

## ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA COMPLEXATION DE L'ARGENT PAR LA PIPÉRAZINE ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS EN MILIEU AQUEUX

K. HOUNGBOSSA, G. BERTHON ET O. ENEA

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de l'Université, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 20 octobre 1972)

### ABSTRACT

The stability constants of the complexes formed by  $\text{Ag}^+$  ion with piperazine and its 2-methyl-, N-methyl-, and N-phenyl-derivatives were determined in aqueous 0.1 M  $\text{KNO}_3$  solution at 25°C, by means of the corresponding metal-complex electrodes.

The direct calorimetric study of these reactions in the same conditions of temperature and medium made it possible to calculate the standard enthalpies and standard entropies of formation of the complexes.

On the basis of a comparison of all the thermodynamic functions of these systems, the ability of each ligand to coordinate is discussed.

### RÉSUMÉ

Les constantes de stabilité des complexes que forme l'ion  $\text{Ag}^+$  avec la pipérazine et ses dérivés 2-méthylpipérazine, N-méthyl-pipérazine et N-phénylpipérazine ont été établies en solution aqueuse de  $\text{KNO}_3$  0,1 M à 25°C, par l'intermédiaire d'électrodes métal-complexes correspondantes.

L'étude calorimétrique directe de ces réactions, dans les mêmes conditions de température et de milieu, a ensuite permis de calculer les enthalpies standard et les entropies standard de formation de chacun des complexes mis en évidence.

La comparaison de l'ensemble des grandeurs thermodynamiques de chaque système permet de discuter l'aptitude à la complexation de chacun des coordinats considérés.

### INTRODUCTION

Dans le cadre général d'une étude sur les aptitudes à la complexation des coordinats organiques<sup>1-5</sup>, et plus spécialement à la suite des récents travaux que nous avons effectués sur les protonations de la pipérazine, ainsi que ses dérivés 2-méthylpipérazine, N-méthylpipérazine et N-phénylpipérazine<sup>6</sup>, nous comparons ici les complexations de l'argent par ces derniers coordinats, sur la base des grandeurs thermodynamiques standard  $\Delta G_n^0$ ,  $\Delta H_n^0$ ,  $\Delta S_n^0$  correspondantes.

Ce travail sollicite la mise en œuvre de deux techniques distinctes :

(1) Pour la détermination des constantes de stabilité (dont sont issues les enthalpies libres standard de formation) des divers complexes mis en évidence, la statopotentiométrie est tout d'abord utilisée, avec, comme électrodes indicatrices, des électrodes métal-complexes de type  $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{A})_n]^+, \text{A}$ , où A représente le coordinat considéré.

Des mesures simultanées de pH sont en outre nécessaires au calcul des concentrations en coordinat réellement à l'équilibre, déduction faite des quantités engagées avec l'ion  $\text{H}^+$ .

(2) Au moyen d'un programme d'ordinateur approprié<sup>7</sup>, la calorimétrie directe permet ensuite de calculer l'enthalpie standard de formation de chacun des complexes.

Là encore, des mesures de pH dans des conditions de concentrations globales rigoureusement identiques à celles employées dans le calorimètre, sont nécessaires pour déterminer les quantités de chaleur effectivement dues aux seules réactions de complexation.

Enfin, la comparaison des enthalpies libres et des enthalpies ainsi obtenues, comme celle des entropies qui s'en déduisent, permet de discuter l'influence de la nature et de la position du groupement substitué sur l'aptitude à la complexation de chacun des coordinats.

#### APPAREILLAGE ET PRÉCISION

Les mesures potentiométriques ont été effectuées au moyen d'un « Research pH meter » Beckman No. 101901, dont la précision absolue de lecture est de  $\pm 0,05$  mV, avec des électrodes Beckman, à calomel type No. 4970, à argent type No. 392661 D 7 et de verre type No. 41263.

Un thermostat W.T.W. « Thermoboy » a réglé la température des cellules à  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ .

Les mesures calorimétriques ont aussi été faites à  $25^\circ\text{C}$ , au moyen d'un ensemble de titrage calorimétrique de précision LKB 8700-2, dont les caractéristiques techniques ont été décrites dans nos publications antérieures<sup>1,2</sup>.

Les produits utilisés étaient de marque Aldrich pour les coordinats, Prolabo pour le nitrate d'argent et Merck pour le nitrate de potassium, tous de qualités pour analyses.

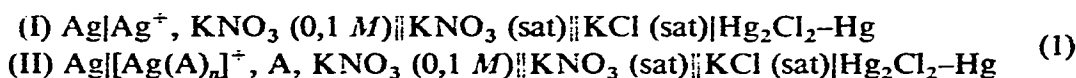
Les additions de réactif dans le calorimètre ont été effectuées au moyen d'une burette à piston Prolabo à lecture numérique, thermostatée à  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , de précision absolue  $\pm 0,001$  ml.

Le nitrate de potassium de concentration  $0,1$  M a été uniformément utilisé comme électrolyte support dans toutes nos expériences.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 1620 au Centre de Calcul de l'Université de Poitiers.

## CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITÉ DES COMPLEXES

L'influence de la formation de complexes de type  $[\text{Ag}(\text{A})_n]^+$  sur l'équilibre électrochimique de l'électrode d'argent a été évaluée en mesurant les écarts de tensions réversibles entre cellules couplées de type :



dans lesquelles A représentait successivement la pipérazine, la 2-méthylpipérazine, la N-méthylpipérazine et la N-phénylpipérazine.

Dans un cas de ce genre, il suffit généralement, lorsque le pH de la solution d'une cellule de type (I, II) est suffisamment distant du logarithme de la constante de première protonation du coordinat considéré ( $\text{pH} - \log K_1 \geq 3$ ), d'introduire dans (I,I) et (I,II) des concentrations globales d'ion argent négligeables en regard de celles du coordinat dans (I,II) pour que ces dernières soient assimilables aux valeurs d'équilibre<sup>8</sup>.

Cependant, lorsque  $\log K_1$ , avec

$$K_1 = \frac{[\text{AH}^+]}{[\text{A}] \cdot [\text{H}^+]} \quad (2)$$

est relativement élevée, le pH de la solution en est trop voisin pour que l'on puisse négliger la proportion de coordinat engagée avec l'ion  $\text{H}^+$ .

Il faut alors considérer l'égalité exacte

$$C_A = [\text{A}] + \bar{n} \cdot C_B + [\text{AH}^+] \quad (3)$$

où  $C_A$  et  $C_B$  représentent les concentrations globales respectives du coordinat et de l'ion argent et  $\bar{n}$  le degré de formation du système considéré.

Dans les conditions normales d'application des électrodes métal-complexes ( $C_A \gg C_B$ ), la relation précédente se simplifie toutefois en :

$$C_A = [\text{A}] + [\text{AH}^+] \quad (4)$$

Les valeurs des concentrations  $[\text{A}]$  réellement à l'équilibre ont donc été ici obtenues par l'intermédiaire de la mesure du pH des solutions dans les cellules (I,II), en résolvant le système correspondant de deux équations [(2) et (4)] à deux inconnues ( $[\text{AH}^+]$  et  $[\text{A}]$ ).

Trois séries de mesures ont été faites pour chaque système, les concentrations globales initiales d'ion argent ayant été égales à  $2 \times 10^{-5} M$  dans les cellules (I,I) et (I,II) tandis que celles des coordinats variaient entre  $2 \times 10^{-3} M$  et  $15 \times 10^{-3} M$  environ dans les cellules (I,II), au cours de chaque expérience.

Le pH a été mesuré à chaque addition de coordinat dans (I,II) au moyen de la cellule :



Le Tableau 1 consigne successivement pour chaque système, les concentrations globales de coordainat, les pH, les concentrations de coordainat à l'équilibre et les écarts  $\Delta E$  entre tensions réversibles mesurées sur les cellules de type (I,I) et (I,II), lors d'une série de déterminations prise comme exemple parmi trois.

TABLEAU 1  
MESURES POTENTIOMÉTRIQUES : DONNÉES EXPÉRIMENTALES POUR LE CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITÉ DES COMPLEXES

| Système Ag-p                                |       |   |                    | Système Ag-2-mp                             |       |   |                    |
|---|-------|---|--------------------|---|-------|---|--------------------|
| $C_A \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | pH    | [A] × 10 <sup>3</sup><br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $\Delta E$<br>(mV) | $C_A \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | pH    | [A] × 10 <sup>3</sup><br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $\Delta E$<br>(mV) |
| 2,798                                       | 10,43 | 2,293   | 63,20              | 1,846                                       | 10,28 | 1,254   | 55,80              |
| 3,661                                       | 10,48 | 3,066   | 73,95              | 2,717                                       | 10,35 | 2,307   | 70,15              |
| 4,494                                       | 10,52 | 3,817   | 82,85              | 3,555                                       | 10,39 | 3,058   | 81,40              |
| 5,297                                       | 10,55 | 4,540   | 90,20              | 4,363                                       | 10,41 | 3,781   | 90,15              |
| 6,071                                       | 10,57 | 5,242   | 96,35              | 5,143                                       | 10,44 | 4,488   | 97,30              |
| 6,818                                       | 10,59 | 5,915   | 101,50             | 5,894                                       | 10,45 | 5,165   | 103,45             |
| 7,541                                       | 10,60 | 6,566   | 106,25             | 6,620                                       | 10,46 | 5,820   | 108,80             |
| 8,239                                       | 10,60 | 7,173   | 110,20             | 7,322                                       | 10,47 | 6,459   | 113,30             |
| 8,914                                       | 10,60 | 7,761   | 114,00             | 8,000                                       | 10,48 | 7,068   | 117,30             |
| 10,814                                      | 10,60 | 9,414   | 122,55             | 8,655                                       | 10,48 | 7,647   | 121,10             |
| 11,408                                      | 10,60 | 9,932   | 125,25             | 9,290                                       | 10,48 | 7,817   | 124,35             |
| 11,985                                      | 10,60 | 10,435  | 127,55             | 9,904                                       | 10,49 | 8,774   | 127,45             |
| 12,544                                      | 10,60 | 10,921  | 129,80             | 10,499                                      | 10,49 | 9,309   | 130,50             |
| 13,086                                      | 10,60 | 11,393  | 132,00             | 11,076                                      | 10,49 | 9,820   | 132,45             |
| 13,613                                      | 10,60 | 11,852  | 133,60             | 11,636                                      | 10,50 | 10,325  | 134,80             |
| 14,124                                      | 10,60 | 12,297  | 135,55             |   |       |   |                    |
| Système Ag-N-mp                             |       |   |                    | Système Ag-N-pp                             |       |   |                    |
| 1,860                                       | 9,93  | 1,627   | 27,05              | 1,923                                       | 9,88  | 1,799   | 38,60              |
| 5,183                                       | 10,08 | 4,704   | 56,15              | 2,830                                       | 9,96  | 2,679   | 51,50              |
| 5,940                                       | 10,09 | 5,403   | 61,90              | 3,704                                       | 10,02 | 3,529   | 62,20              |
| 6,672                                       | 10,11 | 6,093   | 66,30              | 4,545                                       | 10,06 | 4,349   | 70,25              |
| 7,379                                       | 10,12 | 6,756   | 69,80              | 5,357                                       | 10,09 | 5,140   | 77,15              |
| 8,062                                       | 10,14 | 7,397   | 73,40              | 6,140                                       | 10,10 | 5,898   | 83,40              |
| 8,723                                       | 10,14 | 8,003   | 76,35              | 6,900                                       | 10,11 | 6,633   | 89,00              |
| 9,362                                       | 10,14 | 8,590   | 79,55              | 7,627                                       | 10,12 | 7,342   | 93,15              |
| 9,982                                       | 10,14 | 9,159   | 81,90              | 8,333                                       | 10,14 | 8,031   | 97,50              |
| 10,581                                      | 10,14 | 9,708   | 84,30              | 9,016                                       | 10,15 | 8,691   | 100,70             |
| 11,163                                      | 10,14 | 10,242  | 86,45              | 10,937                                      | 10,16 | 10,551  | 109,85             |
| 11,727                                      | 10,14 | 10,759  | 88,50              | 11,538                                      | 10,17 | 11,136  | 112,65             |
| 12,275                                      | 10,14 | 11,262  | 90,35              | 12,687                                      | 10,17 | 12,255  | 117,30             |
| 12,805                                      | 10,14 | 11,749  | 92,00              | 13,235                                      | 10,17 | 12,785  | 119,70             |
| 13,320                                      | 10,14 | 12,221  | 93,75              | 13,768                                      | 10,17 | 13,299  | 121,30             |
| 13,822                                      | 10,14 | 12,682  | 95,25              | 14,286                                      | 10,17 | 13,799  | 123,35             |

Les constantes globales de stabilité des complexes mis en évidence, calculées par la méthode de Leden, sont consignées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2  
CONSTANTES DE STABILITÉ DES COMPLEXES MIS EN ÉVIDENCE  
( $\mu = 0,1 M$ ;  $25^\circ C$ )

| $\log \beta_n$ | Système Ag-p | Système Ag-2-mp | Système Ag-N-mp | Système Ag-N-pp |
|----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\log \beta_1$ | 3,33         | 3,44            | 2,93            | 2,97            |
| $\log \beta_2$ | 6,04         | 6,18            | 5,26            | 5,74            |

L'incertitude absolue les affectant est de l'ordre de  $\pm 0,02$  unité logarithmique.

#### CALCUL DES ENTHALPIES DE FORMATION DES COMPLEXES

Les enthalpies standard de formation des complexes considérés ont été calculées une première fois au moyen de l'isochore de Van t'Hoff, d'après les constantes de stabilité déterminées à diverses températures entre  $20^\circ C$  et  $40^\circ C$ <sup>9</sup>.

Les incertitudes résultantes étant de l'ordre des variations attendues d'un coordinaat à l'autre, l'interprétation de ces grandeurs s'est avérée délicate, sinon impossible.

C'est pour cette raison que l'étude calorimétrique directe de ces réactions a été entreprise, bien que la précipitation du premier complexe, mélangé avec de l'oxyde d'argent<sup>10</sup>, la complique. L'utilisation de concentrations suffisamment basses pour que le produit de solubilité ne soit pas atteint, tout en conservant une bonne précision, nous a cependant été possible au moyen de l'ensemble calorimétrique LKB 8700-2.

Les concentrations en coordinaat à l'équilibre ont été calculées en tenant compte de la protonation de cette espèce, au moyen du programme APH<sup>7</sup>. De même, les

TABLEAU 3  
MESURES CALORIMÉTRIQUES: DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME  
Ag-p

| $V$<br>(ml) | $C_A \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $C_B \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $[H^+] \times 10^{10}$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $Q$<br>(cal) | $\overline{\Delta H}$<br>(cal mol <sup>-1</sup> ) | $\overline{\Delta H}_{calc}$<br>(cal mol <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---|---|--|--------------|---|--|
| 96          | 1,979                                       | 0,5208                                      | 0,507  | 0,3076       | 6153  | 6175   |
| 97          | 1,959                                       | 1,0309                                      | 0,700  | 0,5171       | 5171  | 5179   |
| 98          | 1,939                                       | 1,5306                                      | 0,970  | 0,6490       | 4327  | 4309   |
| 99          | 1,919                                       | 2,0202                                      | 1,175  | 0,7304       | 3652  | 3668   |
| 100         | 1,900                                       | 2,5000                                      | 1,462  | 0,7857       | 3143  | 3151   |
| 101         | 1,881                                       | 2,9703                                      | 1,862  | 0,8226       | 2742  | 2729   |
| 95,5        | 19,895                                      | 0,2618                                      | 1,122  | 0,2507       | 10030   | 10032  |
| 96          | 19,792                                      | 0,5208                                      | 1,188  | 0,5012       | 10025   | 10018  |
| 97          | 19,588                                      | 1,0309                                      | 1,288  | 0,9991       | 9991  | 9989   |
| 98          | 19,388                                      | 1,5306                                      | 1,413  | 1,4955       | 9970  | 9956   |
| 99          | 19,192                                      | 2,0202                                      | 1,528  | 1,9840       | 9920  | 9919   |
| 100         | 19,000                                      | 2,5000                                      | 1,660  | 2,4717       | 9887  | 9878   |
| 101         | 18,812                                      | 2,9703                                      | 1,738  | 2,9523       | 9841  | 9834   |

chaleurs mesurées  $Q$  ont été corrigées non seulement des chaleurs de dilution et de formation (ou dissociation) de l'eau, mais aussi de celles fournies par la protonation (ou déprotonation) du coordinat.

Signalons en outre que le milieu basique dans lequel nous avons opéré n'autorisait pas la formation du complexe mixte de type  $(Ag-A-H)^{++}$ , mis en évidence par Schwarzenbach et ses collaborateurs<sup>11</sup>.

Les Tableaux 3, 4, 5 et 6 consignent successivement le volume de la solution, les concentrations globales de coordinat et de métal, la concentration en ion  $H^+$  à l'équilibre, la chaleur corrigée et l'enthalpie moyenne de formation de chaque système pour les coordinats p, 2-mp, N-mp et N-pp respectivement\*.

TABLEAU 4

MESURES CALORIMÉTRIQUES: DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME  
Ag-2-mp

| $V$<br>(ml) | $C_A \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $C_B \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $[H^+] \times 10^{11}$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $Q$<br>(cal) | $\overline{\Delta H}$<br>(cal mol <sup>-1</sup> ) | $\overline{\Delta H}_{calc}$<br>(cal mol <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---|---|--|--------------|---|--|
| 96          | 1,979                                       | 0,5208                                      | 4,519  | 0,3265       | 6531  | 6525   |
| 97          | 1,959                                       | 1,0309                                      | 5,012  | 0,5447       | 5447  | 5623   |
| 98          | 1,939                                       | 1,5306                                      | 6,918  | 0,7170       | 4780  | 4733   |
| 99          | 1,919                                       | 2,0202                                      | 9,550  | 0,8006       | 4003  | 3997   |
| 100         | 1,900                                       | 2,5000                                      | 10,230   | 0,8742       | 3497  | 3468   |
| 101         | 1,881                                       | 2,9703                                      | 11,750   | 0,9099       | 3033  | 3037   |
| 96          | 19,792                                      | 0,5208                                      | 1,084  | 0,4872       | 9745  | 9727   |
| 97          | 19,588                                      | 1,0309                                      | 1,148  | 0,9733       | 9733  | 9703   |
| 98          | 19,388                                      | 1,5306                                      | 1,230  | 1,4547       | 9698  | 9676   |
| 99          | 19,192                                      | 2,0202                                      | 1,349  | 1,9318       | 9659  | 9646   |
| 100         | 19,000                                      | 2,5000                                      | 1,479  | 2,4112       | 9645  | 9612   |
| 101         | 18,812                                      | 2,9703                                      | 1,622  | 2,8797       | 9599  | 9574   |

TABLEAU 5

MESURES CALORIMÉTRIQUES: DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME  
Ag-N-mp

| $V$<br>(ml) | $C_A \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $C_B \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $[H^+] \times 10^{11}$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $Q$<br>(cal) | $\overline{\Delta H}$<br>(cal mol <sup>-1</sup> ) | $\overline{\Delta H}_{calc}$<br>(cal mol <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---|---|--|--------------|---|--|
| 96          | 1,979                                       | 0,5208                                      | 9,333  | 0,2265       | 4531  | 4555   |
| 97          | 1,959                                       | 1,0309                                      | 12,590   | 0,4011       | 4011  | 4010   |
| 98          | 1,939                                       | 1,5306                                      | 16,790   | 0,5320       | 3547  | 3519   |
| 99          | 1,919                                       | 2,0202                                      | 29,510   | 0,6048       | 3024  | 3020   |
| 100         | 1,900                                       | 2,5000                                      | 39,810   | 0,6595       | 2638  | 2649   |
| 96          | 19,792                                      | 0,5208                                      | 1,738  | 0,4402       | 8804  | 8807   |
| 97          | 19,588                                      | 1,0309                                      | 1,862  | 0,8788       | 8788  | 8771   |
| 98          | 19,388                                      | 1,5306                                      | 1,972  | 1,3095       | 8730  | 8730   |
| 99          | 19,192                                      | 2,0202                                      | 2,089  | 1,7362       | 8681  | 8691   |
| 100         | 19,000                                      | 2,5000                                      | 2,239  | 2,1612       | 8645  | 8646   |

\*Abréviations : p = pipérazine; 2-mp = 2-méthylpipérazine; N-mp = N-méthylpipérazine; N-pp = N-phénylpipérazine.

TABLEAU 6

MESURES CALORIMÉTRIQUES : DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME Ag-N-pp

| <i>V</i><br>(ml) | $C_A \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $C_B \times 10^3$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | $[H^+] \times 10^{11}$<br>(mol l <sup>-1</sup> ) | <i>Q</i><br>(cal) | $\overline{\Delta H}$<br>(cal mol <sup>-1</sup> ) | $\overline{\Delta H}_{calc}$<br>(cal mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---|---|--|-------------------|---|--|
| 96               | 1,979                                       | 0,5208                                      | 3,548  | 0,2400            | 4801  | 4813   |
| 97               | 1,959                                       | 1,0309                                      | 4,677  | 0,3880            | 3880  | 3871   |
| 98               | 1,939                                       | 1,5306                                      | 6,457  | 0,4715            | 3142  | 3147   |
| 99               | 1,919                                       | 2,0202                                      | 11,220   | 0,5048            | 2524  | 2514   |
| 100              | 1,900                                       | 2,5000                                      | 16,220   | 0,5180            | 2072  | 2077   |
| 96               | 19,792                                      | 0,5208                                      | 0,302  | 0,5027            | 10054   | 10054  |
| 97               | 19,588                                      | 1,0309                                      | 0,318  | 1,0015            | 10015   | 10019  |
| 98               | 19,388                                      | 1,5306                                      | 0,337  | 1,4970            | 9980  | 9980   |
| 99               | 19,192                                      | 2,0202                                      | 0,363  | 1,9866            | 9933  | 9936   |
| 100              | 19,000                                      | 2,5000                                      | 0,386  | 2,4742            | 9987  | 9886   |

Le Tableau 7 rassemble les enthalpies standard calculées par le programme CALOR 1<sup>7</sup> (affectées de leurs écarts type), les enthalpies libres standard et les entropies standard correspondantes.

TABLEAU 7

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION

(μ = 0,1 M; 25°C)

|  | <i>Système Ag-p</i> | <i>Système Ag-2-mp</i> | <i>Système Ag-N-mp</i> | <i>Système Ag-N-pp</i> |
|--|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| -Δ <i>G</i> <sub>1</sub> <sup>0</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )                    | 4,55                | 4,70                   | 4,00                   | 3,99                   |
| -Δ <i>G</i> <sub>1,2</sub> <sup>0</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )                  | 3,70                | 3,74                   | 3,18                   | 3,85                   |
| -Δ <i>G</i> <sub>2</sub> <sup>0</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )                    | 8,25                | 8,44                   | 7,18                   | 7,84                   |
| -Δ <i>H</i> <sub>1</sub> <sup>0</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )                    | 6,410 ± 0,011       | 6,285 ± 0,040          | 5,575 ± 0,016          | 5,349 ± 0,013          |
| -Δ <i>H</i> <sub>1,2</sub> <sup>0</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )                  | 4,038               | 3,810                  | 3,970                  | 5,181                  |
| -Δ <i>H</i> <sub>2</sub> <sup>0</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )                    | 10,448 ± 0,021      | 10,095 ± 0,075         | 9,545 ± 0,032          | 10,530 ± 0,018         |
| -Δ <i>S</i> <sub>1</sub> <sup>0</sup> (cal deg <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )   | 6,2                 | 5,3                    | 5,3                    | 4,6                    |
| -Δ <i>S</i> <sub>1,2</sub> <sup>0</sup> (cal deg <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) | 1,2                 | 0,2                    | 2,6                    | 4,4                    |
| -Δ <i>S</i> <sub>2</sub> <sup>0</sup> (cal deg <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )   | 7,4                 | 5,5                    | 7,9                    | 9,0                    |

Notons que ces résultats ont été utilisés pour recalculer les enthalpies moyennes de formation de chaque système, figurant dans la dernière colonne des Tableaux 3, 4, 5 et 6 : elles permettent, par comparaison avec les valeurs expérimentales, d'apprécier la précision de l'ensemble de nos mesures.

## DISCUSSION

Une comparaison avec les résultats relatifs à la protonation des coordinats étudiés<sup>6</sup> peut d'abord être envisagée sous l'angle de la règle du parallélisme basicité-stabilité.

On relève l'exception propre au classement de la 2-méthylpipérazine par rapport à la pipérazine, mais comme cela a déjà été observé antérieurement<sup>1</sup>, les enthalpies

de complexation évoluent pourtant dans l'ordre effectif des basicités : ceci provient vraisemblablement du fait que, dans la protonation, l'effet inductif du groupement méthyl en position 2 est compensé par son effet stérique sur le proton solvaté, ce qui n'est pas le cas pour l'ion  $\text{Ag}^+$ , beaucoup moins encombrant.

Cette explication tendrait d'ailleurs à confirmer le rôle prépondérant généralement attribué au solvant dans les équilibres de protonation, mais qui s'estompe lorsque le cation est moins solvaté<sup>10</sup>.

Tout empêchement stérique vis à vis de l'ion  $\text{Ag}^+$  n'est cependant pas pour autant négligeable. En effet, si les variations d'enthalpies  $\Delta H_n^0$  étaient seulement attribuables à des effets électriques, au lieu de celui ici obtenu, on observerait plutôt (en valeur algébrique) l'ordre  $N\text{-mp} < 2\text{-mp} < p < N\text{-pp}$ . Il est donc intéressant de remarquer qu'en ce qui concerne la formation du premier complexe, les enthalpies  $\Delta H_1^0$  augmentent (algébriquement) lorsque l'effet stérique croît.

Quant au deuxième complexe, on remarque que le comportement des systèmes  $\text{Ag-p}$ ,  $\text{Ag-2mp}$ ,  $\text{Ag-Nmp}$  se différencie nettement de celui du système  $\text{Ag-Npp}$  : l'enthalpie  $\Delta H_{1,2}^0$  de ce dernier est en effet la plus basse et pratiquement équivalente à  $\Delta H_1^0$ ; il en est d'ailleurs de même de l'entropie  $\Delta S_{1,2}^0$  comparativement à  $\Delta S_1^0$ .

Une telle observation pourrait susciter l'interprétation suivante : la possibilité, pour le premier complexe des systèmes  $\text{Ag-p}$ ,  $\text{Ag-2mp}$  et  $\text{Ag-Nmp}$  de prendre la forme « bateau »<sup>10</sup>, implique un changement de structure lors de la formation du deuxième, d'où une entropie de réaction  $\Delta S_{1,2}^0$  relativement élevée par rapport à  $\Delta S_1^0$ ; de même, l'enthalpie  $\Delta H_{1,2}^0$  est alors supérieure (en valeur algébrique) à l'enthalpie  $\Delta H_1^0$  que la forme « bateau » aurait tendance à abaisser.

Par contre, pour le système  $\text{Ag-Npp}$  qui n'autorise pas la forme « bateau », il n'y a pas de changement de structure entre le premier et le deuxième complexe : les enthalpies et entropies mises en jeu lors de chaque étape de complexation sont donc sensiblement équivalentes. Notons d'ailleurs que, comme il arrive fréquemment<sup>3,6,12</sup>, les évolutions particulières des termes enthalpique et entropique se compensent dans l'expression de l'enthalpie libre  $\Delta G_2^0$  de ce système.

Une fois de plus, l'on se rend donc clairement compte de la nécessité d'envisager séparément les influences des structures concernées sur  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  respectivement.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Berthon, O. Enea et Y. Bokra, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 441.
- 2 O. Enea, G. Berthon et Y. Bokra, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 449.
- 3 O. Enea et G. Berthon, *C. R. Acad. Sci.*, C 274 (1972) 1968.
- 4 G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 57.
- 5 O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 47.
- 6 O. Enea, K. Hounbossa et G. Berthon, *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 1585.
- 7 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 479.
- 8 G. Berthon et C. Luca, *Chim. Anal. (Paris)*, 53 (1971) 40.
- 9 K. Hounbossa, *Thèse de 3e cycle*, Poitiers, 1971.
- 10 O. Enea, *Thèse d'État*, Poitiers, 1972; C.N.R.S. AG 7470.
- 11 G. Schwarzenbach, B. Maissen et H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 2333.
- 12 G. Berthon, O. Enea et K. Hounbossa, *C. R. Acad. Sci.*, C 273 (1972) 1140.