



PERGAMON

Reprinted from Publications du Centre Belge d'Etude de la
Corrosion 3 (1953) 89

ELECTROCHIMICA

Acta

www.elsevier.nl/locate/electacta

Le Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (C.I.T.C.E.)^{☆,☆☆}

M. Pourbaix, P. Van Rysselberghe

Résumé

On décrit l'objet, l'activité et l'organisation du 'Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques' fondé en mars 1949 à Bruxelles.

Abstract

A description of the aims, activities and organisation of the International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, founded in March 1949 in Brussels. © 1953 Cebelcor. Published by Elsevier Science Ltd.

A. Introduction

Tant que les bases fondamentales d'une science ou d'une technique ne sont pas entièrement connues, il manque à cette science ou à cette technique un élément essentiel de progrès. Des progrès sont certes possibles, mais ils sont boiteux et liés à l'intuition et au génie de quelques expérimentateurs dont l'œuvre de pionniers n'en est, du reste, que plus admirable.

Toute science expérimentale a eu comme premier stade cette période de découverte fragmentaire, remplie d'émerveillements et de déceptions devant les faits, ainsi que de controverses concernant l'interprétation de ces faits. La physique, l'électricité et la chimie, par exemple, ont connu toutes trois cette période romantique. Le développement de ces sciences fut laborieux et cahoté jusqu'au moment où l'énergétique et les mathématiques eurent permis d'en établir les fondements essentiels. Dès lors, les faits s'inscrivirent dans un ordre calme, la recherche perdit en poésie mais gagna en logique, et des

progrès très considérables furent accomplis en un temps relativement court: on put comprendre et on put prévoir.

Les phénomènes de corrosion des métaux sont le plus souvent extrêmement complexes; ils procèdent de disciplines très diverses, parmi lesquelles il convient de citer particulièrement la physique des métaux, la science des interfaces et la physicochimie des trois états de la matière. Il ne peut donc pas être question d'une théorie de la corrosion, mais de plusieurs; les théories de la corrosion ne peuvent reposer que sur les bases fondamentales de phénomènes très divers, au sujet desquels de nombreuses recherches sont réalisées activement dans de nombreux pays. Dans la plupart des cas, ces recherches sont encore dans le stade passionnant, mais ingrat, de la découverte intuitive, mais le moment semble proche où l'œuvre commune de nombreux chercheurs fera surgir la lumière qui permet de progresser fermement. En physique, en électricité et en chimie, c'est l'énergétique qui a apporté l'essentiel de cette lumière; il est probable que l'énergétique peut apporter la même lumière à l'électrochimie et, par conséquent, aux phénomènes de nature électrochimique; parmi ces phénomènes, il convient de citer particulièrement la corrosion, les phénomènes électrolytiques (électrodéposition et affinage des métaux, polissage électrolytique, autres réductions et oxydations

[☆] During the time of this writing M. Pourbaix was 'Agrége' at the University of Brussels and P. Van Rysselberghe was Professor at the University of Oregon.

^{☆☆} Reprinted from Publications du Centre Belge d'Etude de la Corrosion 3 (1953) 89 with permission from Antoine Pourbaix and brothers (sons of Marcel Pourbaix).

électrolytiques), des catalyses en solution, le fonctionnement des piles et des accumulateurs, un grand nombre d'oxydations et de réductions intervenant en chimie générale et en chimie analytique. La thermodynamique électrochimique permet de donner à l'ensemble de ces phénomènes un cadre rigoureux et harmonieux, synthétique et cartésien, dont l'intérêt scientifique et technique est de tout premier plan, et cela non seulement pour des études et recherches dans les domaines cités ci-dessus, mais aussi pour l'enseignement de l'électrochimie, auquel elle peut apporter un ordre bienfaisant.

Dans un récent appel en faveur des recherches fondamentales en électrochimie, R.M. Burns [1] a exprimé que 'les phénomènes qui s'accomplissent dans les tissus vivants procèdent intimement de l'électrochimie; des contributions à nos connaissances des phénomènes d'électrode, de la surtension, de la passivité, de la cinétique des oxydations et des réductions, des phénomènes de conductivité dans des structures aussi diversifiées que les fibres nerveuses, les membranes semi-perméables et les semi-conducteurs solides, auraient des conséquences imprévisibles dans de larges domaines de la science, de la technologie et des affaires humaines'. La réalisation d'études complémentaires en électrochimie ne pourrait trouver meilleure justification.

Les premières applications de l'énergétique électrochimique, que l'on peut appeler 'thermodynamique électrochimique', remontent aux travaux de Haber, qui a signalé en 1898 l'importance du concept de 'potentiel d'électrode'; mais, malgré le succès des travaux de Nernst à ce sujet, il fallut attendre bien longtemps pour que la valeur de ce concept soit appréciée pleinement. Vers 1935, ce concept reprit vigueur simultanément dans différents pays, et son utilité en corrosion fut mise en évidence par U.R. Evans et son Ecole à Cambridge et par Wagner et Traud à Darmstadt. La Faraday Society y consacra en 1947 une de ses importantes 'discussions générales'. Les possibilités qu'offre la thermodynamique comme moyen d'étude en électrochimie et dans les domaines connexes sont aujourd'hui reconnues et on assiste actuellement, dans cette voie, à une floraison de travaux qui permettent d'obtenir, souvent très rapidement, des résultats présentant un intérêt considérable.

B. Constitution du Comité

En 1948, l'un de nous (P.V.R.), qui étudiait à Eugène (Oregon), avec la collaboration de P. Delahay, l'emploi de la polarographie en corrosion, fit en Europe, sous les auspices de l' 'Office of Naval Research', un voyage d'étude au cours duquel nous eûmes l'occasion de discuter d'un ensemble de problèmes d'intérêt commun, en électrochimie et en corrosion.

En collaboration étroite avec F.E.C. Scheffer et W.G. Burgers (Delft) et avec l'appui de G. Chaudron (Paris),

l'un de nous (M.P.) avait entrepris en 1937, à l'Université de Bruxelles, une étude thermodynamique du comportement électrochimique des métaux et des métalloïdes, basée sur l'emploi de diagrammes d'équilibre électrochimique (tracés en fonction du potentiel et du pH) et de courbes de polarisation. La cinétique des réactions d'électrodéposition et de dissolution des métaux était étudiée à l'Ecole Polytechnique de Milan par R. Piontelli et à l'Université Charles de Prague par J. Heyrovsky. A l'Université de Cambridge, U.R. Evans, que l'on peut considérer comme le pionnier de l'étude scientifique de la corrosion des métaux en présence de solutions aqueuses, avait notamment, avec la collaboration de T.P. Hoar, mis en évidence la nature électrochimique de cette corrosion et l'importance qu'y exerce la notion de potentiel. A l'Ecole Supérieure de Chimie et de Physique Industrielles de Paris, G. Charlot avait rénové l'enseignement de la chimie analytique, notamment par l'emploi de diagrammes potentiel-pH. G. Valensi à l'Université de Poitiers et J. O'M. Bockris à l'Imperial College de Londres, se préoccupaient activement des possibilités d'emploi de la thermodynamique électrochimique.

Il y avait là, autour de bases communes, une tâche importante dont l'ampleur et les difficultés dépassaient de loin les possibilités de chercheurs isolés et pour la réalisation de laquelle des contacts directs entre les différents intéressés pouvaient être particulièrement féconds. La plupart des chimistes et électrochimistes cités ci-dessus se réunirent avec quelques chercheurs belges les 28, 29 et 30 mars 1949 à l'Université de Bruxelles, afin de discuter de la thermodynamique électrochimique et de ses applications. A l'issue de cette réunion fut constitué un 'Comité de Thermodynamique et de Cinétique électrochimiques' dont les fondateurs furent:

- Belgique: C. Boute, J. Gillis, A. Juliard, M. Pourbaix (secrétaire).
- Etats-Unis: P. Delahay, P. Van Rysselberghe (président).
- Grande-Bretagne: J. O'M. Bockris, T.P. Hoar.
- France: G. Charlot, G. Valensi.
- Italie: R. Piontelli.
- Pays-Bas: W.G. Burgers.
- Tchécoslovaquie: J. Heyrovsky.

Ce Comité aurait pour objet de promouvoir la collaboration internationale dans les domaines de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques et de leurs applications. Ses membres effectueraient activement des recherches dans ces domaines, et ils consentiraient à orienter certaines de ces recherches dans des directions décidées, et occasionnellement révisées lors des réunions du Comité. Les travaux du Comité seraient basés sur la cordialité et sur la franchise les plus complètes, et ils seraient, dans la mesure possible,

exempts de formalisme et placés sous le signe de l'amitié.

A l'issue de la réunion de Bruxelles, il fut convenu que le programme de début du Comité serait le suivant:

1. Préparation d'un 'Atlas d'Equilibres électrochimiques'.
2. Détermination systématique des courbes de polarisation des réactions électrochimiques.
3. Applications diverses:
 - a) Corrosion;
 - b) Catalyse en solution;
 - c) Electrolyse et accumulateurs;
 - d) Chimie générale et chimie analytique.

C. Activité et développement du Comité

1. Activités

Réunions

Le Comité a tenu une 2^{me} réunion les 18–22 septembre 1950 en Italie (Milan et environs), une 3^{me} réunion les 6–11 août 1951 en Suisse (Berne), une 4^{me} réunion les 10–13 septembre 1952 en Grande-Bretagne (Londres et Cambridge) et une 5^{me} réunion les 25–28 juillet 1953 en Suède (Stockholm). La section belge du Comité a tenu deux réunions d'étude, respectivement le 9 novembre 1949 et le 3 décembre 1951. Au cours de la première de ces réunions, cette section a été érigée en 'Centre national de Recherches'.

Programme de travail

Le programme de travail, demeuré très semblable au programme initial, a été légèrement élargi; il est actuellement le suivant:

- a. *Comportement électrochimique des métaux et des métalloïdes en présence de solutions aqueuses:*
 - Diagrammes potentiel-pH 'Atlas d'Equilibres électrochimiques' et 'Diagrammes pratiques'
 - Courbes de polarisation des réactions électrochimiques — réversibilité et irréversibilité électrochimiques.
- b. *Applications à l'étude de la corrosion et de la protection contre la corrosion:*
 - Circonstances de corrosion, de passivité et de passivation
 - Action des inhibiteurs inorganiques
 - Action des inhibiteurs organiques
 - Action des pigments dans les peintures.
- c. *Applications à l'étude et à l'enseignement de la chimie générale et de la chimie analytique.*
- d. *Applications à l'étude des phénomènes électrolytiques:*
 - Piles et accumulateurs
 - Electrodeposition de métaux
 - Polissage électrolytique.
- e. *Nomenclature et définitions électrochimiques.*

D'une manière générale, le Comité se préoccupera aussi de l'ensemble des problèmes fondamentaux de l'électrochimie.

Commissions d'étude

Afin de faciliter la réalisation de ce programme de travail, le Comité a constitué trois commissions d'étude, dont les objets et les membres sont indiqués ci-dessous (les noms des rapporteurs sont indiqués en caractères italiques):

- a. *Commission 'Diagrammes potentiel-pH':*
G. Charlot, P. Delahay, M. Pourbaix, G. Valensi, P. Van Rysselberghe. Cette Commission a pour objet actuel l'établissement d'un 'Atlas d'Equilibres électrochimiques' et de 'Diagrammes pratiques', pour la température de 25°C.
- b. *Commission 'Nomenclature et Définitions électrochimiques':*
J. O'M. Bockris, R. Defay, E. Lange, R. Piontelli, G. Valensi, P. Van Rysselberghe. Cette Commission a pour objet l'étude de toutes questions relatives à la nomenclature et aux définitions électrochimiques.
- c. *Commission 'Méthodes expérimentales en électrochimie':*
P. Delahay, H. Fischer, U. Franck, R. Gauguin, K. Huber, J. Massart, R. Piontelli, A. Rius. Cette Commission a notamment pour objet actuel l'établissement d'un lexique de termes et de grandeurs utilisés en électrochimie expérimentale, et diverses questions relatives à la réalisation, au classement et à la critique de méthodes expérimentales.

Groupes d'Etudes

Afin de faciliter davantage la collaboration entre ceux de ses membres qui sont particulièrement intéressés à la réalisation de recherches dans certains domaines rentrant dans le cadre de son programme de travail, le Comité a convenu récemment de constituer deux Groupes d'Etudes relatifs aux sujets suivants:

- G.1 Corrosion et Protection contre la Corrosion.
- G.2 Piles et Accumulateurs.

Ces *Groupes d'Etudes* diffèrent des *Commissions* citées ci-dessus en ce qu'ils n'ont pas de programme précis: chacun des membres d'un groupe est invité à apporter aux autres membres son entière collaboration pour toute question scientifique de sa compétence dans le domaine d'activité du groupe.

Publications

Le Comité a publié les comptes rendus de sa 2^{me} réunion (Milan, 1950) (Edition Tamburini, Milan) et de sa 3^{me} réunion (Berne, 1951) (Edition Manfredi, Milan). Le Comité envisage de publier les comptes rendus de ses autres réunions. Il a constitué récemment un Comité de Rédaction composé de MM. J. O'M. Bockris, E. Lange et G. Valensi.

2. Développement et organisation

Le Comité, très restreint au début, s'est rapidement développé: il compte actuellement 124 membres actifs appartenant à 19 pays. Au cours de sa 2^{me} réunion (Milan), il a pris la dénomination de 'Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques' (C.I.T.C.E.).

Cette extension a nécessité la mise au point d'une organisation qui, précisée dans des statuts qui ont été adoptés lors de la 3^{me} réunion (Berne), repose actuellement sur les principes suivants:

Le Comité comporte trois catégories de membres: des membres *actifs* (personnes contribuant activement au programme du Comité), des membres *associés* (personnes ne contribuant pas nécessairement à ce programme), et des membres *sociétaires* (Universités et Hautes Ecoles, Etablissements de recherches, organismes industriels et autres). Les membres paient des cotisations, qui sont toutefois facultatives pour les membres actifs n'appartenant pas à des organismes industriels ou commerciaux.

Le Comité est dirigé par un Conseil. Chacun des pays représentés au Comité est représenté au Conseil par un secrétaire national, lequel est à la disposition des membres pour tout ce qui concerne les activités du Comité dans son pays; les secrétaires nationaux ont notamment la mission d'assurer la coordination des activités du Comité avec l'activité des sociétés scientifiques de leur pays. La gestion journalière du Comité est du ressort d'un Bureau. Un secrétaire général assure le bon fonctionnement de l'ensemble du Comité.

Le Bureau et le Conseil du Comité sont actuellement constitués comme suit:

Bureau:

Président:

P. Van Rysselberghe (Eugene, Oregon, USA).

Vice-présidents:

T. P. Hoar (Cambridge, Grande-Bretagne)

R. Piontelli (Milan, Italie).

Secrétaire général:

M. Pourbaix (Bruxelles, Belgique).

Membre:

E. Lange (Erlangen, Allemagne).

Conseil:

Allemagne: E. Lange (Erlangen)

Argentine: O. Elizaga (Santa Fé)

Australie: A. Walkley (Melbourne)

Belgique: M. Pourbaix (Bruxelles) secrét. général

Canada: F.E.W. Wetmore (Toronto)

Espagne: A. Rius (Madrid)

Etats-Unis:

Est: H.H. Uhlig (Cambridge, Mass.)

Ouest: P. Van Rysselberghe (Eugene, Oregon) président

Finlande: R. Näsänen (Helsinki)

France: G. Valensi (Poitiers)

Grande-Bretagne: T. P. Hoar (Cambridge), vice-président

Inde: J. C. Ghosh (Calcutta)

Italie: R. Piontelli (Milan), vice-président

Japon: S. Tajima (Tokyo)

Norvège: A.B. Winterbottom (Trondjem)

Pays-Bas: E.L. Mackor (Amsterdam)

Suède: A.U. Trägårdh (Stockholm)

Suisse: K. Huber (Berne)

Tchécoslovaquie: J. Heyrovsky (Prague)

Yougoslavie: M. Karsulin (Zagreb).

Le siège du Comité est établi au Secrétariat général, Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Physicochimie appliquée, 50, avenue F.D. Roosevelt, Bruxelles.

Par l'entremise de quelques-uns de ses membres, le Comité entretient des relations très cordiales avec l'Union Internationale de Chimie, ainsi qu'avec plusieurs organismes nationaux s'occupant d'électrochimie (la Bunsengesellschaft en Allemagne, l'Electrochemical Society aux Etats-Unis, la Société de Chimie Physique en France, la Faraday Society en Grande-Bretagne).

Remerciements

En terminant cet exposé, ce nous est un agréable devoir d'exprimer notre reconnaissance à MM. F.E.C. Scheffer et U.R. Evans dont l'appui bienveillant a puissamment contribué à la constitution de notre Comité. Nous remercions également la Belgian American Educational Foundation et l'Office of Naval Research grâce auxquels nous avons pu rendre plus intime notre collaboration.

Références

- [1] R.M. Burns, The importance of the unpredictable, J. Electrochem. Soc. 95 (1949) 25.