

Mécanique des milieux continus/*Continuum Mechanics*
(Physique des surfaces et des interfaces/*Surface and Interface Physics*)

Étude des conditions aux limites en théorie du second gradient : cas de la capillarité

Pierre SEPPECHER

Résumé — On donne les conditions aux limites dans le cadre d'une théorie de second gradient où les contraintes de second ordre sont représentées par un unique tenseur d'ordre 3 symétrique en ses deux premiers indices. Dans le cas de la capillarité ces conditions sont liées aux interactions entre la paroi et le fluide. Elles permettent d'interpréter en termes de forces l'équilibre d'une ligne triple. L'une de ces conditions, d'un type nouveau, est la traduction en mécanique des milieux continus de la donnée — classique dans l'étude des problèmes diphasiques — d'un angle de contact à la ligne triple.

The limit conditions for a fluid described by the second gradient theory: the case of capillarity

Abstract — The limit conditions in the second gradient theory using a second order stress tensor symmetric in its two first indices are given. Two conditions give the density of forces exerted on walls and the density of forces exerted on edges. Another condition is of a new type. It is the continuum condition equivalent to the classical limit condition used in diphasic problems: a fixed angle at the contact line.

Abridged English Version — We apply the virtual power principle to a fluid whose volumic internal energy depends on the gradient of mass density. It has been shown ([3], [5]) that the second gradient theory removes any incompatibility between such a form of internal energy and the second principle of thermodynamics. This theory gives non-classical limit conditions [6]. These conditions are unimportant when studying the structure of the interfacial layer away from the walls. However they have to be known in order to study the structure of the contact line.

We write first the virtual power principle. The virtual power of acceleration $\tilde{\mathcal{P}}^{\text{acc}}$ is represented by (1). The virtual powers of internal and external strengths are linear forms on the space of virtual velocities $\tilde{\mathbf{V}}$. In the second gradient theory we choose for them expression (2) and (3) (the classic theory or first gradient theory is the restrictive case: $c = c^{\text{ext}} = 0$) where a , b and c are tensors of order one, two and three. The contraction products are described in note (1). The uniqueness of expression (2) is obtained by assuming that the three-order tensor c is symmetric in its two first indices [7]: it is a different choice of a representation for the second order strengths from P. Germain [6]. Moreover $\tilde{\mathcal{P}}^{\text{int}}$ must be an objective quantity. So a is null and b is symmetric.

The contact strengths are usually taken into account in the virtual power of external strengths by surface integrals on the boundary $\partial\mathcal{D}$. Such integrals as well as line integrals on the edges $\partial\partial\mathcal{D}$ may be written as volume integrals of type (3). So we keep the simple expression (3) where the physical meaning of a^{ext} , b^{ext} and c^{ext} is not yet given.

Integrating by parts the terms with $\nabla\tilde{\mathbf{V}}$ and $\nabla\nabla\tilde{\mathbf{V}}$ in the application of the virtual power principle we obtain equation (4) which gives the local equations (5)-(8). Equation (5) is the classical balance law for momentum and the stress tensor π is symmetric. Equation (6) is a generalization of the classical limit condition: it gives the surface density of forces. Equation (8) is new: there is a line density of forces on edges. Equation (7) is of

Note présentée par Paul GERMAIN.

a new type and \mathcal{G}^{ext} cannot be interpreted in terms of forces. The case of capillarity will give an interpretation for it. For a fluid in a fixed rigid container condition $V=0$ on $\partial\mathcal{D}$ replaces conditions (6) and (8).

In the case of capillarity (a fluid with free energy: $\psi = \mathcal{E}(\rho, T) + (\lambda/2)(\nabla\rho)^2$ in non dissipative processes we have [5], [7] for π and c the expressions (9). Equations (5-8) become (10-13). Then we study the equilibrium in a rigid container and assume that the interactions between the fluid and the walls may be modelled by a surface density of free energy \mathcal{E}^s . The mass density at equilibrium minimizes E (14) and is solution of the system (15, 16). The comparison between system (10, 12) and system (15, 16) gives a first interpretation for \mathcal{G}^{ext} : $\mathcal{G}^{\text{ext}} = \rho \partial\mathcal{E}^s / \partial\rho n$.

The second gradient theory adds in the balance equation of energy an extra energy flux. Now the normal component of this flux on the walls (17) can be given. The mechanical nature of this flux clearly appears [4].

We have carried out a numerical study of the equilibrium in a rigid bidimensionnal container using for \mathcal{E} and \mathcal{E}^s simple forms: (\mathcal{E} and \mathcal{E}^s are polynomial functions of degree four and one). The effect of parameter $\partial\mathcal{E}^s / \partial\rho$ on the equilibrium is clear: the contact angle depends on it. The values obtained for this angle agree quite well with those obtained by calculating the interfacial energies (with a monodimensional model valid far from the contact line) and by applying Young's law [1]. The figures show a drop on a solid surface (*Fig. 1*), a meniscus in a solid container (*Fig. 2*) and the structure of a contact line (*Fig. 3*). (The lines drawn are the isodensity curves).

I. INTRODUCTION. — L'utilisation de la méthode des puissances virtuelles dans le cadre de la théorie du second gradient s'est avérée indispensable à l'étude des fluides doués de capillarité interne, c'est-à-dire des fluides dont l'énergie interne dépend du gradient de masse volumique. En effet l'apparente incompatibilité entre une telle forme d'énergie interne et le second principe de la thermodynamique disparaît avec l'utilisation d'une théorie de second gradient ([3], [5]).

Cette théorie développée par P. Germain [6] présente des conditions aux limites assez complexes. Ces conditions aux limites n'interviennent pas lorsqu'on s'intéresse au fluide loin des parois, en particulier lorsqu'on étudie la structure de l'interface séparant les phases liquides et gazeuses du fluide [7]. Mais leur connaissance est nécessaire si l'on cherche à connaître le comportement de ce fluide au voisinage des parois, la structure de la ligne triple paroi-gaz-liquide par exemple. Nous donnons dans une première partie une formulation relativement simple de ces conditions aux limites en utilisant une représentation des contraintes intrinsèques d'ordre 2 différente de celle utilisée par P. Germain [6]. Dans la deuxième partie nous montrons que ces conditions conviennent parfaitement à la modélisation d'un fluide doué de capillarité interne dont les interactions avec une paroi rigide sont représentées par une densité superficielle d'énergie. L'une de ces conditions décrit les propriétés de mouillabilité de la paroi, les autres décrivent les efforts exercés par la paroi sur le fluide. Ces conditions permettent d'autre part une interprétation simple, à la paroi, du flux supplémentaire d'énergie que la théorie du second gradient introduit naturellement dans le bilan d'énergie [5]. Les figures ont été obtenues par une étude numérique directe d'un problème de minimisation, elles permettent une visualisation des zones capillaires : interfaces et ligne triple.

II. LE PRINCIPE DES PUISSANCES VIRTUELLES EN THÉORIE DU SECOND GRADIENT. — Celui-ci s'écrit : $\tilde{\mathcal{P}}^{\text{acc}} = \tilde{\mathcal{P}}^{\text{int}} + \tilde{\mathcal{P}}^{\text{ext}}$, pour tout champ de vitesses virtuelles $\tilde{\mathbf{V}}$. La puissance virtuelle d'accélération $\tilde{\mathcal{P}}^{\text{acc}}$ est :

$$(1) \quad \tilde{\mathcal{P}}^{\text{acc}} = \int_{\mathcal{D}} \rho \Gamma \cdot \tilde{\mathbf{V}} \, dv \quad \text{avec} \quad \Gamma = \frac{d\mathbf{V}}{dt}.$$

Les puissances des efforts intérieurs et extérieurs, $\tilde{\mathcal{P}}^{\text{int}}$ et $\tilde{\mathcal{P}}^{\text{ext}}$, sont des formes linéaires sur l'espace des champs de vitesses virtuelles. Dans le cadre d'une théorie de second gradient on se limite à des vitesses deux fois continuellement différentiables :

$$(2) \quad \tilde{\mathcal{P}}^{\text{int}} = - \int_{\mathcal{D}} (a \cdot \tilde{\mathbf{V}} + b : \nabla \tilde{\mathbf{V}} + c : \nabla \nabla \tilde{\mathbf{V}}) \, dv$$

$$(3) \quad \tilde{\mathcal{P}}^{\text{ext}} = \int_{\mathcal{D}} (a^{\text{ext}} \cdot \tilde{\mathbf{V}} + b^{\text{ext}} : \nabla \tilde{\mathbf{V}} + c^{\text{ext}} : \nabla \nabla \tilde{\mathbf{V}}) \, dv$$

a , b , c sont les tenseurs des contraintes intrinsèques d'ordre 0, 1 et 2; on désigne par \cdot , $:$, $:$ les produits de concentration ⁽¹⁾ et par ∇ l'opérateur de dérivation.

L'écriture (2) peut être rendue unique en imposant à c d'être symétrique en ses deux premiers indices (choix d'une représentation des contraintes d'ordre 2) [7]. Le principe d'objectivité impose à a d'être nul et à b d'être symétrique.

Dans l'expression (3) nous ne séparons pas les efforts extérieurs en une partie due au fluide extérieur à \mathcal{D} et une partie due aux efforts à longue portée provenant de l'extérieur du système étudié (tels que les efforts de pesanteur). Nous ne faisons pas non plus intervenir d'intégrales de surface ou de ligne pour représenter des efforts de contact. Ceux-ci peuvent très bien être représentés par l'expression (3). L'interprétation physique des termes de (3) intervient *a posteriori*.

En intégrant par parties les termes en $\nabla \tilde{\mathbf{V}}$ et $\nabla \nabla \tilde{\mathbf{V}}$ le principe des puissances virtuelles s'écrit :

$$(4) \quad \int_{\mathcal{D}} \{ \rho \Gamma - \nabla \cdot \pi - f^{\text{ext}} \} \cdot \tilde{\mathbf{V}} \, dv + \int_{\partial \mathcal{D}} \{ n \cdot \pi - \nabla^s \cdot (c \cdot n)_{||} - F^{\text{ext}} \} \cdot \tilde{\mathbf{V}} \, ds \\ + \int_{\partial \mathcal{D}} \{ n \cdot c \cdot n - \mathcal{G}^{\text{ext}} \} \cdot (n \cdot \nabla \tilde{\mathbf{V}}) \, ds + \int_{\partial \partial \mathcal{D}} \{ v \cdot c \cdot n - \mathcal{F}^{\text{ext}} \} \cdot \tilde{\mathbf{V}} \, dl = 0$$

où l'on a noté

$$\begin{aligned} \pi &= b - \text{div } c \text{ } ^{(1)}; \\ f^{\text{ext}} &= a^{\text{ext}} - \text{div } (b^{\text{ext}} - \text{div } c^{\text{ext}}); \\ F^{\text{ext}} &= n \cdot (b^{\text{ext}} - \text{div } c^{\text{ext}}) - \nabla^s \cdot (c^{\text{ext}} \cdot n)_{||}; \\ \mathcal{G}^{\text{ext}} &= n \cdot c^{\text{ext}} \cdot n; \quad \mathcal{F}^{\text{ext}} = v \cdot c^{\text{ext}} \cdot n. \end{aligned}$$

n est la normale extérieure à $\partial \mathcal{D}$, v la normale à $\partial \partial \mathcal{D}$ tangente à $\partial \mathcal{D}$, \mathbb{P} l'opérateur de projection sur $\partial \mathcal{D}$ ($\mathbb{P} \mathbf{1} - n \otimes n$), $\nabla^s = \mathbb{P} \cdot \nabla$; $X_{||}$ désigne la quantité $\mathbb{P} \cdot X$.

De (4) on déduit les équations locales :

$$(5) \quad \rho \Gamma = \nabla \cdot \pi + f^{\text{ext}} \quad \text{sur } \mathcal{D}$$

$$(6) \quad n \cdot \pi - \nabla^s \cdot (c \cdot n)_{||} = F^{\text{ext}} \quad \text{sur } \partial \mathcal{D}$$

$$(7) \quad n \cdot c \cdot n = \mathcal{G}^{\text{ext}} \quad \text{sur } \partial \mathcal{D}$$

$$(8) \quad \llbracket v \cdot c \cdot n \rrbracket \mathcal{F}^{\text{ext}} \quad \text{sur les arrêtes de } \partial \mathcal{D}$$

($\llbracket \cdot \rrbracket$ désignant le saut à travers une arrête de $\partial \mathcal{D}$).

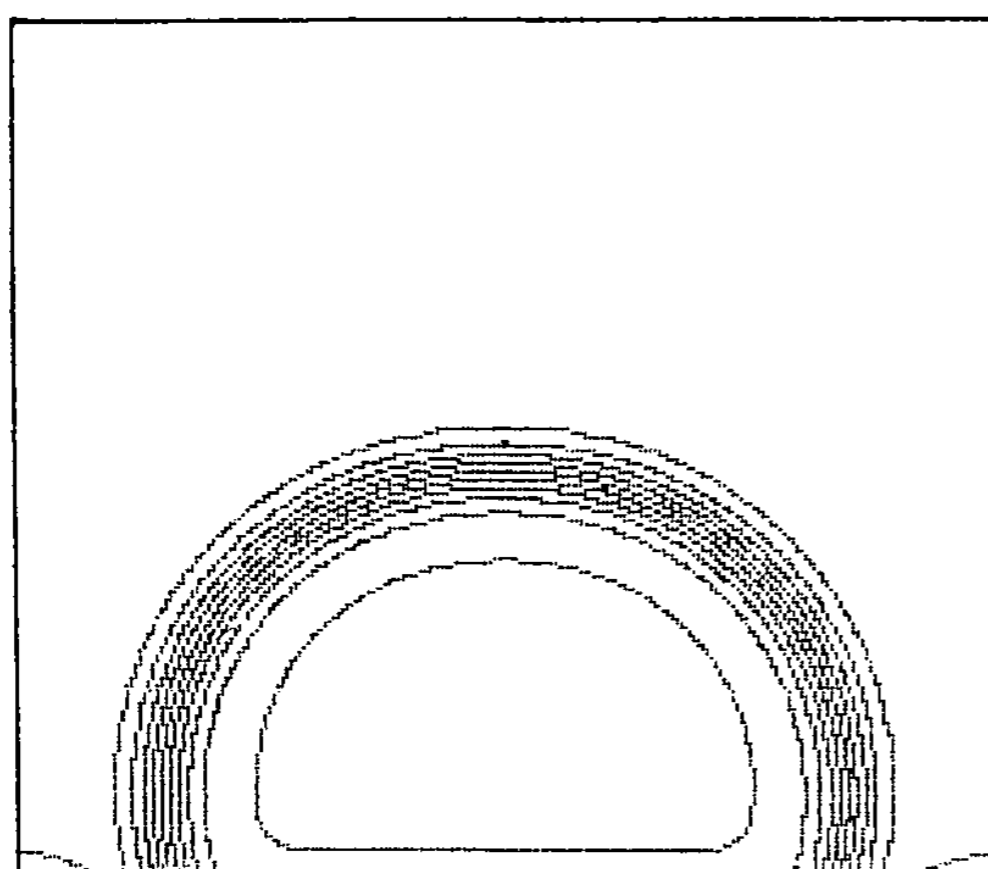


Fig. 1

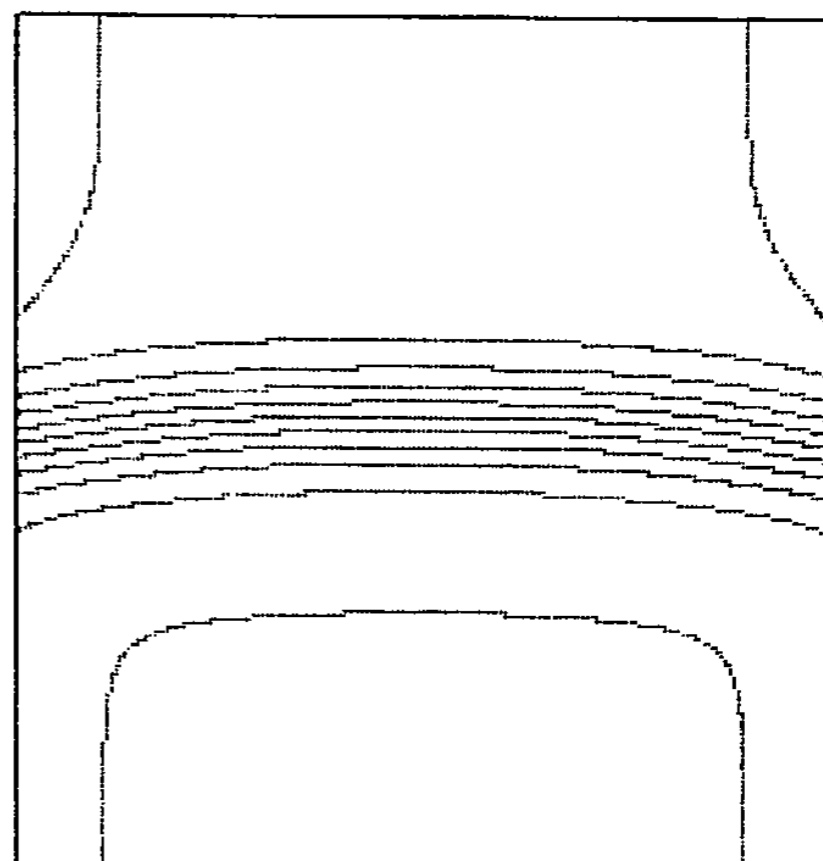


Fig. 2

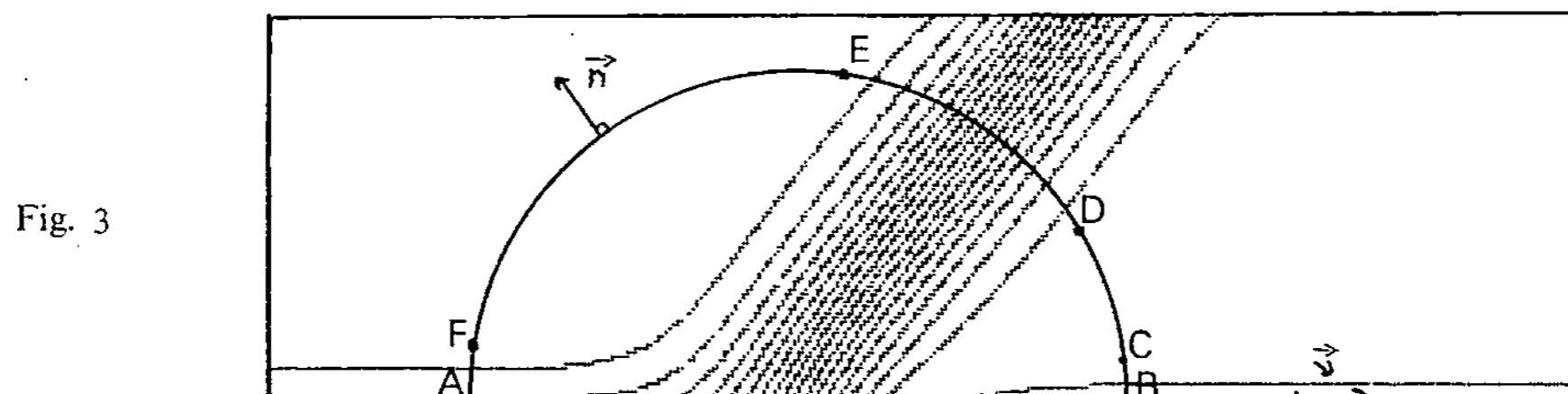


Fig. 3

Fig. 1. — Goutte posée sur une paroi peu mouillante.

Fig. 1. — Droplet on a poorly wettable wall.

Fig. 2. — Menisque dans un capillaire.

Fig. 2. — Meniscus.

Fig. 3. — Structure d'une ligne de contact.

Fig. 3. — Structure of a contact line.

Remarquons que le tenseur des contraintes π reste symétrique. Les vecteurs f^{ext} , F^{ext} , \mathcal{F}^{ext} peuvent être interprétés comme des densités volumiques, surfaciques et linéiques de forces appliquées sur \mathcal{D} , $\partial\mathcal{D}$ et $\partial\partial\mathcal{D}$. Dans le cadre d'une théorie de premier gradient ($c=0$) on retrouve les équations classiques. Dans le cas de parois rigides avec vitesse nulle à la paroi, la condition $v=0$ sur $\partial\mathcal{D}$ remplace les équations (6) et (8). \mathcal{G}^{ext} n'est pas lié à \tilde{V} dans l'application du principe des puissances virtuelles. Ce n'est pas une force mais plutôt une « double force » selon la terminologie de P. Germain [6]. Le cas de la capillarité va permettre d'en donner une interprétation.

III. CAS DE LA CAPILLARITÉ. — 1. *Conditions aux limites.* — Considérons un fluide dont l'énergie libre s'écrit $\psi = \mathcal{E}(\rho, T) + (\lambda/2)(\nabla\rho)^2$ (l'énergie libre du fluide homogène \mathcal{E} étant donnée par une loi de Van der Waals, par exemple; λ étant un coefficient constant). En l'absence de dissipation on obtient ([5], [7]) pour π et c les expressions suivantes :

$$(9) \quad \pi = -p\mathbf{1} - \lambda\nabla\rho \otimes \nabla\rho; \quad c = -\lambda\rho\mathbf{1} \otimes \nabla\rho$$

avec

$$p = \rho \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \rho} - \mathcal{E} - \frac{\lambda}{2} (\nabla \rho)^2 - \lambda \rho \Delta \rho.$$

Les équations (5-8) s'écrivent alors

$$(10) \quad \rho \Gamma = -\rho \nabla \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \rho} \right) + \lambda \rho \nabla (\Delta \rho) + f^{\text{ext}} \quad \text{sur } \mathcal{D}$$

$$(11) \quad -p^* n + \lambda \rho \nabla^s (n \cdot \nabla \rho) = F^{\text{ext}} \quad \text{sur } \partial \mathcal{D}$$

$$(12) \quad -\lambda \rho (n \cdot \nabla \rho) n = \mathcal{G}^{\text{ext}} \quad \text{sur } \partial \mathcal{D}$$

$$(13) \quad \llbracket -\lambda \rho (n \cdot \nabla \rho) v \rrbracket = \mathcal{F}^{\text{ext}} \quad \text{sur } \partial \partial \mathcal{D}$$

avec $p^* = p + \lambda (n \cdot \nabla \rho)^2 + 2 \lambda \rho (n \cdot \nabla \rho) H$, H étant la courbure moyenne de $\partial \mathcal{D}$.

Dans le cas de l'équilibre ces équations peuvent aussi être obtenues directement par minimisation de l'énergie libre totale E [2].

Étudions l'équilibre d'un fluide de ce type contenu dans un récipient rigide et admettons que les interactions entre la paroi et le fluide se traduisent par une densité surfacique d'énergie libre $\mathcal{E}^s(\rho, T)$. La minimisation de E sur l'ensemble des champs ρ d'intégrale donnée donne le système d'équations :

$$(14) \quad E = \int_{\mathcal{D}} \left(\mathcal{E}(\rho, T) + \frac{\lambda}{2} (\nabla \rho)^2 \right) dv + \int_{\partial \mathcal{D}} \mathcal{E}^s(\rho, T) ds$$

$$(15) \quad -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \rho} + \lambda \Delta \rho = \text{Constante sur } \mathcal{D}$$

$$(16) \quad n \cdot \nabla \rho = -\lambda^{-1} \frac{\partial \mathcal{E}^s}{\partial \rho} \quad \text{sur } \partial \mathcal{D}.$$

Les équations (15) et (16) sont équivalentes aux équations (10) et (12) dans le cadre de l'équilibre avec $f^{\text{ext}} = 0$ (les effets de pesanteur peuvent facilement être pris en compte en complétant l'expression de l'énergie libre E) et avec $\mathcal{G}^{\text{ext}} = \rho \partial \mathcal{E}^s / \partial \rho n$. \mathcal{G}^{ext} est donc une donnée nécessaire pour le calcul de l'équilibre.

2. *Conditions aux limites pour l'énergie.* — Dans le cadre d'une théorie de second gradient il apparaît naturellement dans l'équation d'énergie un flux supplémentaire d'énergie $h = \nabla V : \mathbb{C}$ [5]. Dans le cas d'un fluide doué de capillarité interne [c'est-à-dire vérifiant (9)] on a $h = -\lambda \rho \operatorname{div}(v) \nabla \rho$. En utilisant l'équation (16) (en admettant qu'elle reste valable hors équilibre) on obtient pour h la condition aux limites :

$$(17) \quad h \cdot n = \frac{\partial \mathcal{E}^s}{\partial \rho} \rho \operatorname{div}(V) = -\frac{d \mathcal{E}^s}{dt} \quad \text{sur } \partial \mathcal{D}$$

c'est la donnée de l'énergie fournie au fluide par les interactions paroi-fluide. Il est donc clair que le flux h est un flux d'énergie mécanique et doit être, ainsi que l'ont fait J. E. Dunn et J. Serrin [4], nettement séparé du flux de chaleur.

3. *Structure de la ligne triple.* — En utilisant une forme simplifiée pour \mathcal{E} (polynôme de degré 4) et pour \mathcal{E}^s (polynôme de degré 1), nous avons étudié numériquement les solutions du problème (14) pour une domaine \mathcal{D} bidimensionnel. La forme choisie pour \mathcal{E} ne doit pas influencer qualitativement les résultats, elle permet lors de l'étude par éléments finis de ramener le problème à celui de la minimisation d'un polynôme de degré 4 à N variables et d'accélérer ainsi l'algorithme de résolution. L'organisation globale du champ de densité ρ correspond à l'organisation habituelle d'un milieu diphasique en présence de parois : formes de ménisques ou de gouttes posées (fig. 1 et 2). Les zones à fort gradient apparaissent comme des couches de faible épaisseur et de faible courbure.

Les densités surfaciques d'énergie des interfaces paroi-liquide, liquide-vapeur, vapeur-paroi peuvent donc être calculées par un modèle unidimensionnel. L'angle de contact calculé en utilisant la loi de Young [1] coïncide alors avec celui obtenu numériquement. Les équations (12) ou (16) sont les conditions aux limites locales correspondant à la donnée macroscopique d'un angle de contact à la ligne triple.

Les équations (11) et (13) donnent une interprétation de l'équilibre de la ligne triple en termes de forces. La figure 3 est une représentation en coupe d'une ligne triple pour une paroi plane et $\partial \mathcal{E}^s / \partial \rho$ constant. En négligeant les effets de pression dans les phases ([CD], [EF]) les efforts appliqués au demi-disque (A, B, E, A) sont : des densités surfaciques de force $-pn$ sur [BC], [DE], [FA] responsables des tensions superficielles des diverses interfaces, une densité surfacique de force $-p^*n$ sur [A, B] et des densités linéiques de force en A et B :

$$\mathcal{F}_A^{\text{ext}} = -\rho \frac{\partial \mathcal{E}^s}{\partial \rho} v \quad \text{et} \quad \mathcal{F}_B^{\text{ext}} = \rho \frac{\partial \mathcal{E}^s}{\partial \rho} v.$$

La théorie du second gradient permet une description continue de phénomènes jusque-là inaccessibles. Cette capacité démontrée par l'étude de l'équilibre de la ligne triple s'étend au cas du mouvement. Les équations (5-8) doivent permettre d'étudier le mouvement de cette ligne et de comprendre un certain nombre de problèmes que ce mouvement pose.

(¹) Les produits de contraction désignent des contractions sur les indices voisins. A titre d'exemple, en notation indicielle $\tilde{\mathcal{P}}^{\text{int}}$ s'écrit :

$$\tilde{\mathcal{P}}^{\text{int}} = - \int_{\mathcal{D}} \left(\sum_{i=1}^3 (a_i \tilde{V}_i) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(b_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \tilde{V}_i \right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \left(c_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_j} \tilde{V}_i \right) \right) dv$$

La notation div désigne une dérivation sur le dernier indice, par exemple :

$$(\text{div } c)_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_k} c_{ijk}$$

Note remise le 24 avril 1989, acceptée après révision le 8 juin 1989.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. W. CAHN, Critical point wetting, *Journal of Chemical Physics*, 66, n° 8, 1977, p. 3667.
- [2] P. CASAL, La théorie du second gradient et la capillarité, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 274, série A, 1972, p. 1571-1574.
- [3] P. CASAL et H. GOUIN, Relation entre l'équation de l'énergie et l'équation du mouvement en théorie de Korteweg de la capillarité, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 300, série II, 1985, p. 231-234.
- [4] J. E. DUNN et J. SERRIN, On the thermodynamics of interstitial working, *Arch. Rational Mech. Anal.*, 88, 1985, p. 95-133.
- [5] R. GATIGNOL et P. SEPPECHER, Modélisation of fluid-fluid interfaces with material properties, *Journal de Mécanique Théor. et Appl.*, n° spécial, 1986, p. 225-247.
- [6] P. GERMAIN, La méthode des puissances virtuelles en mécanique des milieux continus, *Journal de mécanique*, 12, n° 2, 1973, p. 235-274.
- [7] P. SEPPECHER, Étude d'une modélisation des zones capillaires fluides interfaces et lignes de contact, *Thèse*, Université Paris-VI et E.N.S.T.A., avril 1987.