

В. С. Архипкин, С. А. Добролюбов

ОКЕАНОЛОГИЯ: ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ МОРСКОЙ ВОДЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, исправленное и дополненное

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2017

УДК 551.46(075.8)

ББК 26.221я73

А87

Авторы:

Архипкин Виктор Семенович — доцент, кандидат географических наук, доцент кафедры океанологии географического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, заслуженный преподаватель Московского университета;

Добролюбов Сергей Анатольевич — доктор географических наук, профессор, член-корреспондент РАН, декан географического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, заведующий кафедрой океанологии географического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Рецензенты:

Алексеевский Н. И. — доктор географических наук, профессор;

Тереженков В. П. — кандидат географических наук.

Архипкин, В. С.

А87 Океанология: основы термодинамики морской воды : учеб. пособие для вузов / В. С. Архипкин, С. А. Добролюбов. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 155 с. — Серия : Авторский учебник.

ISBN 978-5-534-04358-7

В учебном пособии описаны структура чистой воды и ее свойства, кратко рассматриваются основные существующие модели структуры воды, исходные положения и начала термодинамики. Приводятся основные соотношения термодинамики для однокомпонентных и многокомпонентных систем. Приводятся термодинамические соотношения для морской воды как двухкомпонентной системы. Описываются основные параметры морской воды: температура, соленость, давление, плотность. Большое внимание уделяется вопросам равновесия морской воды, особенно частным условиям равновесия. Даются примеры их использования. Отдельно рассматриваются коллигативные свойства морской воды.

Учебное пособие предназначено студентам высших учебных заведений, аспирантам и преподавателям, а также всем интересующимся.

УДК 551.46(075.8)

ББК 26.221я73



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Архипкин В. С., Добролюбов С. А., 1998

© Архипкин В. С., Добролюбов С. А., 2017,
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2017

ISBN 978-5-534-04358-7

ОГЛАВЛЕНИЕ

Условные обозначения и единицы измерения	5
Предисловие	7
Глава 1. Структура воды и ее свойства	10
1.1. Строение молекулы воды	10
1.2. Структура воды: наблюдения и модели	13
1.3. Аномальные физические свойства воды	17
1.4. Свойства тяжелой воды	19
Глава 2. Основные понятия и законы термодинамики	23
2.1. Определение термодинамических систем	23
2.2. Исходные положения термодинамики	27
2.3. Первое начало термодинамики	29
2.4. Второе начало термодинамики и энтропия	31
2.5. Методы термодинамических исследований	36
2.6. Второе начало термодинамики для неравновесных процессов и условия равновесия термодинамических систем	45
2.7. Основные положения неравновесной термодинамики	50
Глава 3. Равновесная термодинамика морской воды	59
3.1. Основные термодинамические соотношения для морской воды как двухкомпонентной системы	61
3.2. Параметры состояния морской воды. Температура. Давление. Соленость	67
3.3. Плотность и удельный объем	71
3.4. Поле силы тяжести. Геопотенциал и динамическая глубина	75
3.5. Уравнение состояния морской воды	81
3.6. Термодинамическая T,S-диаграмма	87
3.7. Термическое расширение и соленостное сжатие. Изопикническая производная	90
3.8. Температура наибольшей плотности	94
3.9. Теплоемкость морской воды	97
3.10. Сжимаемость морских вод	105
3.11. Адиабатический градиент температуры. Потенциальная температура	108
3.12. Скорость распространения звука	113
3.13. Энтропия, энтальпия, химические потенциалы	116
3.14. Нелинейные свойства морской воды	119

3.15. Вертикальная устойчивость. Частота Вайсяля	123
3.16. Нейтральные поверхности в океане.....	131
3.17. Осмотическое давление.....	137
3.18. Скрытая теплота испарения. Давление насыщенного пара	140
3.19. Температура замерзания морской воды	143
3.20. Вязкость	145
3.21. Поверхностное натяжение	148
Список литературы	150
Новые издания по дисциплине «Океанология» и смежным дисциплинам	155

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

p - давление ($\text{Па} = \text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ или бар и дбар)

V - объем (м^3)

T - температура ($^{\circ}\text{C}$ или K)

η - энтропия ($\text{Дж} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}$)

η^* - удельная энтропия ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}$)

U - внутренняя энергия (Дж)

ε - удельная внутренняя энергия ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$)

$\mu = \begin{cases} \text{химический потенциал} \\ \text{динамическая вязкость} \left(\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = \text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2} \right) \end{cases}$

θ - потенциальная температура

H - энтальпия (Дж)

h - удельная энтальпия ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$)

F - свободная энергия (энергия Гельмгольца) (Дж)

f - удельная свободная энергия ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$)

G - термодинамический потенциал Гиббса (Дж)

g^* - удельный потенциал Гиббса ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$)

W - работа (Дж)

Q - количество теплоты (Дж)

Γ - адиабатический градиент температуры ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{дцб}^{-1}$)

T_f - температура замерзания

T_m - температура максимальной плотности

α - коэффициент термического расширения ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

β - коэффициент соленостного сжатия ($\%^{-1}$ или eps^{-1})

κ - коэффициент изотермической сжимаемости (дцб^{-1})

κ_a - коэффициент адиабатической сжимаемости (дцб^{-1})

$\gamma = \begin{cases} \text{термический коэффициент давления (упругости)} \left(^{\circ}\text{C}^{-1} \right) \\ \frac{c_p}{c_v} - \text{отношение теплоемкостей} \\ \text{поверхностное натяжение} \left(\text{Н} \cdot \text{м}^{-1} \right) \end{cases}$

g - ускорение силы тяжести ($\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$)

S - соленость ($\%$ или eps)

Cl - хлорность морской воды ($\%$)

ρ - плотность ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$)

σ - аномалия плотности (условная плотность) ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$)

σ_θ - аномалия потенциальной плотности ($\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$)
 v - удельный объем ($\text{м}^3\cdot\text{кг}^{-1}$)
 v_{STP} - удельный объем *in situ*
 ρ_{STP} - плотность *in situ*
 v' - условный удельный объем
 δ - аномалия удельного объема ($\text{м}^3\cdot\text{кг}^{-1}$)
 z - глубина (м)
 C - теплоемкость ($\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$)
 c_v - удельная теплоемкость при постоянном объеме ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$)
 c_p - удельная теплоемкость при постоянном давлении ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$)
 K - объемный модуль упругости (бар)
 N - частота Вайсяля-Брента (с^{-1})
 E - вертикальная устойчивость (м^{-1})
 E_T - вертикальная температурная устойчивость (м^{-1})
 E_S - вертикальная соленостная устойчивость (м^{-1})
 ν - кинематическая вязкость ($\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$)
 φ - географическая широта
 U - скорость звука ($\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$)
 f - параметр Кориолиса (с^{-1})
 R - коэффициент электропроводимости (электропроводности)(безразм.)
 Φ - геопотенциал ($\text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}=\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$)
 D - динамическая глубина (высота) ($\text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}=0.1\text{дин}\cdot\text{м}$)
 K - объемный модуль упругости (бар)
 L - скрытая теплота испарения ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$)
 L' - скрытая теплота сублимации ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$)
 P - осмотическое давление (бар)

*Светлой памяти профессора
Олега Ивановича Мамаева
посвящается эта книга*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие предназначено для студентов университетов, обучающихся по направлению «Гидрометеорология» профиль «Океанология».

Начинается учебное пособие описанием структуры чистой воды и ее свойств. Единой модели, описывающей все свойства воды, в настоящее время пока нет, поэтому в этой главе кратко рассматриваются основные существующие модели структуры воды.

Для исследования физических свойств термодинамических систем, находящихся в тепловом равновесии или переходящих в равновесное состояние, используются два взаимно дополняющих друг друга метода — статистический и термодинамический.

Нами за основу был выбран последний в связи с тем, что термодинамический метод не требует знания молекулярной структуры воды. Этот момент важен в связи со сложностью строения воды и отсутствием единой теории жидкости. Хотя для более полного изучения статистических закономерностей большого числа непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц необходимо применение статистических методов. Тем не менее, для решения многих практических задач достаточно применения методов термодинамики.

В пособии кратко излагаются исходные положения и начала термодинамики. Приводятся основные соотношения термодинамики для однокомпонентных и многокомпонентных систем.

Термодинамические исследования физических явлений могут быть осуществлены при помощи двух методов: метода циклов и метода термодинамических потенциалов. Сейчас при исследованиях термодинамических свойств систем применяется, главным образом, метод термодинамических потенциалов. В пособии кратко излагаются его основы.

В работе показывается, почему морскую воду можно представить как двухкомпонентную термодинамическую систему, состоящую из чистой

воды и морской соли. Приводятся термодинамические соотношения для морской воды как двухкомпонентной системы. Описываются основные параметры морской воды: температура, соленость, давление, плотность.

Зависимость, связывающая между собой параметры состояния: плотность (удельный объем), температуру, соленость и давление, — называется уравнением состояния морской воды. Из-за сложности построения этой зависимости уравнение состояния морской воды не может быть найдено теоретически. Поэтому сейчас в практике пользуются только эмпирическими уравнениями состояния. В пособии рассматриваются физические свойства морской воды, основанные на Международном уравнении состояния 1980 г. (УС-80). Приводятся алгоритмы расчета коэффициентов термического расширения и соленостного сжатия, температуры наибольшей плотности, основанные на УС-80.

Сейчас в океанографической практике начинают использовать новое термодинамическое уравнение состояния морской воды TEOS-2010 [ИОС, SCOR and IAPSO, 2010]. Необходимость в разработке нового уравнения состояния заключалась в нескольких причинах: 1) внедрение новой Международной шкалы температуры МШТ-90 вместо практической Международной температурной шкалы МПШТ-68; 2) было проведено всеобъемлющее термодинамическое исследование чистой воды Международной ассоциацией воды и пара IAPWS, а также выполнены более точные измерения теплоемкости, скорости звука и температуры наибольшей плотности морской воды; 3) некоторые соотношения УС-80 не согласуются друг с другом, что приводит к не совсем точному соблюдению термодинамических соотношений Максвелла; 4) более детально изучено влияние изменения состава морской воды (в том числе и биогенов) на плотность морской воды в разных районах Мирового океана, что послужило основанием для разработки новой стандартной модели состава морской воды.

Основой термодинамического уравнения состояния морской воды (ТУС-2010) служит термодинамический потенциал Гиббса, который используется для расчета различных физических свойств морской воды (плотность, удельная теплоемкость, энтропия, энтальпия, скорость звука, температура замерзания, температура наибольшей плотности, осмотический коэффициент и т.д.). С помощью ТУС-2010 можно также рассчитывать различные параметры, связанные с потоками тепла и нейтральными поверхностями в океане.

В ТУС-2010 вводятся новые понятия, например, относительная и абсолютная соленость, консервативная энтальпия, консервативная температура и некоторые другие.

Описание и программы для расчета физических свойств морской воды по ТУС-2010 на Фортране, СС+ и в среде Matlab можно найти на сайте www.TEOS-10.org.

Морская вода как любая жидкость имеет малую сжимаемость. В пособии приводятся несколько характеристик, описывающих морскую воду как упругую среду, — это коэффициент изотермической сжимаемости и скорость распространения звука. Приводятся алгоритмы их расчета через УС-80.

Большое внимание в пособии уделяется вопросам равновесия морской воды, особенно частным условиям равновесия. Даются примеры их использования.

Отдельно рассматриваются коллигативные свойства морской воды, которые зависят от концентрации растворенных в воде веществ и не зависят от специфических химических характеристик.

Использование термодинамических принципов позволяет расширить знания о многих процессах, протекающих в морях и океанах, особенно в глубинных слоях. Термодинамические методы применяются, например, в TS-анализе водных масс, при изучении вертикальной устойчивости вод и их сжимаемости, при изучении взаимодействия океана и атмосферы и т.д. Однако не следует забывать, что большое количество процессов, происходящих в океане, неравновесны, поэтому неправомерно их изучение методами равновесной термодинамики.

Авторы рассчитывают, что эта книга будет полезна не только студентам-океанологам, но и специалистам, занимающимся исследованиями процессов в океане, водах суши и атмосфере.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА ВОДЫ И ЕЕ СВОЙСТВА

Физические свойства морской воды, кинетика протекающих в ней химических процессов определяются свойствами воды как растворителя и составом растворенных в ней веществ. Исследования последних десятилетий показали, что эти особенности могут быть объяснены молекулярным строением H_2O : специфическим электромагнитным полем, ориентацией соседних молекул и характером связей между ними. В этой главе будут вкратце рассмотрены молекулярное строение и свойства жидкой воды. Наиболее подробно этот вопрос освещается в работах [Хорн, 1972; Эйзенберг, Кауцман, 1975].

Следует отметить, что свойства воды изучены далеко недостаточно, многие явления не имеют строгого описания. Эта ситуация определяется сложностью построения общей теории жидкости и аномальностью характеристик самой воды. Свойства воды описываются в настоящее время с помощью моделей ее строения. Единой модели, описывающей все свойства этого уникального вещества, пока не существует. Тем не менее, основные термодинамические свойства воды существующие весьма разные модели описывают вполне удовлетворительно. Но прежде чем рассматривать основные модели структуры воды, следует остановиться на строении молекулы H_2O .

1.1. Строение молекулы воды

Еще в 1780 г. Кавендиш и Лавуазье установили, что вода состоит из кислорода и водорода. Через 25 лет Гей-Люссак и Гумбольдт доказали, что при образовании воды взаимодействуют два объема водорода и один объем кислорода, а в 1842 г. Дюма получил весовое соотношение этих элементов в воде как 2:16. В 1929 г. был открыт стабильный изотоп кислорода ^{18}O , а в 1932 г. - *дейтерий* 2H , обозначаемый буквой D. В настоящее время известны три изотопа водорода [1H , 2H и 3H (*третий*)] и шесть изотопов кислорода с атомной массой от 14 до 19. Стало очевидным, что естественная вода - смесь нескольких видов с различным молекулярным весом; при этом распространенность разных изотопов в молекуле H_2O такова, что сколько-нибудь заметные концентрации имеют только четыре возможные комбинации стабильных изотопов: $^1H_2^{16}O$ (99,73% от общей массы), $^1H_2^{17}O$ (0,04%), $^1H_2^{18}O$ (0,20%) и $^1HD^{16}O$ (0,03%). Поскольку приготовление чистой воды с изотопным составом $^1H_2^{16}O$ - очень трудная процедура, фактически все экспериментальные исследования

проводились именно с природной смесью. Мы основное внимание уделим свойствам самого распространенного типа природной воды ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ с молярной массой 18 грамм¹, а молекулы другого изотопного состава (так называемая «тяжелая вода») будут вкратце рассмотрены в конце этой главы.

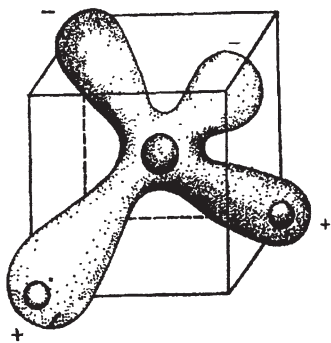


Рис. 1.1.1. Электронное облако молекулы воды

В соответствии с теорией молекулярных орбиталей, электронное облако молекулы воды имеет вид неправильного тетраэдра (рис. 1.1.1). При этом атом кислорода находится в центре, а два атома водорода - в углах. Из восьми электронов атома кислорода первая пара находится на ближайшей к ядру сферической s_1 -орбитали и прочно с ним связана, вторая пара электронов находится на более удаленной от ядра сферической s_2 -орбитали и менее прочно с ним связана, третья пара электронов располагается уже не

на сферической, а на круговой p -орбитали.

Оставшиеся два электрона непарные и могут взаимодействовать с электронами s_1 -орбитали двух атомов водорода, образуя связи $\text{O} - \text{H}$. Связь $\text{O} - \text{H}$ за счет объединения орбит электронов вокруг сблизившихся протонов называется *ковалентной*. Полагается, что при таком простом объединении электронов кислорода и водорода угол между двумя связями $\text{O}-\text{H}$ был бы 90° . Однако из-за сил отталкивания между ядрами водорода и добавочного влияния электронов s_2 -орбитали (эффекта гибридизации) происходит увеличение этого угла до $104,5^\circ$.

Гибридизация электронов s_2 и p -орбиталей кислорода приводит к тому, что около его ядра образуются две области заряда. В результате молекула воды приобретает тетраэдрическое строение с двумя положительно заряженными областями вблизи ядер водорода и двумя отрицательно заряженными областями вблизи ядра кислорода.

Характерное для молекулы воды расположение ядер водорода и кислорода и гибридизированных электронов приводит к тому, что

¹ Модем любого вещества называется число единиц массы (например, граммов, килограммов), равное молекулярной массе вещества. Так, один грамм-моль воды равен 18 грамм. Один моль вещества содержит одно и то же количество молекул $6,023 \cdot 10^{23}$, названное числом Авогадро.

моменты связей О - Н и моменты ядер создают большой дипольный момент, равный 1,86D (D - дебай - единица дипольного момента, она равна $3,33 \cdot 10^{-12}$ кулон-метр). Остальные электроны вклада в общий дипольный момент молекулы H_2O не дают из-за их симметричного положения относительно ядра кислорода.

При рассмотрении параметров молекулы H_2O следует иметь в виду, что ядра ее атомов постоянно колеблются около положения равновесия. Поэтому расстояние между ядрами, а следовательно, длина связей О - Н и угол между ними постоянно меняются (рис.1.1.2). В среднем длина связи О - Н составляет 0,96 Å (Å - 1 ангстрем, он равен 10^{-10} м), что несколько меньше, чем у льда (0,99 Å). При колебаниях как длина связей, так и угол между ними могут меняться до 5-8%.

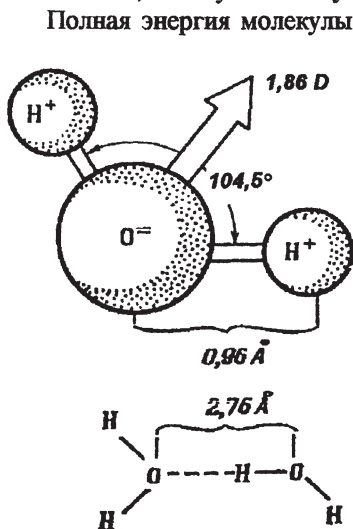


Рис.1.1.2. Строение молекулы воды и ее дипольный момент

Полная энергия молекулы воды определяется как разность между энергией неподвижной молекулы и ее составных частей, расположенных на бесконечном удалении друг от друга. Эта величина при 0K составляет 2081 электрон-вольт [Зацепина, 1974] или 48000 ккал·моль⁻¹ (1ккал·моль⁻¹ = 4187Дж·моль⁻¹ = 233Дж·кг⁻¹). Средняя энергия электронной связи О - Н в молекуле воды составляет примерно 110 ккал·моль⁻¹, изменение внутренней энергии при испарении (100°C) составляет около 9 ккал·моль⁻¹, при плавлении льда - 1,4 ккал·моль⁻¹, а тепловая энергия при температуре 0°C - всего 0,5 ккал·моль⁻¹.

Рассмотрим теперь взаимодействие между молекулами воды во всех трех фазах. Благодаря существованию значительного дипольного момента молекулы H_2O взаимно ориентируются друг относительно друга, испытывая взаимное притяжение или отталкивание. Уже при межмолекулярном расстоянии 10 Å эти силы практически не влияют на взаимодействие молекул. Исходя из плотности водяного пара, среднее расстояние между молекулами составляет около 30 Å, поэтому 99% молекул остаются разрозненными и лишь 1% составляют димеры - объединения двух молекул H_2O .

Во льду молекулы H_2O , напротив, связаны между собой. Вследствие образования вокруг атома кислорода четырех заряженных областей, каждый атом кислорода соединяется с четырьмя другими, отстоящими от него на среднее расстояние 2,76 Å, образуя тетраэдр. При этом между неподеленной парой электронов одного атома кислорода и связью O – H другого возникает притяжение, называемое *водородной связью*. Эта связь сохраняется и в жидкой фазе, где ее прочность невелика - всего 5-6 ккал·моль⁻¹ или 5% от энергии связи атомов водорода и кислорода в молекуле воды. Но при этом она оказывается гораздо большей, нежели тепловая энергия молекул H_2O (около 0,6 ккал/моль при температуре 25°C) и определяет их ориентацию и подвижность. Именно наличие водородных связей приводит к аномальности свойств жидкой воды по сравнению с другими соединениями - ее аналогами.

1.2. Структура воды: наблюдения и модели

Этот раздел излагается нами в соответствии с обобщением [Стунжас, 1979]. Вопрос о структуре воды тесно связан с вопросом об общих свойствах жидкости. Лаплас еще в конце XVIII в. предположил, что все свойства жидкости определяются межмолекулярными силами, которые практически исчезают, когда расстояние между молекулами превышает некоторое критическое значение. До сих пор однако, единая теория жидкости, как уже упоминалось, не создана. Жидкость принципиально отличается и от газа, и от кристаллического вещества, хотя имеет общие свойства с обоими состояниями. Имеющиеся теории берут за основу либо газ, либо кристалл, либо базируются на модельных представлениях о строении жидкости.

Так, в «газовой» теории жидкости Ван-дер-Ваальса предполагалось, что в жидкости, как и в газе молекулы расположены совершенно хаотически и по удалению друг от друга, и по ориентации. Но оказалось, что в обычных условиях молекулы в жидкости имеют отчетливые наиболее и наименее вероятные расположения - так называемый *ближний порядок*. В квазикристаллической модели Френкеля предполагалось, что молекула в жидкости, как и в кристалле, совершает большое количество колебаний вокруг положения равновесия, обусловленного полем окружающих молекул. Преодолев потенциальный барьер, она перемещается в новое положение равновесия. Однако характер движения молекул в жидкости более сложен, необходимо учитывать не только колебания вокруг положения

равновесия, но и дрейф этого среднего положения вместе с окружающими молекулами. При этом период колебаний ($2 \cdot 10^{-13}$ с) сравним с интервалом времени между последовательными смещениями молекул ($10^{-13} - 10^{-11}$ с). Но и при таких условиях в жидкости наблюдается ближний порядок – среднее число соседних молекул и среднее расстояние от каждой молекулы до ее ближайших соседей сохраняются постоянными, а в некоторых случаях и их взаимная ориентация. Это сохраняющееся среднее расположение молекул и называют *структурой жидкости*.

Начало современным представлениям о структуре воды было положено в 1934 г. работой Бернала и Фаулера. В ней было показано, что в воде существует расположение молекул в форме тетраэдра, оно обусловлено направленными межмолекулярными связями. Последующими работами по дифракции рентгеновских лучей эти представления были уточнены. Ближний порядок в воде сохраняется до расстояний 7-8 Å от выбранной молекулы, среднее расстояние между ближайшими молекулами - соседями составляет 2,9 Å, а расстояния менее 2,5 Å между молекулами невозможны из-за их взаимного отталкивания. При этом тетраэдры с наиболее вероятными четырьмя ближайшими соседями могут быть «упакованы» различным образом и остается неясным, все ли молекулы энергетически эквивалентны или в воде существуют локальные области с разной структурой. Более подробные детали остаются невыясненными из-за неоднозначной интерпретации экспериментальных данных.

Существующие модели структуры воды условно можно разделить на три класса: *однородные, двухструктурные кластерные и двухструктурные специфических структур*.

В *однородных* моделях предполагается, что все молекулы H_2O структурно и энергетически эквивалентны, т.е. все участки воды однородны. В однородной модели воды Попла принимается, что при плавлении льда не происходит разрывов водородных связей между молекулами, а только их “растяжение и изгиб”. Под изгибом понимается отклонение атома Н от линии О - О. Такое предположение основано на том, что изменение внутренней энергии H_2O при плавлении льда ($1,4$ ккал·моль⁻¹) значительно меньше такового при парообразовании (9 ккал·моль⁻¹), когда происходит разрыв всех водородных связей молекулы H_2O . В других моделях однородной структуры воды предполагалось, что может происходить частичный разрыв водородных связей, тем самым они приближаются к моделям других классов.

Однородные модели воды наиболее обоснованы физически и подтверждаются многими экспериментальными данными, в том числе и рентгенограммами структур, согласно которым вода представляет непрерывно меняющуюся связанную в тетраэдрическую сеть молекул, где вместо шестиугольных колец льда преобладающими становятся 5- и 7-членные кольца. Однако количественные расчеты свойств воды и особенно растворов по однородным моделям затруднены. Можно сказать, что при повышении температуры в однородных моделях изменения свойств воды происходят из-за увеличения амплитуды колебаний молекул H_2O , в результате чего уменьшается структурированность жидкости.

Другой подход применяется в *двухструктурных моделях*, где, начиная с первой работы Бернала и Фаулера 1934 г., предполагается, что при изменении температуры одна структура воды постепенно заменяется другой. В широко известной модели Фрэнка и Вина предполагается, что происходит кооперирование молекул воды, связанных водородными связями, в рой или *кластеры*. Причиной этого является особенность энергии водородных связей, когда одна связь укрепляет другую. Молекулы, не попавшие в кластер, остаются более или менее “свободными” и плотноупакованными. Благодаря тепловому движению кластеры образуются и распадаются - “мерцают”. Время жизни кластера составляет 10^{-10} - 10^{-11} сек. В каждом из них содержится от 150 до 12 молекул воды в зависимости от температуры. При комнатной температуре в кластерах одновременно заключено около трети всех молекул. Остальные молекулы окружают кластеры.

Кластеры находятся в динамическом равновесии со свободными мономерными молекулами, они растут за их счет и распадаются, вновь их образуя. При повышении температуры число кластеров увеличивается, но размеры их уменьшаются. Хотя такой подход получил довольно широкое распространение [Хорн, 1972], так как позволил с хорошей точностью рассчитать многие свойства воды, включая термодинамические, тем не менее он вызывает ряд возражений. Велико число мономерных молекул. Мало вероятны большие области упорядочения структуры в воде, которые не доказаны экспериментом, хотя должны были бы проявляться на рентгенограммах. Для количественного описания результатов в модель приходится вводить много дополнительных предположений. В последующих моделях кластеров все эти недостатки были частично устранены, и наметился путь к сближению и перекрыванию кластерных и однородных моделей.