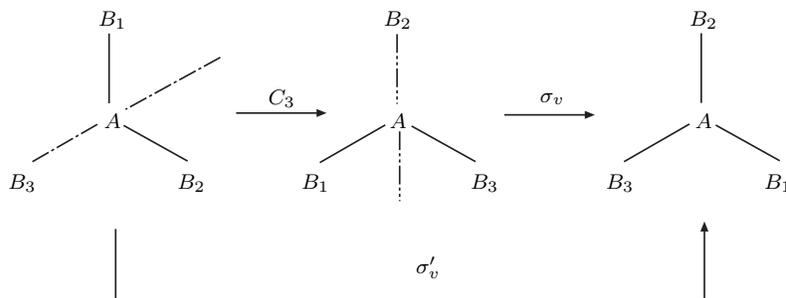


Figura 5.- Molécula plana AB_3 (Elaboración propia)

De donde se ve que $\sigma_v, C_3 = \sigma'_v$. Procediendo de este modo se puede comprobar todas las combinaciones y encontrar que el conjunto dado es completo. Esta comprobación es un ejercicio útil.

Este conjunto de operaciones es completo en el sentido definido anteriormente, por lo tanto, satisface el primer requisito para grupos matemáticos, siempre que tomemos como nuestra ley de combinación de dos operaciones de simetría, la aplicación sucesiva de estas operaciones.

También se cumple la segunda condición, o sea, que debe existir un elemento E del grupo tal que para cada uno de los restantes elementos de dicho grupo, por ejemplo X , se cumpla que $EX = XE = X$.

La “operación” de no llevar a cabo absolutamente ninguna operación, y que es el resultado de una secuencia de operaciones que da a la molécula una configuración idéntica a la original (ej., σ_v^2, C_n^n), nuestra identidad, E y así la hemos identificado a lo largo del presente libro.

La ley asociativa es obviamente válida para productos de operaciones de simetría.

También se satisface la última condición necesaria de que cada elemento del grupo

tenga una inversa. Para un grupo compuesto de operaciones de simetría, podemos definir la inversa de una operación dada como una segunda operación, que haría exactamente lo contrario de lo que hace la primera. En otras palabras, el recíproco S de una operación R , debe ser tal que se cumpla $RS = SR = E$. Consideremos cada tipo de operación de simetría. Para la reflexión es un plano σ_v , la inversa es, evidentemente, σ misma: $\sigma_v \times \sigma_v = \sigma_v^2 = E$. Para la rotación propia, C_n^m , la inversa es C_n^{n-m} , para $C_n^m \times C_n^{n-m} = E$. Por la rotación impropia S_n^m , el recíproco depende de si m y n son pares o impares, pero existe para cada uno de los cuatro casos posibles. Cuando n es par, el recíproco de S_n^m es S_n^{n-m} , siendo m par o impar. Cuando n es impar y m impar, podemos escribir S_n^m es C_n^{n-m} . Para S_n^m con ambos, n y m impar, podemos escribir $S_n^m = C_n^m \sigma$. El recíproco será el producto $C_n^{n-m} \sigma$, que es igual a $C_n^{2n-m} \sigma$ y que puede expresarse a su vez como una operación simple, S_n^{2n-m} .

se ha demostrado que series completas de operaciones de simetría constituyen grupos. Ahora consideraremos sistemáticamente los tipos de grupos que se obtendrán a partir de algunas agrupaciones posibles de operaciones de simetría.

En el caso trivial en el que E es la única operación de simetría existente, tenemos un grupo de orden 1, llamado C_a^* .

A continuación se consideran moléculas cuyo único elemento de simetría es un plano. Este elemento solamente da lugar a dos operaciones σ y $\sigma^2 = E$. Por tanto, el grupo es de orden 2. El símbolo que normalmente se asigna a este grupo es C_3 . También es posible tener una molécula cuyo único elemento de simetría sea el centro de inversión. Las únicas operaciones que este puede generar-son i e $i^2 = E$. También ahora se trata de un grupo de orden 2, que se designa convencionalmente por C_i .

Consideremos ahora los casos en los que el único elemento de simetría es un eje propio, C_n que genera una serie de operaciones $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^n = E$. Por tanto, una molécula con C_n como único elemento de simetría pertenecerá a un grupo de orden

n que se designa por C_n . note que un grupo C_n es cíclico y por consiguiente, abeliano.

Cuando el eje es impropio, consideremos si es par o impar. Cuando el eje, S_n , es de orden par, el grupo de operaciones originadas se denomina S_n y consta de n elementos: $E, S_n, C_{n/2}, S_n^3, \dots, S_n^{n-1}$. el grupo S_2 es un caso especial ya que, como hemos explicados, el elemento de simetría S_2 equivale a i . Así de hecho, el grupo que podría llamarse S_2 , se denomina C_i . Se ha visto que el grupo de operaciones producidas por un eje S_n , cuando n es impar, consta de $2n$ elementos, incluyendo σ_h y las operaciones originadas por C_n . Por convención, tales grupos se denominan C_{nh} . Este símbolo pone de relieve la existencia de C_n y σ_h (cuando n es impar). Los grupos C_{nh} se analizarán a fondo más adelante.

A continuación, se consideran de nuevo los grupos que se forman cuando están presentes dos o más elementos de simetría. Para esto el estudio se hace en dos partes. Primero se tratan los casos en donde no hay mas que un eje de orden mayor que 2. En una sección posterior se habla de los grupos que surgen cuando existen varios ejes de orden superior ($n > 2$). en cada parte se procede sistemáticamente, de tal manera que se de la impresión, aunque no se pruebe estrictamente que se han incluido todas las posibilidades.

Ya se ha explicado que si una molécula posee un eje propio de simetría, C_n , y además un eje binario perpendicular a él, entonces debe existir necesariamente un número n de tales ejes binarios. Las n operaciones $E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}$, más las n rotaciones binarias, constituyen un conjunto completo de operaciones de simetría, lo que puede verificarse obteniendo todos los productos binarios. Así pues tal grupo consta de un total de $2n$ elementos. El símbolo para un grupo de esta naturaleza es D_n .

Ya hemos llegado a un punto de partida en el proceso de añadir otros elementos de simetría al eje C_n . Consideremos (1) la adición de tipos diferentes de planos de simetría al eje C_n solamente y (2) la adición de planos de simetría a una serie de ele-

mentos, que constan del eje C_n , y de n ejes C_2 perpendiculares a el. en el transcurso de este desarrollo será útil tener varios símbolos para designar las diversas clases de planos de simetría. Para definir tales símbolos observaremos la dirección del eje C_n , al que llamaremos eje principal o eje de referencia, y que será vertical. Por tanto un plano de simetría perpendicular a este eje, se denominará plano horizontal que se simboliza por σ_n . Los planos que contienen al eje C_n se llaman generalmente planos verticales, pero de hecho se dividen en dos tipos diferentes. En algunas moléculas, todos los planos verticales son equivalentes y se simbolizan por σ_v . En otras puede haber dos conjuntos diferentes. En otras puede haber dos conjuntos diferentes de planos verticales (como en el $PtCl_4^2$), en cuyo caso los de un conjunto se llamarán σ_v y los del otro, σ_d , donde d representa el término diedro. Será mejor tratar a fondo estas diferencias más adelante.

Si añadimos un plano horizontal al eje C_n , ampliamos el grupo original de n operaciones, C_n, C_n^2, \dots, E , hasta que queden incluidos todos los productos $\sigma_h, C_n, \sigma_n^2, \sigma_h C_n^3, \dots, \sigma_h E = \sigma_n$, sumando en total $2n$ operaciones. Nótese que la operación $\sigma_h C_n^m = C_n^m \sigma_h$, es correcta, ya que σ_h afecta solo a la coordenada z de un punto mientras que C_n^m afecta únicamente a las coordenadas x y y de modo que el orden en el que se efectúan σ y C_n^m carece de importancia. Además todas las nuevas operaciones del tipo σC_n^m pueden expresarse como operaciones simples, por ejemplo, como rotaciones impropios. note que este nuevo conjunto de operaciones constituye un conjunto completo y por tanto forma un grupo. Tal grupo se expresa mediante el símbolo general C_{nh} .

A continuación se estudian las consecuencias de añadir un plano vertical al eje C_n . ante todo recuerde que las operaciones generadas por C_n cuando n es impar requerirán que exista un conjunto completo n de tales planos verticales. Todos estos planos se denominan propiamente planos verticales y se simbolizan por σ_v . Sin embargo, hemos explicado que cuando n es par, existirán solamente $\pi/2$ planos del mismo tipo, como consecuencia directa de la presencia del eje C_n . No obstante, también hemos

mostrado que debe existir otro conjunto de $n/2$ planos verticales, en forma de diversos productos $C_n^m \sigma_v$. estos planos verticales que constituyen el segundo conjunto suelen llamarse planos diedros y simbolizan por σ_d , ya que bisecan los ángulos diedros formados por los miembros de conjunto de planos σ_v . Evidentemente, se decide en forma arbitraria cual de los conjuntos se considera vertical y cual diédrico. En todo caso, sea n par o impar, el conjunto de operaciones generadas por el eje C_n y por todos los planos σ , constituye un conjunto completo, y a un grupo como este se le denomina C_{nv} .

Naturalmente, ahora se puede preguntar que ocurrirá cuando añadamos al eje C_n el plano horizontal y el conjunto de n planos verticales. el resultado es un grupo llamado D_{nh} , que desarrollaremos por un procedimiento diferente.

A continuación se examina las consecuencias de añadir un plano σ_h al grupo D_n . El grupo resultante se designa por D_{nh} . Primero hay que considerar todos los productos de σ_h por las operaciones originadas por los ejes C_2 y por el eje C_n . Suponga que se escogió un sistema de coordenadas tal que el eje C_n coincida con el eje z y uno de los ejes

$$C_2$$

, $C_2(x)$ coinciden con el eje x . El efecto de rotación de un punto general $[x, y, z]$ alrededor del eje $C_2(x)$ seguido por σ_h se indica del modo siguiente:

$$[x, y, z] \xrightarrow{C_2(x)} [x, \bar{y}, \bar{z}] \xrightarrow{\sigma_h} [x, \bar{y}, z]$$

El efecto de reflexión del mismo en el plano xz será:

$$[x, y, z] \xrightarrow{\sigma(xz)} [x, \bar{y}, z]$$

así se tiene la ecuación

$$\sigma_h C_2(x) = \sigma(xz) = C_2(x) \sigma_h$$

donde la segunda igualdad establece simplemente que la rotación y σ_h son conmutativos, hecho que según se vio, tiene un carácter general. Por supuesto, de aquí se deduce que si uno de los ejes C_2 coincide con un plano de simetría vertical, debe ocurrir lo mismo con todos los demás. Debe existir entonces un conjunto de n operaciones σ_v . A continuación multipliquemos por la izquierda la ecuación anterior por σ_h , de lo cual resulta: ·

$$\sigma_h \sigma_h C_2 = \sigma_h \sigma_v = C_2$$

y vemos que todos los productos de σ_h por los planos σ_v dan como resultado los ejes C_2 . Por esta causa podemos considerar como un criterio para la existencia del grupo D_{nh} , que puede existir de manera simultánea, C_n , C_h y los planos σ_v . Solo por convención y no por ninguna exigencia matemática, adoptamos como criterio la existencia simultánea de C_n , n ejes C_2 y σ_h en lugar del anteriormente señalado.

Hasta aquí se ha dicho que las operaciones incluidas en el grupo D_{nh} comprenden E , $(n - 1)$ rotaciones propias alrededor del eje C_n , n reflexiones en planos verticales σ_h , y n rotaciones en torno a eje C_2 . Sin embargo estas $3n + 1$ operaciones no constituyen todavía un conjunto completo. Observe que entre los productos $C_n^m \sigma_h = \sigma_h C_n^m$ están $n - 1$ operaciones adicionales, todas ellas rotaciones propias. Para el caso general en que n es par, obtenemos las nuevas operaciones: $S_n, S_{n/2}, \dots, i (= C_n^{n/2} \sigma_h), \dots, S_{n/2}^{(n-2)/2}, S_n^{n-1}$. Por ejemplo en el grupo D_{6h} , se tiene S_6, S_3, i, S_3^2 , y S_6^5 . Cuando n es impar obtenemos, en el caso más general, las $n - 1$ rotaciones impropias siguientes $S_n, S_n^3, S_n^5, \dots, S_n^{2n-3}, S_n^{2n-1}$ excepto $S_n^n (= \sigma_h)$; todas las operaciones S_n^m donde m es par, son evidentemente, E , o bien cualquiera de las rotaciones propias que previamente hemos identificado. Ahora tenemos un total de $4n$ operaciones en grupo D_{nh} . Un examen sistemático demostrará que la serie esta completa.

Nuestra tarea última e inmediata es considerar que sucede cuando se agrega una serie de planos diedros, σ_d a C_n y a los n ejes C_2 . Se trata de planos verticales que bisecan

ángulos entre pares adyacentes de ejes C_2 . Los grupos originados por esta combinación de elementos de simetrías se denominan D_{nd} . Los productos de un plano σ_d por las diversas operaciones C_n^m , dan como resultado todas las operaciones restantes σ_d . Sin embargo entre los distintos productos del tipo $\sigma_d C_2$ existe un conjunto de n nuevas operaciones generadas por un eje S_{2n} colineal con C_n . Estas $4n$ operaciones constituyen ahora el grupo completo D_{nd} .

3.5. Un procedimiento sistemático para clasificar las moléculas

Se explica que un conjunto no repetido de operaciones de simetría para cualquier molécula, constituye un grupo matemático y se han descrito los distintos grupos o tipos de grupos (por ejemplo, $C_n, D_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}, D_{nd}, T_d, \dots$) que cabe esperar que aparezcan entre moléculas reales. En esta sección se describirá un procedimiento sistemático para decidir a qué grupo puntual pertenece alguna molécula. Esto se realizará de un modo práctico, es decir “Del modo en que hay que hacerlo”, pero es evidente que existe una estrecha relación entre este procedimiento y los argumentos utilizados para deducir los diversos grupos. La secuencia de etapas que se da a continuación conducirá de modo sistemático a una clasificación correcta.

1. En primer lugar determinamos si la molécula pertenece a uno de los grupos “especiales”, o sea $C_{\infty v}, D_{\infty h}$, o a uno de los que contiene ejes de orden superior. Solo las moléculas lineales pertenecen a $C_{\infty v}$ o $D_{\infty v}$ por tanto no existe duda en estos casos. La simetría especialmente alta de los otros grupos es obvia. Todos los grupos cúbicos T, T_h, T_d, O, O_h requieren cuatro ejes C_3 , mientras que I e I_h necesitan 10 ejes C_3 y seis C_5 . Estos ejes múltiples, C_3 y C_5 se consideran como sistemas clave para esta investigación. De hecho, solamente participarán las moléculas basadas en tetraedros, octaedros, cubocaedros, cubos o icosaedros y estas formas suelen ser muy evidentes.

2. Si las moléculas no pertenecen a ninguno de los grupos especiales, verificamos si existen ejes de rotación propios o impropios, si no encontramos ejes de estos tipos, buscaremos un plano o centro de simetría. Si se encuentra un solo plano, el grupo es C_S . Si se encuentra solamente un centro (caso muy raro), el grupo es C_i . Si no está presente, ninguno de estos elementos de simetría el grupo es aquel trivial que contiene solamente la operación identidad, y se denomina C_1

3. Si se encuentra un eje impropio de orden par (de hecho solamente los grupos S_4, S_6, S_8 son comunes) pero no se hallan planos de simetría o cualquier eje propio excepto, uno colineal (o más) cuya presencia se requiere automáticamente por la existencia del eje impropio, el grupo es S_4, S_6, S_8, \dots . Un eje S_4 requiere que exista uno C_2 ; uno S_6 requiere otro C_3 ; un eje S_8 implica ejes C_4 y C_2 . Lo importante aquí, es que los grupos S_n (n par) constan exclusivamente de las operaciones producidas por el eje S_n . Si es posible alguna operación adicional, se trata de un grupo del tipo D_n, D_{nd} o D_{nh} . Las moléculas que pertenecen a estos grupos son relativamente raras, y si se concluyera que una molécula pertenece a uno de estos grupos, hay que comprobar rigurosamente el hecho antes de aceptarlo como definitivo.

4. Se ha quedado claro que la molécula no pertenece a ninguno de los grupos considerados, buscaremos el eje propio de orden mayor. Es posible que en lugar de encontrar un único eje de orden superior encontraremos tres ejes C_2 . En tal caso, es menester comprobar si uno de ellos es, en cierto sentido, geoméricamente diferente, siendo, por ejemplo, colineal con un único eje molecular. Esto pasa con la molécula de aleno, que es uno de los casos sobre los que se trabajará más adelante. Si todos los ejes parecen ser bastante similares entre sí, podemos seleccionar cualquiera al azar, como el eje al que habrá de referirse el carácter vertical u horizontal de los planos. Suponga que C_n es nuestro eje de referencia o eje principal. La cuestión decisiva ahora es conocer si existe una serie de n ejes C_2 perpendiculares al eje C_n . Si es así, procedemos al paso 5. Si no lo es, la molécula pertenece a uno de los grupos C_n, C_{nv} y C_{nh} . Si a excepción del eje C_n no existen otros elementos de simetría, el grupo

será C_n . Si hay n planos verticales, el grupo es C_{nh} .

5. Si además del eje principal C_n hay n ejes C_2 situados en un plano perpendicular al eje C_n , la molécula pertenece a uno de los grupos D_n , D_{nh} y D_{nd} . Si exceptuando C_n y los n ejes C_2 , no existen más elementos de simetría, el grupo es D_n . Si también existe un plano horizontal de simetría el grupo es D_{nh} . Un grupo D_{nh} también contendrá necesariamente n planos verticales, estos planos contienen los ejes C_2 . Si no existe σ_h pero sí una serie de planos verticales que pasan entre los ejes C_2 , el grupo será el D_{nd} .

El procedimiento de cinco que se acaba de explicar, se resume en el diagrama de flujo de la siguiente figura: Procedimiento en cinco etapas, para clasificar según las moléculas en sus grupos de simetría.

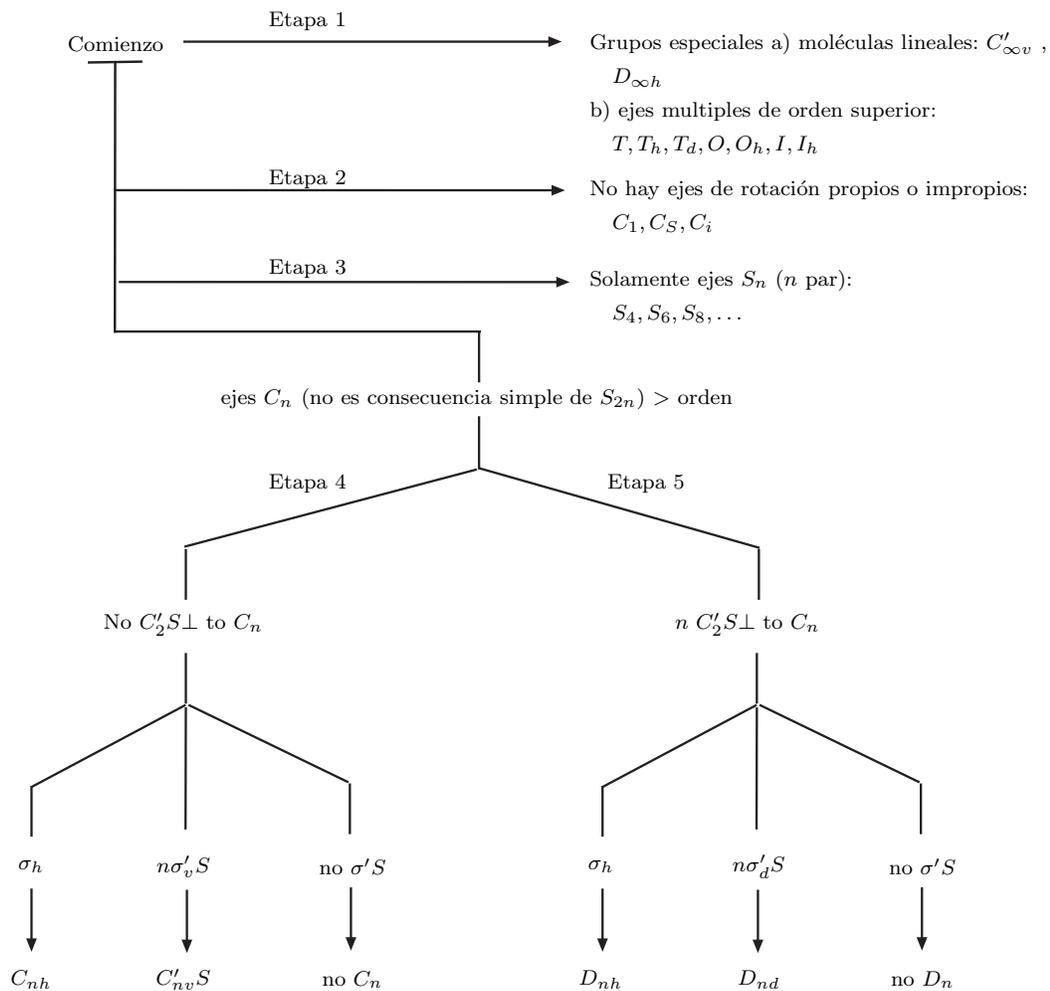


Figura 6.- Procedimiento para clasificar en un determinado grupo puntual (Elaboración propia).

CAPÍTULO 4

Desarrollo del Tema - Resultados - Conclusiones

4.1. Desarrollo del Tema

4.1.1. El Agua

Identidad y ejes propios del H_2O

- a) El no posee eje impropio, tampoco tiene centro de inversión, pues el átomo de oxígeno está en una cantidad impar.
- b) El único eje propio es un C_3 eje propio.
- c) Tiene la identidad cuya representación matricial es:

$$E = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

- d) Tiene eje propio de simetría, que esta recta vertical que para por el átomo de oxígeno, por tanto la molécula del agua posee un eje de rotación propia de 180° .

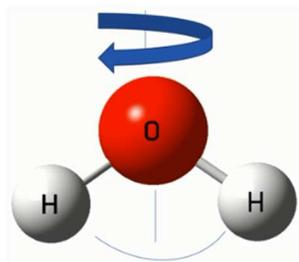


Figura 7.- La molécula del Agua; Texto de Química General-WHITTEN

Plano de simetría del H_2O

La molécula del agua, donde los tres átomos están contenidos en un plano, es decir el átomo de oxígeno y los dos átomos de hidrógeno son coplanarios, por tanto esta molécula plana contiene al plano molecular. En la molécula del agua el átomo de oxígeno es de una especie por tanto este átomo debe estar en el plano presente, y los átomos que no estén presentes en el plano entonces deben estar en una cantidad par, en la molécula de agua tenemos dos hidrógenos.

Forma matricial de planos de simetría del H_2O

También se puede representar matricialmente la operación de reflexión.

Aquí tenemos la operación de reflexión sobre el plano XZ .

$$\sigma_{xz} \otimes \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

De forma general tenemos:

$$\sigma(\theta, x) = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Para los tres planos del eje de coordenadas, tenemos las siguientes matrices:

$$\sigma_{XZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{YZ} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{XZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Combinaciones de elementos de simetría del H_2O

Dos planos de simetría perpendiculares entre si generan un eje C_2 en la intersección de los plano. El eje de rotación propio C_2 de manera arbitraria se escoge como el eje de coordenadas Z , perpendicular a este eje y conteniendo el plano molecular es el eje Y y perpendicular a ese se escoge al eje X , ahora llevamos a cabo las operaciones consecutivas de reflexión sobre el plano YZ y reflexión sobre el plano XZ , llevándolo matricialmente tenemos:

$$\sigma_{XZ} \otimes \sigma_{YZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C_{2(Z)}$$

Tenemos que la matriz resultante es la operación de simetría de rotación en el eje Z , por tanto dos planos perpendiculares entre ellos siempre generan un eje binario que los contiene. ejes binarios.

Grupo puntual de simetría del H_2O

Tiene un eje rotacional C_2 , tiene dos σ_v , ningún σ_h así el grupo puntual del agua es C_{2v} que contiene el elemento identidad, un eje binario, un plano XZ y un plano YZ .

$$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_{XZ}, \sigma_{YZ}\}$$

Podríamos llevar una tabla de multiplicación abstracta de la siguiente forma:

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
E	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
C_2	C_2	E	σ_{yz}	σ_{xz}
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	E	C_2
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	C_2	E

Podríamos ver que es un grupo abeliano.

En la tabla anterior podemos ver un subgrupo C_2 cíclico, la cual es:

C_{2v}	E	C_2
E	E	C_2
C_2	C_2	E

Por tanto tenemos cuatro clases cada uno con un elemento de simetría, que son: E , C_2 , σ_{xz} , σ_{yz}

Aplicación en la teoría de orbitales moleculares del H_2O

Los orbitales atómicos de valencia del oxígeno son el $2s$ y los $2p$. Para los dos hidrógenos, los dos orbitales $1s$ se convierten por simple suma y resta, en dos combinaciones equivalentes a ellos por más útiles por estar adaptadas a la simetría de la molécula. Por tanto permite tener la probabilidad de saber que orbitales se solapan entre sí, es decir que orbitales se combinan para dar lugar a los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes: $2p_x$ con la combinación suma $2s$ y los $2p_z$ con la combinación resta, mientras que $2p_y$ no interviene.

Representación irreducible del grupo puntual del H_2O

E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$	coordenada
1	-1	1	-1	<u>X</u>
1	-1	-1	1	Y
1	1	1	1	Z
3	-1	1	1	Γ

Tabla 5.- Tabla de caracteres del Agua.

4.1.2. Carácter y representación del orbital molecular del Agua

Nuestro objetivo es usar la simetría para clasificar propiedades moleculares como orbitales moleculares. El comportamiento de una propiedad y cuando se le aplica una operación R se expresa mediante un número llamado carácter $\chi_\nu(R)$. 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, forma una representación Γ_ν .

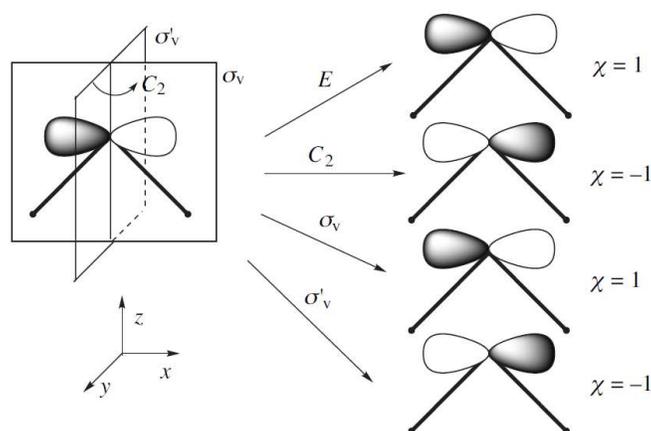


Figura 8.- Determinación del conjunto de caracteres o representación de un orbital $2p_x$ del átomo central en una molécula C_{2v} , tal como el H_2O . Esta representación $(1, -1, 1, -1)$ recibe el símbolo b_1 .

4.1.3. Aplicación en la teoría del orbital molecular del Agua

Consideremos la molécula de H_2O , cuyo análisis es relativamente intuitivo. Los orbitales atómicos de valencia del oxígeno son el $2s$ y los tres $2p$. Para los dos hidrógenos, los dos orbitales $1s$ se convierten, por simple suma y resta, en dos combinaciones equivalentes a ellos pero más útiles por estar adaptadas a la simetría de la molécula. Un simple vistazo nos permite adivinar qué orbitales solapan entre sí, es decir qué orbitales se combinan para dar lugar a los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes: $2p_x$ con la combinación suma, $2s$ y $2p_z$ con la combinación resta,

mientras que p_y no combina. Se puede llegar de forma más sistemática a la misma conclusión observando que los orbitales que interactúan entre sí tienen el mismo comportamiento de simetría: $2s$, $2p_z$ y combinación suma a la a_1 , $2p_x$ y combinación resta pertenecen a la b_1 , mientras que p_y es el único orbital que pertenece a la b_2 . Obsérvese que el comportamiento de las combinaciones adaptadas a la simetría es descrito por representaciones que son irreducibles.

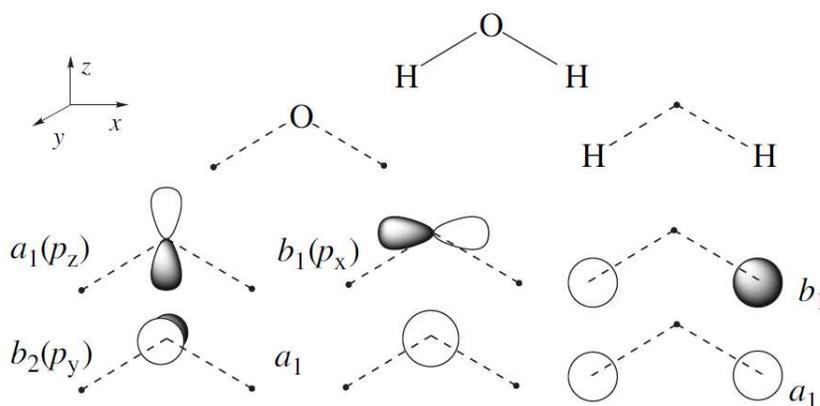


Figura 9.- Molécula de agua. Orbitales de valencia $2s$ y $2p$ del oxígeno y combinaciones, adaptadas a la simetría, de los orbitales $1s$ de los hidrógenos. Operando según se indica en la figura 10, se ha asignado la representación de simetría a_1 , b_1 o b_2 a la que pertenece cada orbital. La representación para los orbitales $2p$ del oxígeno se puede obtener más fácilmente buscando en la tabla de caracteres la representación irreducible a la que pertenecen las coordenadas x , y , z .

4.1.4. Trifluoruro de Boro BF_3

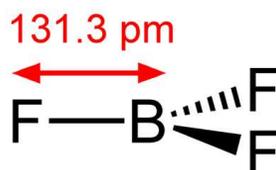


Figura 10.- La molécula de BF_3 ; Texto de Química General - WHITTEN

Identidad y ejes propios del BF_3

- a) El trifluoruro de boro tiene un eje C_3 perpendicular al plano que contiene los cuatro átomos de la molécula.
- b) También se puede apreciar que perpendicularmente al eje C_3 tiene tres ejes C_2

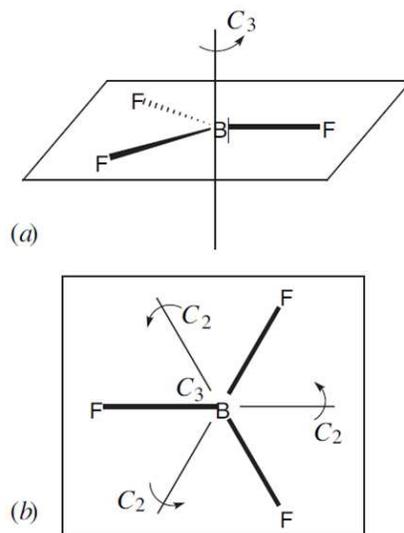


Figura 11.- Planos de simetría de BF_3

- c) El eje C_3 es el eje principal de la molécula, pues es el de mayor orden.
- d) Un eje C_3 tiene un número infinito de operaciones de simetría asociadas con él. Sin embargo, solo es suficiente 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 $3 \times 120^\circ = 360^\circ$) es equivalente a la identidad E , C_3^4 (giro de $4 \times 120^\circ = 480^\circ$) que es equivalente a C_3^1 , etc.
- e) La molécula de BF_3 tiene un átomo en el eje C_3 y tres fuera de él. Cuando hay un eje de orden 3, el número de átomos en el eje puede ser cualquiera, pero fuera del eje tiene que ser 3 o un múltiplo de 3.

Plano de simetría del BF_3

- a) La molécula de trifluoruro de boro tiene un plano de simetría que contiene a sus cuatro átomos, este plano es llamado plano molecular.

- b) También tiene tres planos de simetría que contiene a dos átomos donde uno de ellos es el Boro, estos tres planos son ortogonales al plano molecular.
- c) 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 se los denomina planos verticales (σ_v). De las operaciones de simetría asociadas con un plano, solo es necesario considerar una: σ^1 , pues σ^2 equivale a la identidad (E), σ^3 equivale a σ^1 . 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.

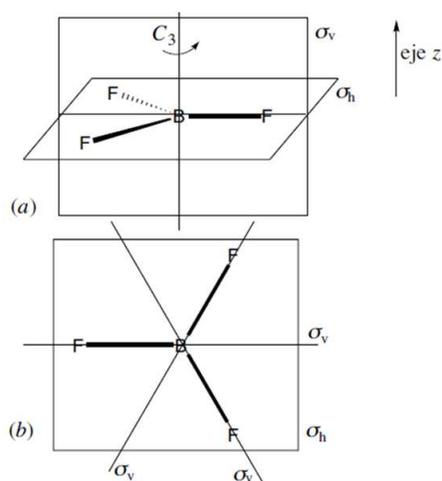


Figura 12.- Planos moleculares de simetría (Elaboración propia)

- d) Matriz de traslación para los átomos de Flúor

$$E = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} = 3$$

$$C_2 = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_3 \\ F_2 \end{pmatrix} = 1$$

$$S_3 = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_3 \\ F_1 \\ F_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$C_3 = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_3 \\ F_1 \\ F_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\sigma_n = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} = 3$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_3 \\ F_2 \\ F_1 \end{pmatrix} = 1$$

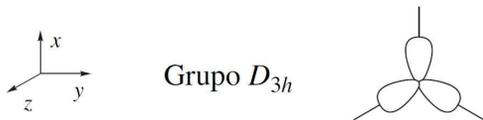
Así tenemos que el grupo puntual del BF_3 es D_{3h}

e) Aplicación en la teoría de orbitales moleculares de BF_3 ; Los orbitales que emplea el átomo central de la molécula plana para formar sus tres enlaces sigma debe ser el mismo que el de los tres orbitales atómicos que lo construyen.

f) Grupo puntual de simetría del BF_3

4.1.5. Orbitales híbridos del trifluoruro de Boro BF_3

¿A partir de qué tres orbitales atómicos se pueden construir tres orbitales híbridos dirigidos hacia los tres vértices de un triángulo equilátero?. Estos son los orbitales



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{hib}	3	0	1	3	0	1

Tabla 6.- Tabla de caracteres del BF_3 .

que emplea el átomo central de una molécula plana como el BF_3 para formar sus tres enlaces sigma. La contestación se obtiene empleando la misma idea que en el caso anterior: el comportamiento de simetría de los tres orbitales híbridos debe ser el mismo que el de los tres orbitales atómicos que los construyen. Por el mismo



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{hib}	3	0	1	3	0	1

Figura 13.- Los tres orbitales híbridos con los que se enlaza el átomo central de una molécula triangular plana.

procedimiento matemático que en el caso anterior, se deduce: $\Gamma_{hib} = a'_1 + e'$ A la representación a'_1 pertenece el orbital s , y a la representación e' pertenecen los orbitales x e y . Por tanto, los tres híbridos se pueden construir a partir de los orbitales s , p_x y p_y .

4.2. Resultados

1. El Agua

- El grupo puntual de la molécula del agua es: $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_{XZ}, \sigma_{YZ}\}$.
- El orden del grupo es 4.

c) La tabla de caracteres de la molécula del agua es:

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

2. Trifluoruro de Boro

a) El grupo puntual de la molécula del agua es: $D_{3h} = \{E, C_2, C_3, S_3, \sigma_h, \sigma_v\}$.

b) El orden del grupo es 6.

c) La tabla de caracteres de la molécula del agua es:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{hib}	3	0	1	3	0	1

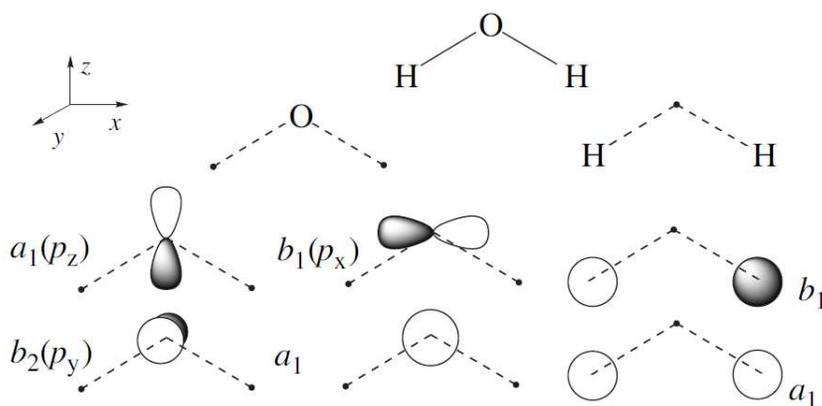
d) Los enlaces $B - F$ están polarizados ya que el fluor ya que el flúor es más electronegativo que el Boro, pero al tomar una geometría triangular planar tenemos que el momento dipolar es cero, es decir es apolar, por tanto este compuesto no es soluble en agua.

4.3. Conclusiones

- Se obtuvo el grupo puntual del agua, el cual es: $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_{XZ}, \sigma_{YZ}\}$, en donde el orden del grupo es 4, este grupo puntual da origen a la tabla de caracteres de la molécula de agua, la cual es:

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

- Se aplico la teoría de grupos a la simetría molecular del agua, en el cual el orbital molecular del agua es:



Orbitales de valencia $2s$ y $2p$ del oxígeno y combinaciones, adaptadas a la simetría, de los orbitales $1s$ de los hidrógenos. Operando según se indica en la figura 10, se ha asignado la representación de simetría a_1 , b_1 o b_2 a la que pertenece cada orbital. La representación para los orbitales $2p$ del oxígeno se puede obtener más fácilmente buscando en la tabla de caracteres la representación irreducible a la que pertenecen las coordenadas x , y , z .

- Se obtuvo el grupo puntual del trifluoruro de boro, el cual es: $D_{3h} = \{E, C_2, C_3, S_3, \sigma_h, \sigma_v\}$, en donde el orden del grupo es 6 y su tabla de caracteres es:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{hib}	3	0	1	3	0	1

- También se aplica la teoría de grupos a la simetría molecular del trifluoruro de Boro, para ver los orbitales híbridos, de donde: $\Gamma_{hib} = a'_1 + e'$, donde la representación a'_1 pertenece el orbital s , y a la representación e' pertenecen los orbitales x e y . Por tanto, los tres híbridos se pueden construir a partir de los orbitales s , p_x y p_y .

4.4. Recomendaciones

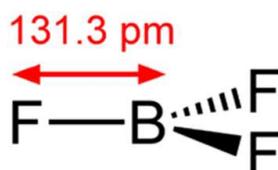
En este trabajo de tesis se mostró la aplicación de la teoría de grupos en la caracterización de la simetría molecular, específicamente en la determinación del orbital molecular del Agua y los orbitales híbridos de trifluoruro de Boro. Sin embargo el campo de aplicación es muy amplio, entre ellos podemos mencionar el momento dipolar permanente en una molécula, o se puede conocer si en la molécula existen carbonos asimétricos, por tanto este trabajo tiene un futuro sobre el trabajo de la investigación científica en donde la matemática y la química interactúan.

Bibliografía

- 1.) Química Inorgánica Avanzada; COTTON Y WILKINSON.
- 2.) Química General; WHITTEN-DAVIS-PECK-STANLEY.
- 3.) La teoría de Grupos aplicada a la Química; F. ALBERT COTTON
- 4.) Química Analítica Moderna, DAVID HARVEY.
- 5.) Correcting Two Long-Standing Errors in Point Group Symmetry Character Tables Randall B. Shirts J. Chem. Educ. 2007, 84, 1882. Abstract
- 6.) Group Theory and the Vibrations of Polyatomic Molecules Jenny E. Rosenthal and G. M. Murphy Rev. Mod. Phys. 8, 317 - 346 (1936)

Anexos

Anexo 1: Trifluoruro de Boro



El trifluoruro de boro es el compuesto químico con la fórmula BF_3 . Este gas incoloro tóxico pungente forma humos blancos en el aire húmedo. Es un ácido de Lewis muy útil, y un bloque de construcción versátil para los demás compuestos de boro.

Estructura y enlace

A diferencia de los trihalogenuros de aluminio, los trihalogenuros de boro son todos monoméricos. Sufren dimerización rápida reversible, como lo indica la alta velocidad de las reacciones de intercambio de halógeno:

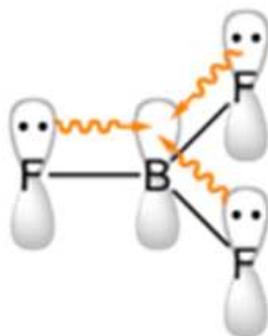


Debido a la facilidad de este proceso de intercambio, los halogenuros mezclados no pueden obtenerse en forma pura.

La geometría de una molécula de BF_3 está descrita como trigonal plana. La simetría D_{3h} es coherente con la predicción de la teoría $RPECV$. Aunque muestra tres enlaces covalentes polares, la molécula no tiene momento dipolar neto en virtud a su

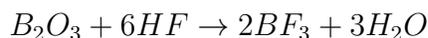
alta simetría. Aunque es isoelectrónico con el anión carbonato, el BF_3 suele ser referido como “deficiente en electrones”, una descripción que está reforzada por su alta reactividad exotérmica hacia las bases de Lewis.

En los trihalogenuros de boro, BX_3 , la longitud de los enlaces $B-F$ ($1,30\text{Å}$) es más corto de lo que se esperaría para los enlaces simples, 2 y este acortamiento puede indicar un enlace $\pi B-X$ más fuerte en el fluoruro. Una explicación fácil involucra el traslape de un orbital p en el átomo de boro, con la combinación enfasada de los tres orbitales p similares de los átomos de flúor, lo que está permitido por la simetría.



Síntesis del BF_3

El BF_3 es fabricado por la reacción de los óxidos de boro con el fluoruro de hidrógeno:

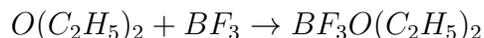
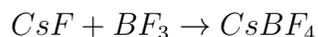


Típicamente, el HF es producido *in situ* a partir de ácido sulfúrico y fluorita (CaF_2)³ A escala de laboratorio, el BF_3 es producido por la descomposición térmica de sales de diazonio:



Acidez de Lewis y reacciones relacionadas

El trifluoruro de boro es un ácido de Lewis versátil que forma aductos con bases de Lewis tales como el anión fluoruro y los éteres:



Las sales tetrafluoroborato son empleadas comúnmente como anión no coordinante. El aducto con el éter dietílico, $(BF_3 \cdot O(Et)_2)$, es un líquido de manejo conveniente y, consecuentemente, se le encuentra ampliamente como una fuente de laboratorio de BF_3 . Otro aducto común es el aducto con el sulfuro de dimetilo ($BF_3 \cdot S(Me)_2$).

Acidez de Lewis comparativa

Los tres trihalogenuros de boro ligeros, BX_3 ($X = F, Cl, Br$) forman aductos estables con bases de Lewis comunes. Su acidez relativa puede ser evaluada en términos de la exotermicidad relativa de las reacciones de formación del aducto. Tales mediciones han revelado la siguiente secuencia para la acidez de Lewis:



Esta tendencia es comúnmente atribuida al grado de enlace π en el trihalogenuro de boro planar, que se perdería con la piramidalización de la molécula de BX_3 , que sigue la siguiente tendencia:

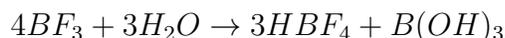


Sin embargo, el criterio para evaluar la fuerza relativa del enlace π no está claro. Una de las sugerencias es que el átomo de flúor es pequeño comparado con el átomo de yodo, el par electrónico libre en el orbital p del flúor es fácilmente donado en traslape con el orbital p vacío del boro, debido a la similitud de tamaño y simetría. Como resultado, la retrodonación del flúor es mayor que la del yodo.

En una explicación alternativa, la baja acidez de Lewis del BF_3 es atribuida a la debilidad relativa del enlace en los aductos $F_3B - L$.

Hidrólisis del BF_3

El trifluoruro de boro reacciona con el agua para producir ácido bórico y ácido fluorobórico. La reacción comienza con la formación del aducto acuoso, H_2O-BF_3 , que luego pierde HF para producir ácido fluorobórico con trifluoruro de boro.



Los trihaluros superiores no sufren reacciones análogas, posiblemente debido a la menor estabilidad de los iones tetraédricos $BX_4 - (X = Cl, Br)$. Debido a la alta acidez del ácido fluorobórico, el anión fluoroborato puede ser usado para aislar cationes particularmente electrofílicos, como los iones diazonio, que de otro modo son difíciles de aislar como sólidos.

Manejo del BF_3

El trifluoruro de boro es corrosivo. Los metales aptos para equipo de manejo de trifluoruro de boro incluyen al acero inoxidable, monel, y hastelloy. En presencia de humedad, corroe al acero, incluyendo al acero inoxidable. Reacciona con poliamidas. El politetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, fluoruro de polivinilideno y polipropileno muestran resistencia satisfactoria. La grasa usada en el equipamiento debería ser basada en fluorocarbono, pues el trifluoruro de boro reacciona con la grasa basada en hidrocarburos.

Usos del BF_3

- Aplicado como dopante en implantación de iones.
- Dopante de tipo p para silicio de crecimiento epitaxial.
- Iniciador de reacciones de polimerización de compuestos insaturados. Ejemplos: poliéteres.
- Como catalizador en algunas reacciones de isomerización, alquilación, esterificación, condensación, adición aldólica de Mukaiyama, y otras reacciones.

- Usado en detectores sensibles de neutrones en cámaras de ionización y en dispositivos para monitorizar los niveles de radiación en la atmósfera de la tierra.
- En fumigación.
- Como un fluyente para soldadura de magnesio.
- Para preparar diborano.

Anexo 2: El Agua

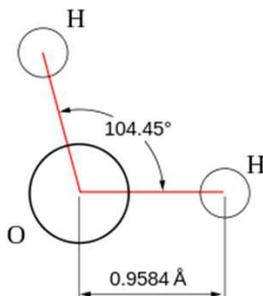
El agua es una sustancia cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno(H_2O).

El término agua generalmente se refiere a la sustancia en su estado líquido, aunque la misma puede hallarse en su forma sólida llamada hielo y en su forma gaseosa denominada vapor. Es una sustancia bastante común en la tierra y el sistema solar, donde se encuentra principalmente en forma de vapor o de hielo. Es esencial e imprescindible para el origen y la supervivencia de la gran mayoría de todas las formas conocidas de vida.

El agua recubre el 71 % de la superficie de la corteza terrestre. Se localiza principalmente en los océanos, donde se concentra el 96,5 % del agua total. A los glaciares y casquetes polares les corresponde el 1,74 %, mientras que los depósitos subterráneos (acuíferos), los permafrost y los glaciares continentales concentran el 1,72 %. El restante 0,04 % se reparte en orden decreciente entre lagos, humedad del suelo, atmósfera, embalses, ríos y seres vivos.

Propiedades físicas y químicas del agua

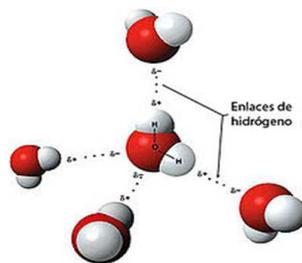
La geometría de la molécula de agua es la responsable de una buena parte de sus propiedades, por su elevada constante dieléctrica y actuar como dipolo.



El agua es una sustancia que químicamente se formula como H_2O , es decir, que una molécula de agua se compone de dos átomos de hidrógeno enlazados covalentemente a un átomo de oxígeno.

Fue Henry Cavendish quien descubrió en 1782 que el agua es una sustancia compuesta y no un elemento, como se pensaba desde la antigüedad. Los resultados de dicho descubrimiento fueron desarrollados por Antoine Laurent de Lavoisier, dando a conocer que el agua estaba formada por oxígeno e hidrógeno. En 1804, el químico francés Joseph Louis Gay-Lussac y el naturalista y geógrafo alemán Alexander von Humboldt demostraron que el agua estaba formada por dos volúmenes de hidrógeno por cada volumen de oxígeno (H_2O). Actualmente se sigue investigando sobre la naturaleza de este compuesto y sus propiedades, a veces traspasando los límites de la ciencia convencional. En este sentido, el investigador John Emsley, divulgador científico, dijo del agua que “(Es) una de las sustancias químicas más investigadas, pero sigue siendo la menos entendida”.

Propiedades moleculares del agua



Cada molécula de agua se compone de dos átomos de hidrógeno unidos por enlaces covalentes a un átomo de oxígeno. A su vez las distintas moléculas de agua se unen por unos enlaces por puentes de hidrógeno. Estos enlaces por puentes de hidrógeno entre las moléculas del agua son responsables de la dilatación térmica del agua al solidificarse, es decir, de su aumento de volumen al congelarse.

La molécula de agua adopta una geometría no lineal, con los dos átomos de hidrógeno formando un ángulo de 104,45 grados entre sí. Esta configuración, junto con la mayor

electronegatividad del átomo de oxígeno le confieren polaridad a la molécula, cuyo momento dipolar eléctrico es de $6,2 \times 10^{-30} \text{ Cm}$.

La polaridad de la molécula de agua da lugar a fuerzas de Van der Waals y la formación de hasta cuatro enlaces de hidrógeno con moléculas circundantes. Estos enlaces moleculares explican la adhesividad del agua, su elevado índice de tensión superficial y su capilaridad, que es responsable de la formación de ondas capilares, permite a algunos animales desplazarse sobre la superficie del agua y contribuye al transporte de la savia contra la gravedad en las plantas vasculares, como los árboles.

La presencia en el agua de ciertas sustancias surfactantes como jabones y detergentes, reduce notablemente la tensión superficial del agua y facilita la retirada de la suciedad adherida a objetos.

Los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua también son responsables de los elevados puntos de fusión y ebullición comparados con los de otros compuestos de análogo e hidrógeno, como el sulfuro de hidrógeno. Asimismo, explican los altos valores de la capacidad calorífica $4,2 \text{ J/g/K}$, valor solo superado por el amoníaco, el calor latente y la conductividad térmica entre $0,561$ y $0,679 \text{ W/m/K}$. Estas propiedades le dan al agua un papel importante en la regulación del clima de la Tierra, mediante el almacenamiento del calor y su transporte entre la atmósfera y los océanos.

Otra consecuencia de la polaridad del agua es que, en estado líquido, es un disolvente muy potente de muchos tipos de sustancias distintas. Las sustancias que se mezclan y se disuelven bien en agua como las sales, azúcares, ácidos, álcalis y algunos gases (como el oxígeno o el dióxido de carbono, mediante carbonación) son llamadas hidrófilas, mientras que las que no combinan bien con el agua -como lípidos y grasas se denominan sustancias hidrófobas. Igualmente, el agua es miscible con muchos líquidos, como el etanol, y en cualquier proporción, formando un líquido homogéneo. Puede formar azeótropos con otros disolventes, como el etanol o el tolueno. Por otra parte, los aceites son inmiscibles con el agua, y forman capas de variable densidad

sobre su superficie. Como cualquier gas, el vapor de agua es miscible completamente con el aire.

Anexo 3: Orbitales y enlaces químicos

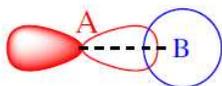
La descripción mecano-cuántica del enlace químico

La resolución exacta de la ecuación de Schrödinger es imposible para moléculas poli-electrónicas, por lo se precisa realizar algunas aproximaciones. Estas aproximaciones se basan en dos modelos alternativos.

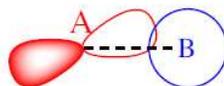
La teoría del enlace de valencia construye la función de onda de la molécula vista como un conjunto de pares electrónicos localizados en un átomo o entre dos átomos. Se trata de la versión mecano-cuántica de las ideas de Lewis y comparte con ellas conceptos como la resonancia.

La teoría de los orbitales moleculares construye la función de onda de la molécula como un conjunto de orbitales moleculares deslocalizados por toda la molécula.

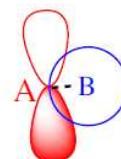
En ambas teorías, el solapamiento de orbitales atómicos juega un papel fundamental. Cuando participan orbitales direccionales, el solapamiento depende de la dirección de interacción:



Máximo Solapamiento



Solapamiento intermedio

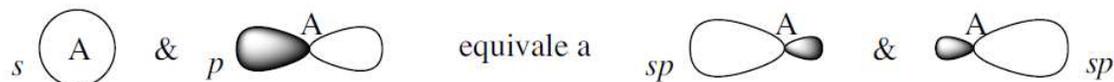


Solapamiento nulo

La teoría del enlace de valencia (TEV)

La teoría de enlace de valencia supone que un enlace entre dos átomos se forma por el solapamiento de dos orbitales, uno de cada átomo, si el total de electrones que ocupan ambos orbitales es de dos. Un enlace óptimo exige un máximo solapamiento entre los orbitales participantes, por lo que cada átomo debe tener orbitales adecuados dirigidos hacia los otros átomos con los que se enlaza. A menudo esto no es así, y en la formación de un enlace no participa un orbital atómico puro sino una mezcla (hibridación) de orbitales atómicos adecuada para que los orbitales híbridos

se encuentren orientados en las direcciones de enlace. Por ejemplo, en una molécula lineal como $BeCl_2$, los enlaces $Be-Cl$ estarán previsiblemente formados por orbitales híbridos sp (50 % s , 50 % p) del berilio:



En la siguiente tabla, se da la hibridación necesaria para cada tipo de geometría. En los ejemplos, la hibridación dada es la de los orbitales del átomo central.

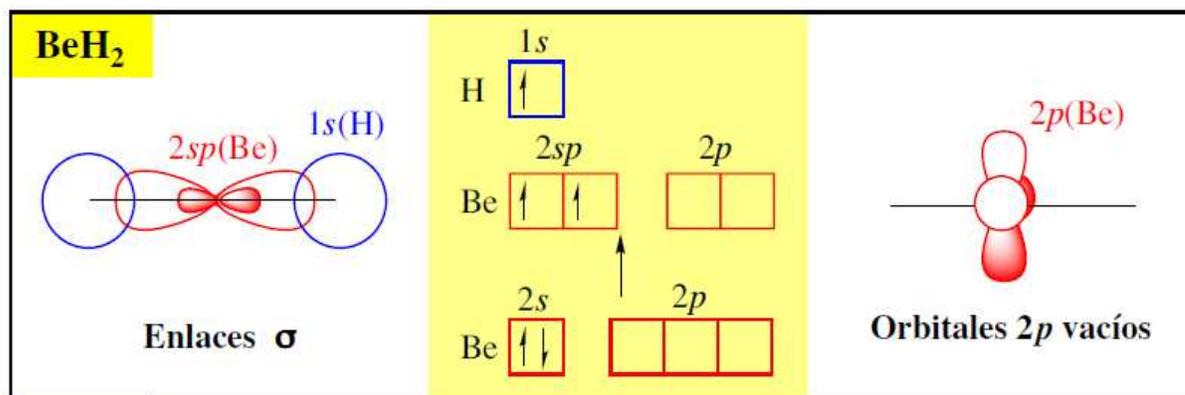
Hibridación de orbitales atómicos y geometría electrónica

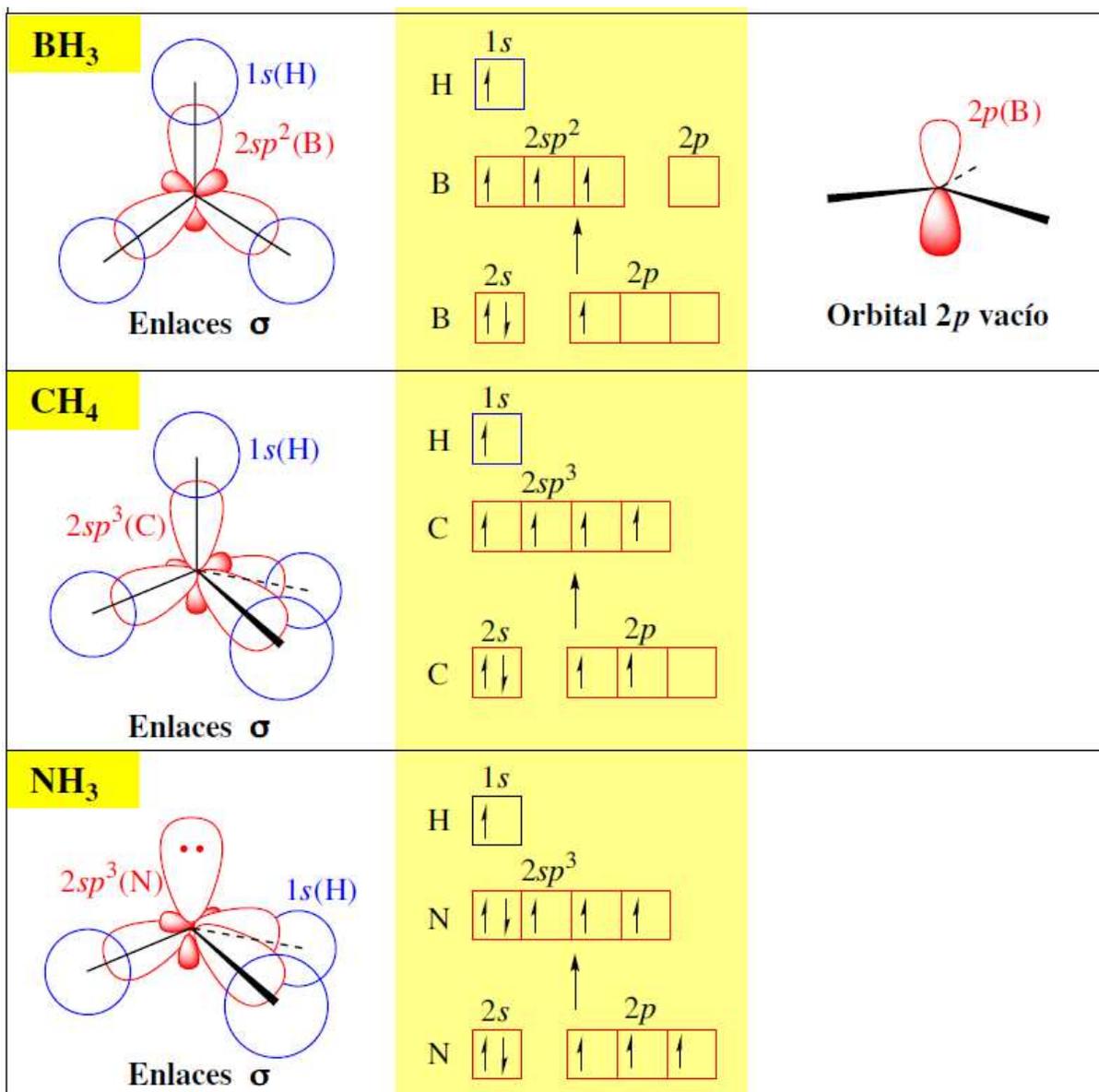
Geometría electrónica	Orbitales necesarios	Orbitales híbridos	Ejemplos
Lineal	$s + p$	sp	$BeCl_2$, CO_2
Triangular plana	$s + p + p$	sp^2	BF_3 , $SnCl_2$, C_2H_4
Tetraedro	$s + p + p + p$	sp^3 (o sd^3)	CH_4 , NH_3 , H_2O
Bipirámide trigonal	$s + p + p + p + d$	sp^3d (o spd^3)	PCl_5 , SF_4 , ClF_3 , I_3^-
Octaedro	$s + p + p + p + d + d$	sp^3d^2	SF_6 , BrF_5 , XeF_4

La energía de un orbital híbrido es la media aritmética de la de los orbitales mezclados. Es importante resaltar que la tabla anterior *predice* los orbitales híbridos que participarán en los enlaces a partir de la geometría de molécula (estimada por la *VSEPR* u obtenida experimentalmente), y no viceversa.

Enlaces sencillos.

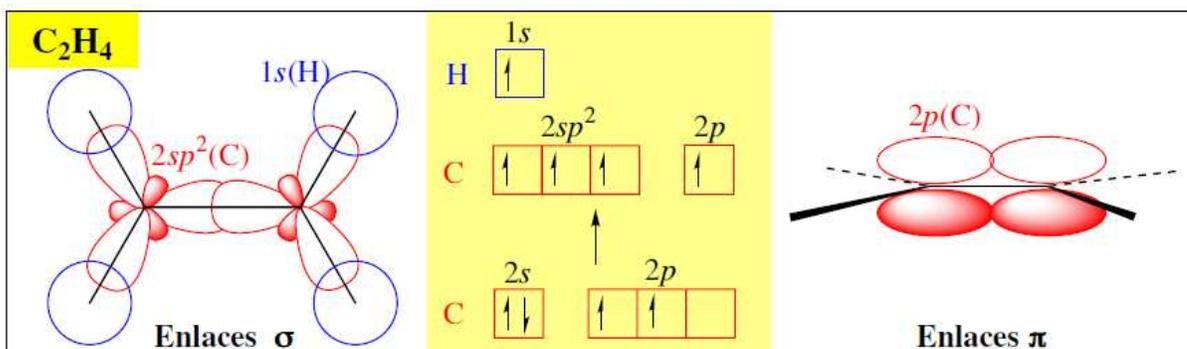
Se forman por solapamiento frontal de orbitales, llamado solapamiento σ .





Enlaces dobles y triples.

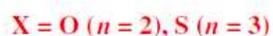
Sólo se puede formar un enlace entre dos átomos por solapamiento σ . En los enlaces múltiples, un enlace se forma por solapamiento frontal σ y el resto por solapamiento lateral π .



Moléculas con direcciones de enlace no equivalentes.

En moléculas como el NH_3 o el C_2H_4 , todos los híbridos no tienen por qué ser exactamente iguales, ya que juegan papeles diferentes (en el NH_3 , 3 sirven enlazando N con H y otro aloja un par solitario; en el C_2H_4 , dos enlazan C con H y otro C con C). En dichos casos se pueden esperar separaciones de la hibridación prevista. Para el H_2O o el H_2S , podemos pensar en dos modelos extremos. Posiblemente el modelo con hibridación sea más real para el H_2O , ya que $H-O-H = 104^\circ$, y el modelo sin hibridación lo sea para el H_2S , ya que $H-S-H = 92^\circ$. Sólo mediante el cálculo mecano-cuántico correspondiente se podría confirmar esa previsión.

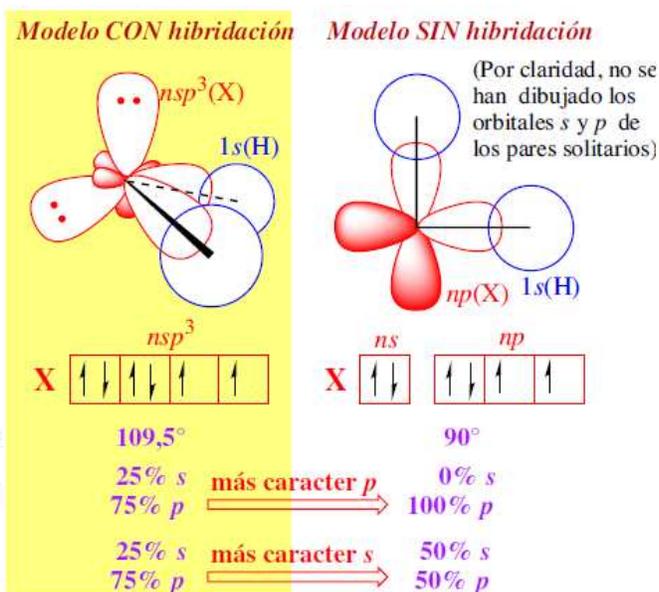
Dos modelos para el enlace X-H en el agua y en el sulfuro de hidrógeno.



Ángulo H-X-H acorde con hibridación

Carácter en orbitales de X del enlace X-H

Carácter en orbitales de X de los pares solitarios



Hibridación y electronegatividad.

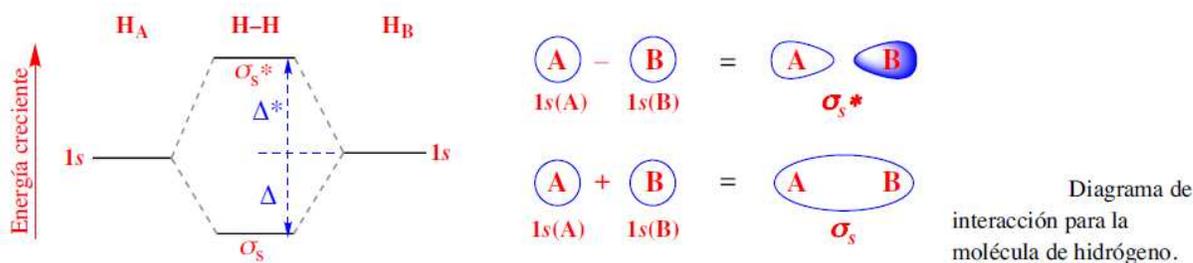
Recordemos que la capacidad de un átomo para atraer los electrones de un enlace covalente puede ser modificada por varios factores, de manera que la electronegatividad de un átomo es mayor cuanto mayor es su estado de oxidación y cuanto mayor es el carácter s del orbital híbrido que participa en el enlace.

La teoría de los orbitales moleculares

Muchas moléculas no son descritas correctamente mediante la teoría de Lewis. Un ejemplo es el diborano (B_2H_6) que es un *compuesto electro-deficiente*: no hay suficientes electrones de valencia para poder asignarle una estructura de Lewis. Otro ejemplo es el O_2 que es paramagnético, mientras que la teoría de Lewis prevee que sea diamagnético.

Orbitales enlazantes y antienlazantes.

En la teoría de orbitales moleculares, los orbitales atómicos al solapar forman orbitales moleculares. Dos orbitales atómicos solapan dando un orbital molecular enlazante y otro antienlazante. En un orbital enlazante, los electrones que lo ocupan tienen una alta probabilidad de situarse entre los átomos, por lo que su llenado estabiliza la molécula. En un orbital antienlazante, los electrones que lo ocupan tienen una baja probabilidad de situarse entre los átomos, por lo que su llenado desestabiliza la molécula. En un diagrama de interacción (observe la siguiente figura) se muestran los niveles de energía de los orbitales atómicos y moleculares, así como los orbitales atómicos que contribuyen a cada orbital molecular.



Como $\Delta < \Delta^*$, las interacciones entre 2 orbitales son estabilizadoras si son a 2 electrones y desestabilizadoras si son a 4 electrones. El orden de enlace es igual a $(\text{número de electrones en orbitales enlazantes} - \text{número de electrones en orbitales antienlazantes})/2$. La interacción entre dos orbitales atómicos es mayor cuanto mayor sea su solapamiento y menor su diferencia de energía.

Diagramas de interacción para moléculas homodiatómicas del segundo período.

El diagrama de la siguiente figura es cualitativamente correcto sólo cuando se puede despreciar la interacción entre el orbital $2s$ de un átomo y el $2p_z$ del otro. Si dicha interacción no es despreciable, los orbitales moleculares σ_s y σ_z se mezclan entre sí. El resultado de su mezcla es, de acuerdo a una propiedad general de la mecánica cuántica, un alejamiento de sus energías: el orbital σ_s refuerza su carácter enlazante, disminuyendo algo su energía, mientras que el orbital σ_z pierde carácter enlazante, aumentando su energía. Lo mismo ocurre con los orbitales σ_s^* y σ_z^* . El resultado puede ser un cambio en el diagrama cualitativo tal como se muestra en el diagrama de la figura subsecuente. Esta mezcla en la TOM entre $2s$ y $2p_z$ es equivalente a la hibridación $s-p$ en la TEV.

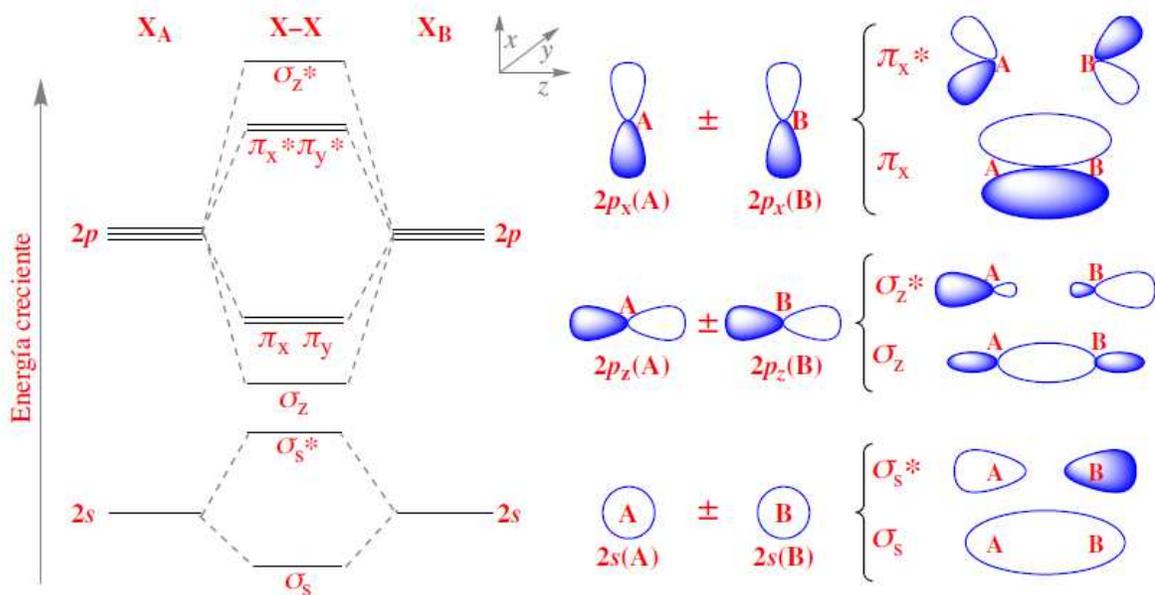


Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital $2s$ de un átomo con el $2p_z$ del otro es pequeña.

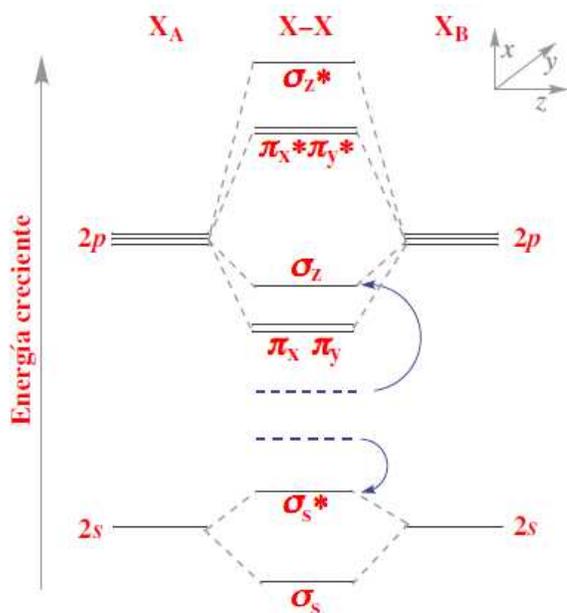
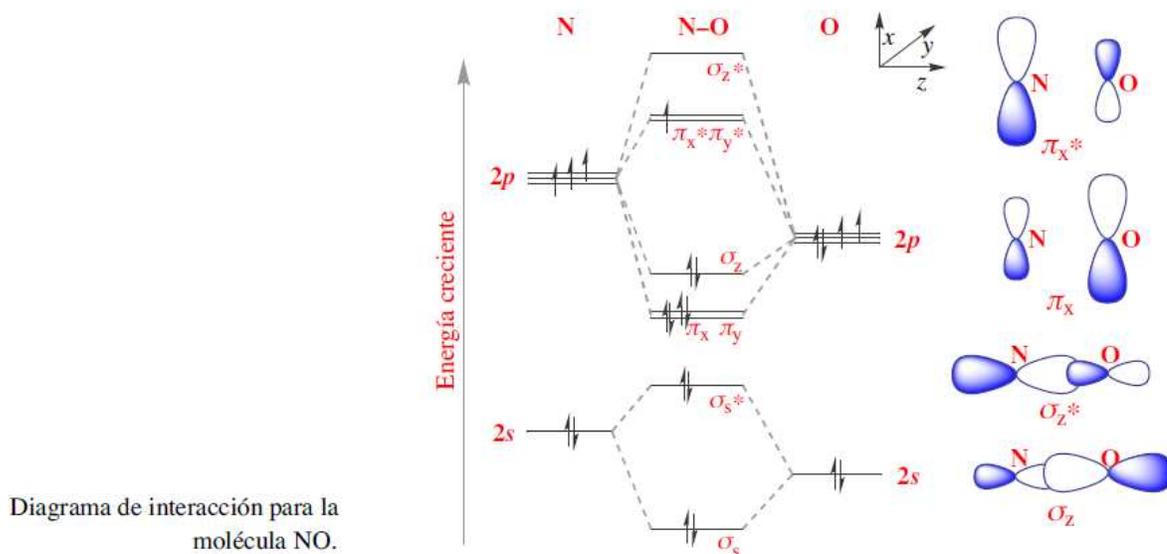


Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas del segundo período en las que la interacción entre el orbital $2s$ de un átomo con el $2p_z$ del otro es grande.

Diagramas de interacción para moléculas heterodiatómicas.



El átomo más electronegativo (el oxígeno en este caso) tiene los orbitales más bajos en energía. Los orbitales moleculares enlazantes tienen más participación de los orbitales atómicos del oxígeno, pues están más próximos en energía, que del nitrógeno (matemáticamente $\psi_{\sigma z} = a\psi_{\sigma z}(N) + b\psi_{\sigma z}(O)$, donde $a < b$) y los antienlazantes del nitrógeno $\psi_{\sigma z^*} = b\psi_{\sigma z}(N) - a\psi_{\sigma z}(O)$, donde $a < b$. Por ello, los orbitales enlazantes están más localizados sobre el oxígeno y los antienlazantes sobre el nitrógeno. Como hay más orbitales enlazantes llenos que antienlazantes llenos, el resultado es que la densidad electrónica total está más localizada sobre el oxígeno.

Ácidos y bases de Brønsted (revisión).

En 1923 Brønsted y Lowry propusieron la siguiente definición de ácido y base:

Un ácido de Brønsted es cualquier molécula o ion dadora de iones hidrógeno, H^+ .

Una base de Brønsted es cualquier molécula o ion aceptora de iones hidrógeno, H^+ .

Las sustancias que pueden comportarse como ácidos y como bases de Brønsted se llaman anfipróticas.

Ejemplos: H_2O , HCO_3^- , HS^- , HSO_4^- . En una reacción ácido-base se transfieren

iones hidrógeno del ácido a la base $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$, donde HA y BH^+ son los ácidos conjugados de las bases B y A^- .

Ácidos y bases conjugados

Ácido	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	H ₂ CO ₃	CH ₃ COOH	H ₂ O	OH ⁻	H ₃ O ⁺	H ₂ S	HS ⁻	NH ₃	NH ₄ ⁺
Base	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	OH ⁻	O ²⁻	H ₂ O	HS ⁻	S ²⁻	NH ₂ ⁻	NH ₃

La constante del equilibrio $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$ será tanto mayor cuanto mayor sea la fuerza del ácido y de la base. Los ácidos (o bases) se clasifican por su fuerza ácida midiendo la constante de equilibrio frente a una base (o ácido) de referencia, por ejemplo el agua.

Constantes de ionización de ácidos en agua a 25°C, $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

HA	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₃ O ⁺	HF	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃	NH ₄ ⁺	H ₂ O
K (mol l⁻¹)	∞	∞	∞	∞	1	3,5 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻⁵	4,3 · 10 ⁻⁷	5,6 · 10 ⁻¹⁰	1,0 · 10 ⁻¹⁴

Constantes de ionización de bases en agua a 25°C, $B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + BH^+$

B	H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	CH ₃ COO ⁻	NH ₃	OH ⁻	NaOH	NH ₂ ⁻	O ²⁻
K (mol l⁻¹)	1,0 · 10 ⁻¹⁴	1,3 · 10 ⁻¹⁴	5,6 · 10 ⁻¹⁰	1,8 · 10 ⁻⁵	1	∞	∞	∞

Ácidos y bases de Lewis.

Lewis formuló en 1923 una definición alternativa a la de Brønsted: Un ácido de Lewis es un ion o molécula aceptor de pares electrónicos.

Una base de Lewis es un ion o molécula dador de pares electrónicos.

Se denominan anfóteras a las sustancias que pueden actuar como ácidos y como bases de Lewis. En una reacción ácido-base, el ácido y la base comparten el par electrónico aportado por la base, formando un enlace covalente, $A+ : B \rightarrow A - B$. La definición de una base de Brønsted como aceptora de H^+ , $H^+ + B \rightarrow BH^+$, no es más que un caso particular de base de Lewis, donde H^+ es el ácido de Lewis. Sin embargo, muchos ácidos de Lewis no son ácidos de Brønsted. Por ejemplo, $BF_3(BF_3 + : NH_3 \rightarrow F_3B - NH_3)$ o $SO_3(SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4)$.

Fuerza de ácidos y bases de Lewis ácidos y bases duros y blandos, efectos estéricos.

En la definición de Lewis, la fuerza de un ácido se puede evaluar mediante la constante del equilibrio $A+ : B \rightleftharpoons A-B$, donde B es una base de referencia. En realidad, la escala de fuerza ácida depende de la base escogida como referencia, de forma que un ácido puede ser más fuerte que otro frente a una base pero más débil frente a otra. Para los ácidos y bases de Lewis se han desarrollado reglas cualitativas que permiten prever su fuerza y estimar qué clases de bases preferirá un ácido determinado y viceversa. Estas reglas se basan en dividir las bases en:

bases duras, que son aquellas que tienen un átomo dador cuya densidad electrónica se polariza (se deforma) difícilmente. Por ello, normalmente el átomo dador es pequeño y muy electronegativo (N , O y F). Ejemplos: F^- , OH^- , O^{2-} , H_2O , R_2O (éteres), NH^3 .

bases blandas, que son aquellas que tienen un átomo dador cuya densidad electrónica se polariza (se deforma) con facilidad. Los átomos dadores son generalmente menos electronegativos y mayores que los de las bases duras (elementos no cabecera de los grupos 15 a 17). Ejemplos: Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , H^- , R^- , RS^- , CO , RNC . En general, las bases blandas deberían ser más fuertes que las duras pues ceden con mayor facilidad el par electrónico. Ahora bien, se ha observado que ciertos ácidos forman enlaces más estables con las bases duras que con las blandas. Los ácidos que en proporción se enlazan mejor con las bases duras reciben el nombre de *ácidos duros*. Los ácidos que en proporción se enlazan mejor con las bases blandas reciben el nombre de *ácidos blandos*. La siguiente tabla muestra una lista de ácidos blandos y duros.

Ácidos duros

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+
 Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+}
 Al^{3+}
 Si^{4+}

Ácidos intermedios

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}

Ácidos blandos

Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Cs^+
 Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+}
 Tl^{3+}
 I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+

Para explicar este comportamiento experimental, se pueden utilizar dos modelos complementarios:

modelo iónico-covalente. Los ácidos duros se encuentran con preferencia entre los cationes metálicos pequeños y/o con alta carga, mientras que los ácidos blandos se encuentran con preferencia entre los cationes grandes y/o con baja carga. Una base dura es poco polarizable por lo que tenderá a formar enlaces con una importante componente iónica. Estos enlaces importantemente iónicos serán más fuertes cuando el catión sea un ácido duro, es decir pequeño y/o con alta carga. Una base blanda tenderá a formar enlaces con una importante componente covalente. Estos enlaces covalentes serán más fuertes con un ácido blando.

modelo de enlace π . Es un modelo apropiado para los cationes de los metales de transición. Entre los cationes de transición blandos predominan aquellos que tienen electrones en orbitales d débilmente sujetos (a consecuencia de la baja carga y/o gran tamaño). Las bases blandas contienen ligandos con orbitales d vacíos en el átomo dador (P , As , S , I , etc.) o tienen orbitales π^* vacíos (CO). El enlace entre un ácido blando y una base blanda se encuentra reforzado por una contribución π . La característica principal de los ácidos duros es tener orbitales d vacíos que tienen tendencia a aceptar electrones y pueden recibir pares electrónicos de ligandos con átomo dador pequeño como O ó F .

