

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.02.061>

УДК 550.26: 541.18

**С.В. Кушнір, М.В. Кость, І.І. Сахнюк**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

## **Молекулярні механізми випаровування води (фізико-хімічний аналіз)**

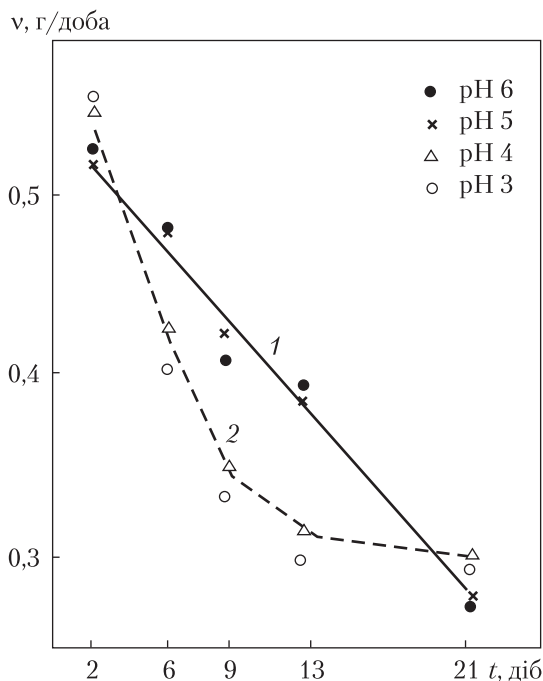
*Представлено академіком НАН України В.М. Шестопаловим*

*На основі аналізу літературних та власних експериментальних даних виявлено існування трьох молекулярних механізмів випаровування, які можуть проявляти себе при різних співвідношеннях тиску ( $P$ ), температури ( $T$ ) та ступеня насичення парів ( $S$ ): I – емісія молекул  $H_2O$  через “вікна” в поверхневій кластерній сітці у випадку  $S < 0,5$  і знижених значень  $P$  і  $T$ ; II – прискорена емісія  $H_2O$  і  $(H_2O)_2$  на фоні бомбардування усієї поверхні молекулами  $H_2O$  із газової фази у разі  $S > 1$  і різних значень  $P$  і  $T$ ; III – руйнування поверхневої кластерної сітки в режимі поверхневого кипіння у випадку низьких значень  $P$  і підвищених  $T$ . У природних умовах головну роль відіграють механізми I (поверхневі води) та II (водні аерозолі атмосфери).*

**Ключові слова:** механізми випаровування води, інтерфейс повітря/вода, емісія молекул води, кластери, поверхнєве кипіння.

Вважається, що механізм випаровування зводиться до “перескакування” молекул  $H_2O$  із поверхні рідини в газову фазу. Але це є очевидним лише у випадку рідин, структура поверхні яких не відрізняється від об’ємної структури [1]. У воді ситуація зовсім інша: тут інтерфейс повітря/вода має особливу кластерно-полімерну структуру [2, 3]. Аналіз цієї структури показав, що на поверхні води плоскі циклічні кластери  $(H_2O)_4$  і  $(H_2O)_5$  зв’язуються за допомогою додаткових молекул  $H_2O$  в плоску сітку водневих зв’язків. Взаємодія цієї кластерної сітки з об’ємною водою спричиняє екзотермічну адсорбцію іонів  $H_3O^+$ , утворення під сіткою помітного подвійного електричного шару (ПЕШ) і виникнення на поверхні стабільного негативного структурного заряду. Усе це сприяє стабілізації системи і підвищенню міцності усіх її Н-зв’язків. Тому самочинне випаровування молекул  $H_2O$  із цієї сітки у випадку  $t < 100$  °С стає малоімовірним. На підставі цього доходимо висновку, що випаровуватися повинні активні молекули із об’ємної води через достатньо великі “вікна”, які завжди виникають під час утворення поверхневої кластерної сітки.

Щоб перевірити це припущення, ми здійснили дві серії дослідів випаровування води із розчинів 0,1 М NaCl з різними показниками рН – 3, 4, 5 і 6. Такий вибір рН пов’язаний з тим, що ізоелектрична точка води ( $\zeta = 0$ ) лежить поблизу рН 4, отже, поверхневі заряди



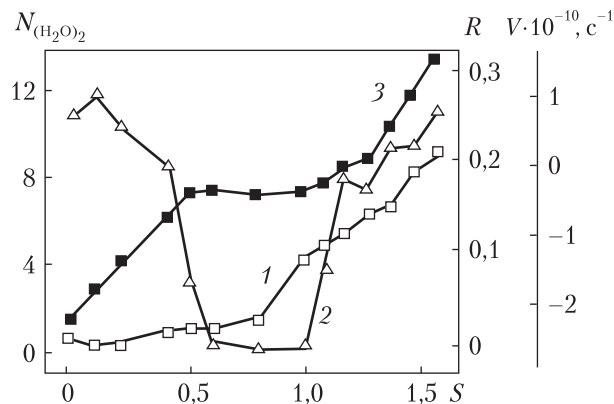
**Рис. 1.** Вплив рН на швидкість випаровування води за наявності силікагелю. Пунктиром позначені усереднені зміни швидкості при рН 5 (1) і рН 4 (2)

вище і нижче цієї точки будуть різними за знаком. Вихідні розчини готували шляхом корекції  $60 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ M NaCl}$  краплями  $0,01 \text{ M}$  і  $0,1 \text{ M HCl}$ . Готові розчини наливали у два однакові стаканчики по  $30 \text{ см}^3$  і поміщали по чотири проби в різні ексикатори, заряджені голубим силікагелем. В ексикаторі “а” визначали тільки зміни маси, а в паралельних дослідах “б” — також рН і  $E_h$  розчинів на початку, на 3-тю добу і в кінці дослідів. Швидкість випаровування виражали втраченою масою за добу. Основні результати дослідів серії “б” наведені на рис. 1. Дані для проб серії “а” були практично такими ж. Відзначимо, що покази рН і  $E_h$  у розчинах під час дослідів помітно змінювалися, але це не могло істотно вплинути на швидкість випаровування.

Як свідчать результати дослідження, в усіх пробах швидкість випаровування найвища впродовж перших двох діб, при цьому вона зменшується зі змінами рН у послідовності  $v(3) > v(4) > v(6) > v(5)$ . Пізніше величини  $v(6)$  і  $v(5)$  зменшуються практично прямолінійно і досягають на 21-шу добу рівня  $\sim 0,28$  г/добу. За цей час у пробі з рН 5 концентрація  $\text{NaCl}$  зростає лише до  $0,136$  моль/л. Тому прямолінійність змін  $v$  в обох випадках слід пов'язувати з поступовим збільшенням тиску парів над силікагелем в ексикаторі, який за час дослідів змінив свій колір на рожевий. Зовсім інша картина спостерігається в пробах з рН 3 і рН 4. Високі початкові швидкості випаровування тут стрімко зменшуються по затухаючих кривих, які поступово наближаються до стабільного рівня  $\sim 0,29$  г/добу. Отже, даний процес супроводжується явним зменшенням паропровідності поверхонь інтерфейсів повітря/вода. Візуальне обстеження проб серії “а” виявило, що на поверхні проб з рН 3 і 4 у центрі утворилися якісь прозорі плівки. У нашому випадку такі плівки могла утворити тільки розчинна у воді ортосилікатна кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , яка здатна розчинитись у воді, але в кислих умовах легко конденсується з утворенням прозорого полісилікату. Причиною її появи у воді інтерфейсу ми вважаємо часткове розчинення поверхні скла під впливом агресивних іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Відзначимо, що такий процес може відігравати важливу роль у природній міграції силіцію.

Очевидно, що подібна плівка утворювалась і в паралельних пробах серії “б”, але через часті перемішування помітити її було неможливо. Проте внаслідок її наявності поверхня води поступово ставала напівпроникною для молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Тому справжній вплив рН на швидкість випаровування можна оцінити лише за даними першого і другого замірів. Як видно, в цьому проміжку часу зміни  $v$  можна ще вважати прямолінійними, що свідчить про їх залежність від тиску парів у ексикаторі. Відмінність нахилу цих прямих від лінії 1 вказує

**Рис. 2.** Залежність числа емітованих димерів (1), ступеня шершавості (2) та швидкості випаровування (3) від ступеня насичення ( $S$ ) для чистої води при  $75\text{ }^\circ\text{C}$  [5]



на те, що структура і паропровідність поверхні відповідних розчинів різні. Причиною цієї різниці може бути різна густина поверхневої сітки Н-зв'язків, що зумовлює формування різної сумарної поверхні паропровідних „вікон”. Ще одним доказом справедливості концепції “вікон” в інтерфейсах повітря/вода можна вважати те, що на відміну від солей в розчинах сильних кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) зі збільшенням концентрації поверхневий натяг не зростає, а зменшується [4].

Описаний вище механізм молекулярного випаровування характерний для випадку, коли концентрація парів  $\text{H}_2\text{O}$  в газовій фазі далека від насичення, і можна нехтувати зворотним потоком молекул  $\text{H}_2\text{O}$  і їх адсорбцією на поверхні води. Випаровування в умовах насичення і пересичення розглядали автори [5] під час дослідження емісії димерів  $(\text{H}_2\text{O})_2$  із поверхні води в умовах рівноваги (спрощеним методом Монте-Карло з урахуванням енергії зв'язків між молекулами). Найважливіші результати цих розрахунків наведені на рис. 2, де показано специфічний вплив ступеня насичення ( $S$ ) парів води.

Як видно, загальна швидкість випаровування  $v$  представлена двома прямолінійними відрізками, які свідчать про зміну механізму випаровування при  $S = 0,8$ . Ця точка лежить у мінімумі шоруховатості (нерівності) поверхні і дуже близька до  $S = 1$ , коли масообмін між рідкою і газовою фазами припиняється. У цій області емісія  $(\text{H}_2\text{O})_2$  іде з постійною швидкістю, але при  $S < 0,5$  зменшується (прямує до нуля!), а при  $S > 1,0$  — прискорюються. Автори [5] вважають, що поверхня води частково схожа на поверхню твердих тіл, тому на ній можуть бути дефекти у вигляді мікроямок (“вакансії”) і острівців конденсату, які і відповідають за емісію димерів. Таке пояснення повністю ігнорує факт структурування поверхні. З другого боку, малоімовірно, щоб лінійно побудовані  $(\text{H}_2\text{O})_2$  могли легко проходити через “вікна” в поверхневій сітці кластерів.

Враховуючи характер емісії димерів (див. рис. 2), можна стверджувати, що вони утворюються практично тільки у разі бомбардування поверхні води молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  із газової фази, бо лише вони мають енергію, достатню для руйнування структури води. При  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , наприклад, питома ентальпія води дорівнює  $83,5$ , а ентальпія сухої пари —  $2337,7$  кДж/кг [6]. Отже, кожна газова молекула  $\text{H}_2\text{O}$  має в 30 раз більшу енергію. Крім цього, в газах ця енергія розподіляється нерівномірно [7] і в них чимало молекул  $\text{H}_2\text{O}$  мають її у 2–3 рази більшу від середньої. Тому найактивніші газові молекули  $\text{H}_2\text{O}$  можуть просто вибивати з поверхні води окремі її молекули і значно прискорювати випаровування при  $S > 1,0$ . При цьому імовірність такого процесу у “вікнах” значно більша, ніж на поверхневих кластерах, де енергія Н-зв'язків значно посилена. За сприятливих співвідношень енергій і взаємної орієнтації газові молекули можуть зв'язуватися з поверхневими і утворювати димери. За

такого механізму пароутворення стає зрозумілим, чому в дуже сухому повітрі ( $S$  близький до нуля) димери утворюватися не можуть. У разі слабкої вологості ( $S < 0,5$ ) емісія їх повинна бути пропорційною до величини  $S$ . В області  $S = 0,6 \div 1,0$ , коли практично відсутній міжфазний обмін, можна припускати, що вся поверхня покривається шаром адсорбованої води, а зі стабілізацією активної поверхні стабілізується емісія  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Якщо  $S > 1,1$ , починається конденсація парів на поверхні, її кластерна сітка покривається “молодою водою” і розчиняється в ній. Через сильну турбулізацію поверхні нова кластерна сітка на ній утворитися не може. Тому в міру збільшення  $S$  зростає загальна швидкість випаровування, а з нею і швидкість емісії димерів. Можна очікувати, що конденсат у таких умовах не буде мати електричного заряду і матиме дуже низький поверхневий натяг.

Особливий характер має випаровування води у разі дуже низького тиску, що зумовлює зниження її температури кипіння. Так, температура кипіння води за умов атмосферного тиску (760 торр) становить  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , якщо  $P = 100$  торр –  $52,3\text{ }^\circ\text{C}$ , а якщо  $P = 17,5$  торр –  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Очевидно, що кипіння спричиняє руйнування не тільки поверхневої сітки кластерів води, але й усього інтерфейсу, разом з його ПЕШ. Причому якась частка цього інтефейсу внаслідок розриву бульбашок переходить у пар (аерозоль). Тому звичайна дистильована вода завжди містить сліди елементів, які входили в її склад до дистиляції. У роботі [8] показано, що подібний процес “поверхневого кипіння” може відбуватися і без утворення бульбашок при температурах на  $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}$  нижчих. Розчини калієвих солей ( $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ) під час інтенсивного випаровування в атмосфері сухого газу ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ) виділяють у газову фазу помітні кількості калію вже при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Але розчини  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  і натрієвих солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ) такого “сольового ефекту” не дають навіть при  $95\text{ }^\circ\text{C}$ . Це показує, що процес поверхневого кипіння (ПК) можна застосовувати для дослідження складу інтерфейсів водних розчинів у відносно м’яких умовах.

Приблизне уявлення про склад продуктів ПК для чистої води можуть дати результати прецизійних мас-спектроскопічних дослідів [9], для яких проби парів готувалися різ-

**Відносна інтенсивність іонних сигналів у мас-спектрі молекулярного пучка із суміші аргону та парів води, приготовленої при  $52\text{ }^\circ\text{C}$  [9]**

Номер з. п.	Маса, в. м. о.	Інтенсивність, в. о.	Формула	Номер з. п.	Маса, в. м. о.	Інтенсивність, в. о.	Формула
1	17	0,029	ОН	13	73	0,1379	$(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}$
2	18	1	$\text{H}_2\text{O}$	14	80	2,247	$\text{Ar}_2$
3	19	1,142	$(\text{H}_2\text{O})\text{H}$	15	90	0,0078	$(\text{H}_2\text{O})_5$
4	36	0,090	$(\text{H}_2\text{O})_2$	16	91	0,069	$(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}$
5	37	0,657	$(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}$	17	98	0,058	$\text{Ar}_2(\text{H}_2\text{O})$
6	40	118	$\text{Ar}$	18	99	0,017	$\text{Ar}_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}$
7	54	0,049	$(\text{H}_2\text{O})_3$	19	109	0,032	$(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}$
8	55	0,267	$(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}$	20	120	0,292	$\text{Ar}_3$
9	57	0,029	$\text{ArOH}$	21	127	0,020	$(\text{H}_2\text{O})_7\text{H}$
10	58	0,123	$\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})$	22	145	0,014	$(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}$
11	59	0,040	$\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})\text{H}$	23	160	0,011	$\text{Ar}_4$
12	72	0,021	$(\text{H}_2\text{O})_4$	24	163	0,010	$(\text{H}_2\text{O})_9\text{H}$

ними способами, в тому числі за близьких до ПК умов. У таблиці наведено опис спектра для проби, яка готувалася за умов випаровування дистильованої води в камеру, з якої відкачано повітря до тиску  $10^{-4}$  торр. Після стабілізації складу парів до них добавляли аргон (до 2,5 бар). Як впливає з аналізу даних таблиці, вода у мас-спектрі представлена двома видами іонізованих частинок: протонізованими кластерами  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}$  з  $n = 1 \div 9$  і молекулярними асоціатами  $(\text{H}_2\text{O})_n$  при  $n = 1 \div 5$ . Поява в парах  $\text{OH}$  та  $\text{AgOH}$  показує, що деякі молекули  $\text{H}_2\text{O}$  в іонізованій камері апарата розпадаються на радикали  $\text{H}^\bullet$  і  $\text{OH}^\bullet$ , які практично не впливають на склад парів. Відзначимо, що атоми  $\text{Ag}$  після іонізації утворюють досить стабільні асоціати з різними компонентами газової фази ( $\text{Ar}_2$ ,  $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})\text{H}$  та ін.). Автори [9] вважають, що усі кластери води утворювалися тут уже в самому мас-спектрометрі, але допускали існування деяких з них і у вихідній пробі парів. Ми вважаємо, що таке пояснення необгрунтоване і навіть суперечить іншим даним цієї статті.

Справді, крім наведеного в таблиці спектра для 325 К (52 °С) в ній є спектр для аналогічної проби парів, одержаних для води при 300 К (27 °С). Порівняння цих двох спектрів показує, що в спектрі для 27 °С зберігаються усі компоненти спектра для 52 °С (дуже ослаблені), крім іонізованих молекулярних кластерів ряду  $(\text{H}_2\text{O})_2 - (\text{H}_2\text{O})_5$ . Це свідчить про те, що механізм випаровування води при 27 і 52 °С мусить бути різним. Є усі підстави припускати, що при 27 °С руйнівний механізм ПК припинився і його замінила звичайна емісія молекул  $\text{H}_2\text{O}$  із поверхні води. Висока концентрація  $\text{H}_2\text{O}$  в пробі парів забезпечила появу в іонізованій камері асоціатів з іонізованими атома аргону і їх кластерами (від  $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})$  до  $\text{Ar}_4(\text{H}_2\text{O})$ ), а також іонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ , які дуже легко в газовій фазі приєднують вільні молекули  $\text{H}_2\text{O}$  з утворенням протоіонізованих кластерів від  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}$  до  $(\text{H}_2\text{O})_9\text{H}$ . В умовах ПК при 52 °С, крім описаних вище, важливу роль повинні відігравати продукти руйнування інтерфейсу повітря/вода — нові нейтральні і протоіонізовані частинки. Із них особливої уваги заслуговують нейтральні асоціати від  $(\text{H}_2\text{O})_2$  до  $(\text{H}_2\text{O})_5$ , стійкість яких набагато менша від протоіонізованих. В мас-спектрометрі вони легко іонізуються і дають відповідні сліди на мас-спектрі. Протонізовані асоціати можуть фіксуватися на мас-спектрі і без додаткової іонізації. В результаті і виникає складний мас-спектр з перевагою протонізованих кластерів над простими молекулярними, що ще раз підтверджує явно кислотний характер води в інтерфейсі повітря/вода.

Таким чином, результати досліджень свідчать про те, що молекулярний механізм випаровування води не є строго визначеним процесом. Він виявився дуже чутливим до зовнішніх умов, особливо до тиску парів, загального тиску і температури. Залежно від співвідношення цих факторів можуть виникати три різні механізми:

- 1) пряма емісія молекул  $\text{H}_2\text{O}$  з поверхні води через “вікна” в поверхневій кластерній сітці (при  $S < 0,5$  та невисоких значеннях температури і тиску);
- 2) прискорена емісія  $\text{H}_2\text{O}$  і  $(\text{H}_2\text{O})_2$  із поверхні води під час бомбардування її активними молекулами із газової фази (при  $S > 1,0$  та різних значеннях температури і тиску);
- 3) руйнування поверхневої сітки кластерів у режимі поверхневого кипіння (при низькому тиску і підвищеній температурі).

В природних умовах поширені тільки два перших механізми: перший характерний для поверхневих вод планети, другий — для атмосферних у хмарах аерозолів з їх величезною загальною поверхнею краплинок. Третій тип часто зустрічається в різних технологічних процесах.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Кнаке О., Странский И. Н. Механизм испарения. *Успехи физ. наук.* 1959. **68**, вып. 2. С. 261–305.
2. Кушнір С.В. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз). *Мінералог. зб.* 2012. № 62, вип. 2. С. 236–245.
3. Кушнір С.В. Молекулярна модель будови інтефейсу повітря/вода та її вплив на швидкість випаровування води (фізико-хімічний аналіз). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 1. С. 55–62. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.055>
4. Wang P, Anderko A., Young R.D. Modeling surface tension of concentrated and mixed-solvent electrolyte systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. **50**. P. 4086–4098.
5. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Эмиссия димеров со свободной поверхности нагретой воды. *Прикл. механика и техн. физика.* 2014. **55**, № 5. С. 115–125.
6. Ривкин С.А., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. Москва: Энергия, 1980. 423 с.
7. Кушнір Р.М. Загальна фізика. Механіка. Молекулярна фізика. Львів: Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2003. 404 с.
8. Кушнір С.В., Кость М.В., Козак Р.П., Сахнюк І.І. “Поверхнєве кипіння” з сольовим ефектом як новий вид переходу солей в газову фазу із водних розчинів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2017. № 12. С. 68–72. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.12.068>
9. Ходорковский М.А., Артамонова Т.О., Мурашов С.В., Michael D., Ракчеева Л.П., Беляева А.А., Тимофеев Н.А., Мельников А.С., Шахмин А.Л. Исследование состава смеси паров воды с аргонном методом масс-спектрометрии сверхзвукового молекулярного пучка. *Журн. техн. физики.* 2007. **77**, вып. 10. С. 16–23.

Надійшло до редакції 27.09.2018

REFERENCES

1. Knahe, O. & Stranskiy, I. N. (1959). Evaporation mechanism. *Uspekhi fiz. nauk*, 68, No. 2, pp. 261-305 (in Russian).
2. Kushnir, S. V. (2012). Structure and properties of clear water under different thermobaric conditions (physical-chemical analysis). *Mineralog. zb.*, No. 2, Iss. 62, pp. 236-245 (in Ukrainian).
3. Kushnir, S. V. (2019). A molecular model of the air / water interface structure and its influence on the water evaporation speed (physico-chemical analysis). *Dopov. Nac. akad. Nauk Ukr.*, No. 1, pp. 55-62 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.055>
4. Wang, P., Anderko, A., & Young, R. D. (2011). Modeling surface tension of concentrated and mixed-solvent electrolyte systems. *Ind. Engineering Chemistry Research.*, 50, pp. 4086-4098.
5. Bochkarev, A. A. & Polyakova, V. I. (2014). Emission of dimers from free-form of the heated water. *Prikl. mehanika i tehn. fizika*, 55, No. 5, pp. 115-125 (in Russian).
6. Rivkin, C. A. & Aleksandrov, A. A. (1980). *Thermophysical properties of water and aquatic steam.* Moscow: Energiya (in Russian).
7. Kushnir, R. M. (2003). *General physics. Mechanics. Molecular physics.* Lviv: Vyd. Tsentr LNU im. I. Franka (in Ukrainian).
8. Kushnir, S. V., Kost', M. V., Kozak, R. P. & Sachnuyk, I. I. (2017). “Surface boiling” with the salt effect as a new kind of the transition of salts in the gas phase from aqueous solutions. *Dopov. Nac. akad. Nauk Ukr.*, No. 12, pp. 68-72 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.12.068>
9. Khodorkovsky, M. A., Artamonova, T. O., Murashov, S. V., Michael, D., Rakcheeva, L. P., Belyaeva, A. A., Timofeev, N. A., Melnikov A. S. & Shakhmin, A. L. (2007). Investigation of the composition of a mixture of water vapor with argon by the mass spectrometry method of a supersonic molecular beam. *Zhurn. tehn. fiziki*, 77, No. 10, pp. 16-23 (in Russian).

Received 27.09.2018

С.В. Кушнір, М.В. Кость, І.І. Сахнюк

Институт геологии и геохимии полезных ископаемых НАН Украины, Львов

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

#### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

На основе анализа литературных и собственных экспериментальных данных выявлено существование трех молекулярных механизмов испарения, которые могут проявлять себя при различных соотношениях давления ( $P$ ), температуры ( $T$ ) и степени насыщения паров ( $S$ ): I – эмиссия молекул  $H_2O$  через “окна” в поверхностной кластерной сетке при  $S < 0,5$  и сниженных значениях  $P$  и  $T$ ; II – ускоренная эмиссия  $H_2O$  и  $(H_2O)_2$  при бомбардировке всей поверхности молекулами  $H_2O$  с газовой фазы при  $S > 1$  и различных значениях  $P$  и  $T$ ; III – разрушение поверхностной кластерной сетки в режиме поверхностного кипения при низких значениях  $P$  и повышенных  $T$ . В естественных условиях главную роль играют механизмы I (поверхностные воды) и II (водные аэрозоли атмосферы).

**Ключевые слова:** механизмы испарения воды, интерфейс воздух/вода, эмиссия молекул воды, кластеры, поверхностное кипение.

S.V. Kushnir, M. V. Kost, I. I. Sakhnyuk

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine, Lviv

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

#### MOLECULAR MECHANISMS OF WATER EVAPORATION (PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS)

Based on the analysis of the literary and our own experimental data, the existence of three molecular evaporation mechanisms that can manifest themselves at different pressure ( $P$ ) ratios, temperature ( $T$ ), and vapor saturation ( $S$ ) is revealed. I – emission of  $H_2O$  molecules through the “windows” in the surface cluster grid at  $S < 0.5$  and reduced  $P$  and  $T$ ; II – accelerated emission of  $H_2O$  and  $(H_2O)_2$ , when the entire surface is bombarded with  $H_2O$  molecules from the gas phase at  $S > 1$  and various  $P$  and  $T$ ; III – destruction of the surface cluster mesh in the surface boiling mode at low  $P$  and elevated  $T$ . Under natural conditions, the main role is played by the mechanisms I (surface water) and II (water aerosols of the atmosphere).

**Keywords:** water evaporation mechanisms, air / water interface, emission of water molecules, clusters, surface boiling.