$$\frac{2\gamma_t}{R_t}=\Delta P=P_{\beta'}-P_{\beta}. \qquad (16)$$

Метод слоя конечной толщины используется при термодинамич. описании ТЖП в том случае, когда толщина плёнки H — измеряемый параметр. Условно полагают, что объём ТЖП $V_f=AH$ заполнен жидкой фазой α, а объём $V_\beta=V-V_f$ — текучей фазой β. Давление в референтной жидкой фазе α внутри плёнки полагают равным давлению P_α в объёмной фазе α, а все экстенсивные параметры представляют в виде суммы соответствующих параметров, отнесённых к объёмным фазам α и β, и поверхностных избытков, отнесённых к двум разделяющим поверхностям площади A:

$$\Omega=\Omega_\beta+\Omega_\alpha+\Omega_s;\ S=S_\beta+S_\alpha+2\eta_s A; \qquad (17)$$
$$N_i=N_{i\beta}+N_{i\alpha}+2\Gamma_{is}A,$$

где Γ_{is} — величина адсорбции i-го компонента (удельного избытка числа молей i-го компонента, отнесённого к одной из разделяющих поверхностей), η_s — межфазная энтропия при толщине плёнки H. Фундам. термодинамич. ур-ние для двух разделяющих поверхностей плоскопараллельной плёнки толщиной H

$$d\Omega_s=-2A\sum_i\Gamma_{is}d\mu_i-2A\eta_s dT-\Pi A dH+2\sigma dA; \qquad (18)$$

$$2\sigma=\gamma-\Pi H; \qquad (19)$$

$$\Pi=P_\beta-P_\alpha, \qquad (20)$$

где σ — межфазное натяжение, Π — расклинивающее давление. Т. о., в рамках метода слоя конечной толщины допустима механич. интерпретация σ (как отнесённой к единице длины избыточной поверхностной силы, действующей параллельно поверхности плёнки) и Π (как отнесённой к единице площади и направленной перпендикулярно к ТЖП силы взаимодействия между разделяющими поверхностями в плёнке).

Для симметричной плоской ТЖП межфазное натяжение σ, вычисляемое как поверхностный избыток объёмного тензора напряжений со стороны объёмных фаз α и β, отнесённый к одной из разделяющих поверхностей в ТЖП (рис. 3, г):

$$2\sigma=\int_{-\infty}^{-H/2}[P_\beta-P_t(z)]dz+\int_{-H/2}^{+H/2}[P_\alpha-P_t(z)]dz+\int_{+H/2}^{+\infty}[P_\beta-P_t(z)]dz, \qquad (21)$$

зависит от субъективного выбора толщины плёнки H. В отличие от σ, расклинивающее давление Π, к-рое при данном физ. состоянии ТЖП однозначно определяется давлениями P_α и P_β, является инвариантом, не зависящим от способа определения H.

Из ур-ния (18)

$$d\sigma=-\sum_i\Gamma_{is}d\mu_i-\eta_s dT-\frac{1}{2}\Pi dH \qquad (22)$$

и можно получить ур-ние, связывающее σ и Π:

$$\Pi=-2\left.\frac{\partial\sigma}{\partial H}\right|_{\mu_i,T}, \qquad (23)$$

к-рое в термодинамике ТЖП наз. ур-нием Гиббса — Дюгема.

При разведении межфазных поверхностей плёнки на бесконечно большое расстояние, отвечающее условию $\Pi=0$, ур-ние (22) обращается в известное ур-ние Гиббса — Дюгема для плоских (невзаимодействующих) межфазных поверхностей:

$$d\sigma_0=-\sum_i\Gamma_{0is}d\mu_i-\eta_{0s}dT \qquad (24)$$

(индекс «0» означает отсутствие взаимодействия между поверхностями). Работа силы расклинивающего давления Π при разведении разделяющих поверхностей единичной площади от H до бесконечности (при постоянных μ_i и T) наз. удельной свободной энергией взаимодействия в ТЖП толщины H. Она равна

$$\Delta\Omega(H)=\int_H^\infty\Pi(H)dH=2(\sigma-\sigma_0) \qquad (25)$$

и инвариантна относительно локализации разделяющих поверхностей в ТЖП, т. е. не зависит от выбора способа определения толщины плёнки в методе слоя конечной толщины.

Линейное натяжение в ТЖП. Термодинамич. описание микроскопически малых ТЖП [напр., круглых ТЖП, возникающих между двумя капельками эмульсии (рис. 4, а)] требует учёта неоднородности поверхностных сил, действующих в т. н. переходной области плёнки, т. е. в той области, где плёнку уже нельзя назвать тонкой. Если в плоскопараллельной области расклинивающее давление Π положительно и постоянно по величине, то в переходной области, где разделяющие фазы поверхности начинают искривляться, расклинивающее давление испытывает резкое изменение как по величине, так и по знаку, обращаясь в нуль в области объёмной фазы α. Профиль $H(r)$ плёнки в этой области становится сложной ф-цией переменного расклинивающего давления, так же, как и межфазное натяжение σ, определяемое из ур-ния (25).

Вследствие невозможности в большинстве случаев точного измерения действит. профиля плёнки $H(r)$ принято использовать разл. референтные модели ТЖП в этой области, к-рые основаны на использовании т. н. идеализированного профиля плёнки $H_\text{и}(r)$, совпадающего, по определению, с профилем поверхности, имеющей постоянные ср. кривизну и межфазное натяжение σ_0 в области объёмной фазы α, и экстраполируемого на переходную область при условии равенства нулю Π.

При отрицат. уд. свободной энергии взаимодействия $\Delta\Omega(H_f)$, где H_f — толщина плоскопараллельной области круглой симметричной плёнки, идеализированный профиль $H_\text{и}(r)$ образует с плоскостью плёнки контактный угол θ_f, при этом r_f принято считать радиусом круглой плёнки. В этом случае используют референтную модель, основанную на представлении о плёнке как о слое жидкой фазы α конечной толщиной H_f (рис. 4), ограниченном двумя круглыми разделяющими поверхностями радиусом r_f каждая, характеризующимися межфазным натяжением $\sigma_f=\sigma(H_f)$, определяемым ур-нием (25), и двумя боковыми поверхностями с постоянной средней кривизной и межфазным натяжением σ_0, ограничивающими переходную область.

Представляя свободную энергию (большой термодинамич. потенциал $\Omega_\text{и}$ при постоянных μ_i и T) референтной модели ТЖП в виде суммы объёмной (Ω_V), поверхностной (Ω_A) и линейной (Ω_L) частей

$$\Omega_\text{и}=\Omega_V+\Omega_A+\Omega_L \qquad (26)$$

и используя условие энергетич. эквивалентности реальной ТЖП и её референтной модели $\Omega=\Omega_\text{и}$, получаем

$$\Omega=-P_\beta V_{\beta\text{и}}-P_\alpha V_{\alpha\text{и}}+2\sigma_0 A_\text{и}+2\sigma_f\pi r_f^2+2\tau 2\pi r_f, \qquad (27)$$

где $V_{\beta\text{и}}$ и $V_{\alpha\text{и}}$ — объёмы фаз, $A_\text{и}$ — площадь боковой поверхности референтной модели, τ — линейное натяжение (является по смыслу линейным избытком Ω_L свободной энергии системы, отнесённым к длине окружности плёнки радиусом r_f и имеющим размерность [Дж/м]).

Из ур-ния (27) вытекает условие механич. равновесия контактной (разделяющей по Гиббсу) линии радиусом r_f под действием поверхностных сил:

$$\sigma_f+\tau r_f=\sigma_0\cos\theta_f, \qquad (28)$$

к-рое допускает механич. интерпретацию линейного натяжения как силы, действующей вдоль контактной линии,