

А.М. КУЦИК, В.В. ОБУХОВСЬКИЙ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Вул. 64, Володимирська, Київ 01033; e-mail: a.m.kutsyk@gmail.com, vobukhovsky@yandex.ru)

НЕЛІНІЙНА ДИФУЗІЯ У РІДКОМУ РОЗЧИНІ ДІЕТИЛОВОГО ЕФІРУ З ХЛОРОФОРМОМ

УДК 538.93

Розглянуто нелінійну дифузію у бінарному рідкому розчині діетилового ефіру з хлороформом за умови протікання реакції комплексоутворення. Показано, що врахування можливості утворення комплексу $[A_1B_1]$ дозволяє пояснити нелінійну концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії. Результати розрахунків було порівняно із результатами інших підходів. Було показано, що нелінійна модифікація закону Фіка найкраще описує експериментальні результати, тобто дає найменшу величину середнього відносного відхилення.

Ключові слова: нелінійна дифузія, коефіцієнт взаємної дифузії, комплексоутворення, діетиловий ефір, хлороформ.

1. Вступ

З процесом дифузійного масопереносу доводиться зустрічатися у багатьох хімічних та технологічних процесах, де він відіграє важливу роль [1, 2]. Тому коректне визначення законів дифузії є важливим не лише з теоретичної точки зору, а має і практичну цінність.

Явища переносу у розчинах тісно пов'язані зі структурою рідини та змінами цієї структури, що відбуваються внаслідок розчинення. Труднощі врахування міжмолекулярної взаємодії поки що не дозволяють довести теорію розчинів до рівня, досягнутого у розробці теорій газового та твердого станів [3]. Саме відсутність завершеної теорії рідин призвела до існуючого розмаїття підходів до опису взаємної дифузії у рідких молекулярних розчинах [4–18].

Наявність відносно сильних напрямлених міжмолекулярних взаємодій між компонентами розчину може призводити до утворення асоціатів та комплексів [19]. Ідея про вплив хімічних перетворень на властивості розчинів була вперше ви-

словлена Д.І. Менделєєвим і покладена в основу його вчення про розчини [20]. Ця ідея, збагачена новими уявленнями методами теорії міжмолекулярних взаємодій та новими можливостями експериментального вивчення розчинів, широко використовується і розвивається в теперішній час [21].

Асоціат (комплекс) можна визначити як групу молекул рідкої системи, що мають певну внутрішню (просторову, орієнтаційну) структуру, зумовлену утворенням міжмолекулярних зв'язків, час життя яких щонайменше на порядок перевищує період міжмолекулярних коливань. Асоціатами будемо називати групи, що утворені молекулами одного сорту; комплексами — групи, які утворені молекулами різних сортів¹ [19, 22].

Врахування впливу асоціації та комплексоутворення на процес взаємної дифузії у рідких розчинах можна здійснити у рамках нелінійної модифікації закону Фіка [24, 25]. Метою роботи є застосування даного підходу для опису концентраційної

¹ Ця термінологія є доволі зручною, проте не є загальноприйнятою. В літературі зустрічається й інша термінологія [23].

залежності коефіцієнта взаємної дифузії у рідкому розчині діетилового ефіру із хлороформом та кількісне порівняння результатів із існуючими теоріями, зокрема Даркена, Вігнеса, Могґріджа та ін. [5, 7, 9, 11, 13, 17].

2. Основні підходи до опису взаємної дифузії

Класичний закон Фіка пов'язує потік частинок із градієнтом їх концентрації:

$$\mathbf{j}_1 = -D_{12} \nabla c_1, \quad (1)$$

де D_{12} – фіковський коефіцієнт взаємної дифузії. Численні експериментальні дослідження показують, що він суттєво залежить від концентрації. Тому було зроблено чимало спроб пояснення цієї залежності [4–18].

З позицій нерівноважної термодинаміки рушійною силою процесів масопереносу є градієнт хімічного потенціалу. При сталих температурі та тиску потік частинок можна записати як [26]:

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{D_0 c_1}{RT} \nabla \mu_1. \quad (2)$$

Хімічний потенціал компоненти розчину можна подати у вигляді

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1, \quad (3)$$

де a_1 – активність компоненти 1 (для ідеального розчину активність збігається із молярною часткою компоненти x_1). Підстановка виразу (3) в (2) дозволяє переписати потік як

$$\mathbf{j}_1 = -D_0 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right) \nabla c_1. \quad (4)$$

Порівняння із законом Фіка дає такий вираз для коефіцієнта взаємодифузії:

$$D_{12} = D_0 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (5)$$

Вперше цей вираз для коефіцієнта взаємної дифузії було отримано Шрайнером у 1922 році [27]. D_0 у рівнянні (5) можна розглядати як деяку ефективну рухливість частинки, а множник $\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)$ – термодинамічний фактор, що враховує дію “сил” на

дифундуючу молекулу внаслідок існування градієнта хімічного потенціалу. Для виведення рівняння (4) припускається, що частинка рухається у неперервному нерухомому середовищі. Врахування того, що молекули розчинника також беруть участь у дифузійному переносі, призводить до відомого виразу Даркена [5]:

$$D_{12} = (D_1^* x_2 + D_2^* x_1) \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right), \quad (6)$$

де D_1^* , D_2^* – коефіцієнти дифузії мічених частинок (трасерні коефіцієнти дифузії)². Як і коефіцієнт взаємної дифузії, трасерний коефіцієнт дифузії може бути функцією складу (концентрації) розчину [28]. Використання трасерних коефіцієнтів самодифузії можливе лише тоді, коли ці коефіцієнти можна пов'язати із рухом окремої частинки, а це справедливо лише тоді, коли частинки не взаємодіють одна з одною. Наявність взаємодії між частинками призводить до того, що їх рух стає зкорельованим і тому потрібно враховувати такі ефекти, як комплексоутворення тощо.

Рівняння Даркена (6) є ефективним лише для опису коефіцієнтів взаємної дифузії у металевих сплавах і розчинів, які близькі до ідеальних. Незважаючи на це, рівняння Даркена стало основою багатьох інтерполяційних схем. Зокрема, замість трасерних коефіцієнтів використовують коефіцієнти взаємодифузії у нескінченно розбавлених розчинах, а також використовують додаткове усереднення по в'язкості [1].

Використовуючи модель локального складу для бінарних розчинів, Лі та інші [13] модифікували вираз Даркена для коефіцієнта взаємодифузії таким чином:

$$D = \left(\frac{\phi_{22} \bar{V}}{\bar{V}_2} D_1^* + \frac{\phi_{11} \bar{V}}{\bar{V}_1} D_2^* \right) \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right), \quad (7)$$

де ϕ_{ii} – так звані локальні об'ємні частки; \bar{V}_1 , \bar{V}_2 , \bar{V} – молярні об'єми компонент 1, 2 і розчину від-

² Трасерний коефіцієнт дифузії є більш загальним поняттям, ніж коефіцієнт самодифузії. Він відноситься до дифузії міченого компонента (індикатора) в однорідній (не обов'язково однокомпонентній) суміші [1, 28]. У випадку бінарної суміші граничні значення трасерного коефіцієнта дифузії при $x_1 \rightarrow 1$ збігаються із коефіцієнтом самодифузії $D_1^*(x_1 \rightarrow 1) = D_1^0$, а при $x_1 \rightarrow 0$ – із коефіцієнтом взаємодифузії у нескінченно розбавленому розчині $D_1^*(x_1 \rightarrow 0) = D_{12}^0$.

повідно. Доцільність переходу до локальних об'ємних часток впливає із концепції локального складу Вільсона [29], адже локальний склад значно відрізняється від макроскладу (наявні ефекти різних взаємодій, включаючи асоціацію). Згідно з Вільсоном локальні об'ємні частки визначаються таким чином:

$$\phi_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}}, \quad \phi_{11} = \frac{x_2}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}}, \quad (8)$$

де Λ_{ij} – параметри Вільсона (можна отримати із експериментів). Для передбачення поведінки коефіцієнта взаємодифузії (7) також необхідно знати значення трасерних коефіцієнтів дифузії D_i^* . Проте у роботі [13], використовуючи припущення, що молекули обох сортів дифундують не поодиноці, а у складі кластерів (розмір яких залежить від концентрації розчину), було отримано такі вирази для трасерних коефіцієнтів дифузії:

$$D_i^* = \frac{D_i^0 \eta_i}{\eta} \left(\frac{n_i^0}{1 + (n_i^0 - 1)x_i} \right)^{1/2}, \quad i = 1, 2, \quad (9)$$

де D_i^0 – коефіцієнт самодифузії компоненти i ; η_i , η – коефіцієнти в'язкості компоненти i та розчину відповідно; n_i^0 – розмір кластера дифундуючих частинок у випадку самодифузії

$$n_1^0 = \left(\frac{\eta_2 D_{21}^0}{\eta_1 D_1^0} \right)^{1/2}, \quad n_2^0 = \left(\frac{\eta_1 D_{12}^0}{\eta_2 D_2^0} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

($D_{12}^0 = D_{12}(x_1 \rightarrow 0)$, $D_{21}^0 = D_{12}(x_1 \rightarrow 1)$ – коефіцієнти взаємодифузії у нескінченно розбавлених розчинах).

У роботах Могґріджа та Д'Агостіно [17, 30, 31] було узагальнено вираз Даркена для коефіцієнта взаємодифузії, використовуючи ідеї теорії критичних явищ. В околі критичної точки температурна залежність коефіцієнта дифузії дається виразом

$$D_{12} = D_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\alpha, \quad (11)$$

де T_c – критична температура, D_0 – температурно-незалежна стала, $\alpha = 0,62-0,685$ – параметр теорії (значення якого трохи варіюється залежно від підходу). В рамках підходу [17, 30, 31] термодинамічний фактор має просту температурну залежність:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right) = \left(\frac{T - T_c}{T} \right). \quad (12)$$

Останнє є справедливим, якщо надлишкова енергія Гіббса є практично незалежною від температури (часто достатньо справедливе припущення для малого температурного діапазону, оскільки зазвичай переважає ентропійний член).

Припускаючи справедливість виразів (11) та (12), порівнюючи їх з (5), можна модифікувати вираз Даркена (6) і записати такий вираз для коефіцієнта взаємної дифузії [30]:

$$D_{12} = (x_1 D_2^* + x_2 D_1^*) \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)^\alpha. \quad (13)$$

Перехід від (6) до (13) не є строго обґрунтованим, проте рівняння (13) дозволило з розумною точністю описати концентраційну залежність коефіцієнтів взаємодифузії низки систем [17]. Однак воно виявилось непридатним для сильно асоційованих систем, зокрема, для розчинів алкохолів у неполярних розчинниках, а також для розчину ацетон-хлороформ. Для цих систем треба врахувати ефекти, пов'язані із асоціацією [32, 33].

Існує низка підходів до опису коефіцієнта взаємної дифузії, що базується на кінетичній теорії Ейрінга [4, 7, 9, 11, 12, 16, 18]. Згідно з цими теоріями припускається, що процес дифузії можна описати аналогічно швидкості мономолекулярної реакції, включаючи проміжне утворення такої конфігурації частинки та її оточення, яке можна розглядати як активований стан. Під час свого руху молекула розчиненої речовини повинна подолати потенціальний бар'єр, що розділяє два рівноважних стани, що відповідають двом сусіднім розміщенням молекули. Коефіцієнт взаємної дифузії в ідеальних розчинах записується як

$$D = \lambda^2 k, \quad (14)$$

де λ – відстань між двома сусідніми позиціями, k – частота перескоків. Для неідеальних розчинів вираз (14) потрібно помножити на величину термодинамічного фактора [34]:

$$D_{12} = \lambda^2 k_{\text{eff}} = \lambda^2 k \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (15)$$

Рівняння (14) та (15) були виведені з використанням припущення про нерухомість розчинника. Врахування можливості стрибків молекул розчинника приводить до такого виразу, який було тео-

ретично обґрунтовано Куллінаном [35]:

$$D_{12} = (D_{12}^o)^{x_2} (D_{21}^o)^{x_1} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (16)$$

Рівняння (14) вперше було отримано Віґнесом емпірично при дослідженні концентраційної поведінки коефіцієнта взаємодифузії набору сумішей [7]. Зазвичай, рівняння Віґнеса дає гарні результати для ідеальних (чи близьких до ідеальних) розчинів. Для сильно неідеальних розчинів рівняння дає значення, які значно відрізняються від експериментальних. Проте поряд із рівнянням Даркена, рівняння Віґнеса широко використовується як основа для емпіричних модифікацій.

Головним недоліком виразів, де використовується термодинамічний фактор, є відсутність методики обчислення останнього, а, вірніше, відсутність єдиної термодинамічної моделі для визначення надлишкової енергії Гіббса (з якою пов'язаний термодинамічний фактор) [29]. Тому навіть використовуючи один вираз Даркена чи Віґнеса, використання різних термодинамічних моделей призводить до різних результатів [11, 16, 18].

У загальному випадку рівноважні відстані, які проходять частинки (розчиненої речовини та розчинника) за час стрибка, не дорівнюють одна одній $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda$. Узагальнення на даний випадок було зроблено Хе [9]. Він отримав такий вираз:

$$D_{12} = (D_{12}^0)^{x_2} (D_{21}^0)^{x_1} (x_2 \xi_1^{x_1} + x_1 \xi_2^{x_2}), \quad (17)$$

де ξ_1, ξ_2 – емпіричні константи. Аналіз більше тридцяти бінарних сумішей показав, що рівняння Хе дає кращі результати, ніж рівняння Віґнеса. Проте область його застосування є доволі обмеженою – воно непридатне для сильноасоційованих систем, таких як розчини води, спиртів та аніліну (виключенням є бінарні розчини спиртів).

Подальший розвиток теорії Ейрінга був зроблений Хсу і Ченом в моделі, яку було названо UNIDIF [11]. Вираз для коефіцієнта взаємодифузії ідентичний (14), тільки відстань між сусідніми рівноважними позиціями λ_{12} береться як середнє геометричне по концентрації:

$$\lambda_{12} = \lambda_1^{x_2} \lambda_2^{x_1}. \quad (18)$$

Частота перескоків k_{12} , у свою чергу, визначається як

$$\ln k_{12} = x_1 \left(\frac{\partial \ln k_{am}}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln k_{am}}{\partial x_1} \right). \quad (19)$$

Частота перескоків k_{am} молекул між рівноважними позиціями визначається згідно з ґратковою моделлю розчинів:

$$k_{am} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{k_B T}{2\pi M_i} \right)^{\frac{x_i}{2}} \exp \left(\frac{N_C}{2k_B T} \sum_{i=1}^n x_i q_i \sum_{j=1}^n U_{ji} \theta_{ji} \right), \quad (20)$$

де N_C – координаційне число; q_i – площа поверхні компоненти i ; U_{ji} – потенціальна енергія взаємодії між компонентами j та i ; θ_{ji} – параметр локального складу, який пов'язаний із середньою часткою площі поверхні компонент i та j . Параметри в рівнянні (20) такі ж, як і моделі UNIQUAC (див. додаток А), тому модель для дифузії була названа по аналогії як UNIDIF. Коефіцієнт взаємної дифузії набуває такого вигляду:

$$D_{12} = (D_{12}^o)^{x_2} (D_{21}^o)^{x_1} \exp \left(2 \left\{ x_1 \ln \frac{x_1}{\phi_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{\phi_2} \right\} + 2x_1 x_2 \left\{ \frac{\phi_1}{x_1} \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) + \frac{\phi_2}{x_2} \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \right\} + \left\{ x_2 q_1 [(1 - \theta_{21}^2) \ln \tau_{21} + (1 - \theta_{22}^2) \tau_{12} \ln \tau_{12}] + x_1 q_2 [(1 - \theta_{12}^2) \ln \tau_{12} + (1 - \theta_{11}^2) \tau_{21} \ln \tau_{21}] \right\} \right), \quad (21)$$

де ϕ_1, ϕ_2 – об'ємні частки компонент 1 і 2 відповідно; параметри λ_1, λ_2 приймаються пропорційними кубічному кореневі із молярного об'єму чи об'ємному параметрові у моделі UNIQUAC;

$$\tau_{12} = \exp \left(- \frac{N_C (U_{12} - U_{22})}{2k_B T} \right),$$

$$\tau_{21} = \exp \left(- \frac{N_C (U_{21} - U_{11})}{2k_B T} \right)$$

– параметри взаємодії, які в моделі UNIDIF є підґоночними параметрами.

Альтернативний підхід до опису коефіцієнта взаємної дифузії був запропонований А. Шапіро [14]. Його теорія, названа “флуктуаційною теорією дифузії”, базується на термодинаміці незворотних процесів, а саме на лінійній феноменологічній теорії Онсагера. Згідно з цією теорією, термодинамічні потоки, що виникають в системі, є лінійними комбінаціями термодинамічних сил. Дифузійний

потік для n -компонентної суміші не взаємодіючих компонент береться у звичайному вигляді

$$\mathbf{j}_i = \sum_{j=1}^{n-1} L_{D,ij} \mathbf{X}_D^j. \quad (22)$$

Стандартна теорія дифузії, що базується на термодинаміці нерівноважних процесів, не дає великих переваг при вивченні звичайної дифузії, проте вона є базовою при розгляді явищ накладання декількох градієнтів різної природи.

Флуктуаційна теорія Шапіро пов'язує матрицю феноменологічних коефіцієнтів \mathbf{L}_D із так званою матрицею переходу \mathbf{L}_{Tr} таким чином:

$$\mathbf{L}_D = \mathbf{G} \bar{\mathbf{L}}_{Tr} \mathbf{G}^T, \quad \bar{\mathbf{L}}_{Tr} = \frac{1}{2} (\mathbf{L}_{Tr} + \mathbf{L}_{Tr}^T). \quad (23)$$

Матриця \mathbf{G} залежить від вибору термодинамічних потоків та сил.

У свою чергу, матриця переходу \mathbf{L}_{Tr} є добутком трьох складових, які включають в себе матрицю опору \mathbf{L}_R та внески у дифузійний масопереніс – кінетичний \mathbf{L}_K та термодинамічний \mathbf{L}_T :

$$\mathbf{L}_{Tr} = \frac{1}{4} \mathbf{L}_K \mathbf{L}_T \mathbf{L}_R. \quad (24)$$

У випадку бінарної дифузії кінетична матриця \mathbf{L}_K має розмірність 2×2 . Вона враховує внески від молекулярного руху і визначається як діагональна матриця середніх молекулярних швидкостей u_i різних компонент:

$$L_{K,ij} = \delta_{ij} u_j, \quad u_j = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_j}}, \quad (i, j = 1, 2). \quad (25)$$

Термодинамічна матриця \mathbf{L}_T :

$$\mathbf{L}_T = \mathbf{F}^{-1} \quad (26)$$

має розмірність 3×2 і виражається через матрицю \mathbf{F} похідних ентропії по молярних густинах c_i та внутрішній енергії U :

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \frac{\partial^2 S}{\partial c_i \partial c_j}, \\ F_{i,n+1} &= F_{n+1,i} = \frac{\partial^2 S}{\partial c_i \partial U}, \\ F_{n+1,n+1} &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \quad (i, j = 1, 2). \end{aligned} \quad (27)$$

Матриця опору \mathbf{L}_R , яка має розмірність 2×3 , враховує опір, який чинять молекулярному рухові інші молекули. Вона виражається через так звані довжини проникнення Z_i [14]:

$$\begin{aligned} L_{R,ij} &= \delta_{ij} Z_i(\mathbf{N}, U) - N_i \frac{\partial Z_i(\mathbf{N}, U)}{\partial N_i}, \\ L_{R,i,n+1} &= -N_i \frac{\partial Z_i(\mathbf{N}, U)}{\partial U} \quad (i = 1, \dots, 2). \end{aligned} \quad (28)$$

Згідно з Шапіро, довжина проникнення – це середня відстань переміщення частинки, після якої вона “забуває” свою початкову швидкість. Довжини проникнення можна отримати за допомогою моделювання методами молекулярної динаміки [36] або використовуючи інтерполяційні формули [15, 37]. Оскільки залежності коефіцієнтів дифузії від довжин проникнення є нетривіальними, інтерполяційні формули повинні мати вигляд простих залежностей із декількома підгоночними параметрами. Зокрема, в роботах [15, 37] було використано такі інтерполяційні формули:

$$\begin{aligned} Z_i &= \sqrt{\frac{M_i}{M_{\text{mix}}}} A_i \exp(-B_1 c_1 - B_2 c_2), \\ Z_i &= \sqrt{\frac{M_i}{M_{\text{mix}}}} A_i (1 - B_1 c_1 - B_2 c_2 - \\ &\quad - B_{12} c_1 c_2 / (c_1 + c_2)) \end{aligned} \quad (29)$$

(тут M_i , M_{mix} – молярні маси компоненти i і розчину відповідно).

Згідно із Шапіро [15] для бінарної суміші маємо лише одне значення L_D , а коефіцієнт взаємної дифузії записується як

$$D_{12} = L_D \frac{M_{\text{mix}}}{M_1 M_2 T} \left(\frac{1}{x_1 M_2} \frac{\partial \ln \mu_2}{\partial c_2} + \frac{1}{x_2 M_1} \frac{\partial \ln \mu_1}{\partial c_1} \right). \quad (30)$$

Основною перевагою флуктуаційної теорії дифузії є розгляд багатоконпонентних систем. Проте визначення термодинамічної матриці \mathbf{L}_T є достатньо громіздкою процедурою. Також необхідно мати певну термодинамічну модель для рівняння стану, оскільки необхідно обчислити похідні від ентропії системи. Проте, найбільше труднощів викликає визначення матриці опору (точніше довжин проникнення, від яких вона залежить). Точність опису концентраційної залежності коефіцієнта взаємодифузії залежить від вигляду інтерполяційної

формули для довжини проникнення і від кількості підгоночних параметрів. Збільшення їх кількості (із трьох до чотирьох) дозволило із непоганою точністю описати концентраційні залежності коефіцієнта дифузії для багатьох розчинів малої молекулярної ваги. Виключення становлять сильно асоційовані розчини із водою та розчини алкохолів [15].

3. Врахування впливу процесів комплексоутворення

Незважаючи на те, що комплекси, які утворюються при розчиненні однієї речовини у іншій, є хімічно нестійкими, вони істотно впливають на процес дифузії. При врахуванні таких процесів взаємодії розчин розглядається як багатокомпонентний, що складається із незв'язаних (чистих) компонент, а також асоціатів та комплексів.

Швидкості реакцій комплексоутворення є настільки великими, що локальна система встигає прийти до стану рівноваги за час, що набагато менший за характерний час масопереносу (дифузії). Тому в багатокомпонентних розчинах можна поруч зі звичайними дифузійними потоками чистих компонент розглядати додаткові потоки, які пов'язані із взаємною дифузією комплексів та асоціатів. Зазвичай, у літературі вводять додаткові потоки, які визначаються першим законом Фіка [38–44]. Проте за наявності взаємодії між частинками такі потоки є нелінійними, оскільки транспорт частинок одного сорту автоматично супроводжується перенесенням частинок іншого сорту. У частковому випадку взаємодії типу “виключеного об'єму” нелінійні рівняння масопереносу було виведено в межах моделі ґраткового газу [45–49].

Такий самий вигляд нелінійного потоку було використано у [24, 25] для опису нелінійної дифузійної кінетики із врахуванням комплексоутворення. Розглядаючи процеси масопереносу за умов локальної хімічної рівноваги для кожної компоненти розчину можна ввести потік як [25]:

$$\mathbf{j}_i = \sum_j d_{ij} [\phi_i \nabla \phi_j - \phi_j \nabla \phi_i], \quad (31)$$

$$\sum_i \phi_i = 1. \quad (32)$$

Тут введено такі позначення: $\phi_i \equiv \phi_i(\mathbf{r}, t)$ – об'ємна частка речовини i у фізично нескінченному малому об'ємі з центром у точці \mathbf{r} у момент часу t ;

$d_{ij} = d_{ji}$ – коефіцієнти взаємодифузії³. Доцільність використання парціальних об'ємних часток $\phi_i \equiv \phi_i(\mathbf{r}, t)$ випливає із того, що взаємний рух різних компонент відбувається в умовах збереження сумарного об'єму суміші. В рамках такого підходу можна розглядати довільні багатокомпонентні суміші. Проте заради спрощення далі розглянемо бінарну суміш речовин A і B з можливістю утворення еквімолекулярного комплексу AB , тобто ефективна суміш буде тернарною. Об'ємна частка комплексу у розчині ϕ_3 пов'язана із об'ємними частками незв'язаних компонент таким чином:

$$\phi_3 = K \phi_1 \phi_2, \quad (33)$$

де K – константа рівноваги.

У процесі дифузії молекули речовини A переносяться як окремо, так і складі комплексу AB . Ефективний потік (який фіксується в експерименті) буде визначатися як

$$\mathbf{j}_1^{\text{tot}} = \mathbf{j}_1 + \bar{\alpha}_{13} \mathbf{j}_3, \quad (34)$$

де $\bar{\alpha}_{13}$ – об'ємна частка речовини A у комплексі. Загальну об'ємну частку речовини (як незв'язаної, так і у складі комплексу) можна визначити як

$$\phi_i^{\text{tot}} = \phi_i + \bar{\alpha}_{i3} \phi_3, \quad i = 1, 2. \quad (35)$$

Після підстановки парціальних потоків у сумарний потік, отримуємо такий вираз:

$$\mathbf{j}_1^{\text{tot}} = \sum_{i \neq j, i < j}^3 d_{ij} (\bar{\alpha}_{1i} - \bar{\alpha}_{1j}) [\phi_i \nabla \phi_j - \phi_j \nabla \phi_i]. \quad (36)$$

Тут $\bar{\alpha}_{1i}$ – об'ємна частка речовини A у іншій речовині, тобто $\bar{\alpha}_{11} = 1$, $\bar{\alpha}_{12} = 0$, $\bar{\alpha}_{13} = \bar{V}_1 / (\bar{V}_1 + \bar{V}_2)$.

Потік (34) можна переписати аналогічно першому закону Фіка як

$$\mathbf{j}_1^{\text{tot}} = \sum_{i \neq j, i < j}^3 d_{ij} (\bar{\alpha}_{1i} - \bar{\alpha}_{1j}) \left[\phi_i \frac{\partial \phi_j}{\partial \phi_1^{\text{tot}}} - \phi_j \frac{\partial \phi_i}{\partial \phi_1^{\text{tot}}} \right] \nabla \phi_1^{\text{tot}} = -D_{12} (\phi_1^{\text{tot}}) \nabla \phi_1^{\text{tot}}. \quad (37)$$

³ На наш погляд, коефіцієнти d_{ij} доцільніше називати коефіцієнтами взаємодифузії, оскільки вони є сталими величинами на відміну від коефіцієнтів D_{12} у формулах (5)–(7), (13), (15)–(17), (26).

Остаточно коефіцієнт взаємної дифузії можна записати як

$$D_{12}(\phi_1^{\text{tot}}) = \sum_{i \neq j, i < j}^3 d_{ij}(\bar{\alpha}_{1j} - \bar{\alpha}_{1i}) \left[\phi_i \frac{\partial \phi_j}{\partial \phi_1^{\text{tot}}} - \phi_j \frac{\partial \phi_i}{\partial \phi_1^{\text{tot}}} \right] = d_{12}w_{12} + d_{13}(1 - \bar{\alpha}_{13})w_{13} + d_{23}(\bar{\alpha}_{23} - \bar{\alpha}_{13})w_{23}. \quad (38)$$

4. Результати та їх обговорення

Розглянемо молекулярну суміш “діетиловий ефір-хлороформ”. Експериментальне дослідження коефіцієнтів дифузії було зроблено в роботах [38, 50].

Наявність водневого зв'язку С-Н...О між молекулами діетилового ефіру та хлороформом призводить до появи еквімолекулярного комплексу [A₁B₁]. Існування комплексу підтверджено дослідженням надлишкових термодинамічних функцій [21, 51], а також спектроскопічними методами: спектроскопія ЯМР [52] та релєївське розсіювання світла [53].

В рамках нашої моделі рідка суміш діетилового ефіру із хлороформом розглядається як тернарна (розглядаються компоненти А, В, С). Експериментальну криву концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ було взято із роботи [50]. Методами нелінійного регресійного аналізу із використанням формули (38) було знайдено такі оптимальні параметри, що входять у коефіцієнт дифузії $D_{12}(\phi_1^{\text{tot}})$: $d_{12} = 4,57 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{13} = 4,42 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{23} = 0,48 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$,

$$K = 2,64, \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (D_i^{\text{exp}} - D_i^{\text{calc}})^2} = 0,024 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Використовуючи знайдені оптимальні параметри, було побудовано концентраційну залежність коефіцієнта дифузії та було зроблено порівняння із експериментальними даними (рис. 1).

Як видно із рис. 1, врахування комплексоутворення дозволило дуже точно описати експериментальні дані. Використовуючи оптимальне значення константи рівноваги комплексоутворення K , було отримано концентраційні профілі компонентів розчину (рис. 2).

Концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії у розчині діетиловий ефір-хлороформ досліджувалась у багатьох роботах [9, 11, 13, 15, 17]. Критерієм якості опису є середнє відносне відхилення розрахованих величин від експериментальних

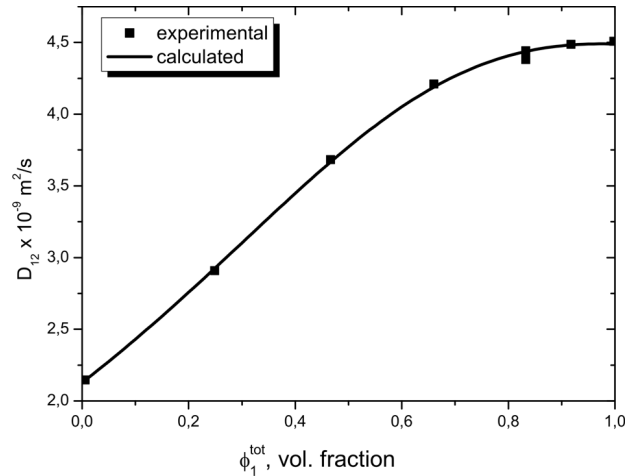


Рис. 1. Порівняння розрахункової кривої із експериментальними даними

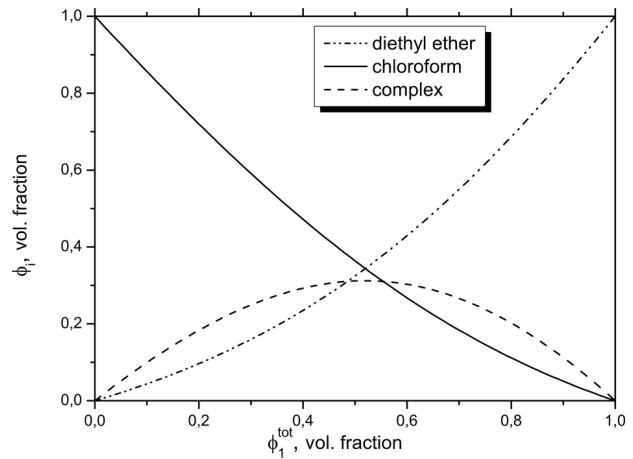


Рис. 2. Концентраційні профілі компонентів розчину

даних (average relative deviation, ARD), яке визначається формулою

$$\text{ARD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|D_i^{\text{calc}} - D_i^{\text{exp}}|}{D_i^{\text{exp}}} \times 100\%. \quad (39)$$

У таблиці наведено величини середніх відносних відхилень існуючих підходів та результат наших розрахунків. Значення похибок було взято із оригінальних робіт.

У більшості підходів (формули (6), (7), (16), (17), (21)) для того, щоб визначити коефіцієнт взаємодифузії, необхідно додатково знати граничні значення коефіцієнтів взаємної дифузії у не-

скінченно розбавленому розчині. Ці значення визначаються за допомогою емпіричних формул або шляхом екстраполяції експериментальних даних в область граничних концентрацій. Окрім того, в моделі Лі (7) необхідно знати значення коефіцієнтів самодифузії. В підході Могґріджа (13) необхідно знати концентраційні залежності трасерних коефіцієнтів взаємної дифузії обох компонент. Тому в цих випадках велику роль в описі коефіцієнта взаємної дифузії відіграє точність визначення відповідних величин.

Як бачимо із таблиці, при використанні різних підходів при наявності не більше ніж чотирьох підгоночних параметрів, величина похибки лежить у межах 0,8–13,5%. Навіть у рамках одного підходу використання різних термодинамічних моделей розчину призводить до різних величин похибок, що яскраво видно для формул Даркена і Вігнеса. Термодинамічні моделі, що використовуються для визначення термодинамічного фактора, також містять підгоночні параметри (див. додаток А). Ці параметри можна визначити з інших експериментів, як це було зроблено в роботі Могґріджа [17] (там було використано модель Редліха–Кістера (A9)) чи у роботі Лі [13] (модель Вільсона (A3)). В роботі Хсу і Чена [11] параметри термодинамічних моделей NRTL (A5) та UNIQUAC (A7) визначалися із даних по дифузії; також вираз моделі UNIDIF має два підгоночних параметри.

№	Підхід	ARD, %	Посилання
1	Хе	2,3	[9]
2	Лі та ін.	3,3	[13]
3	Даркен + Вілсон	13,5	[13]
4	Даркен + NRTL	1	[11]
5	Даркен + UNIQUAC	3,4	[11]
6	Вігнес + NRTL	1,2	[11]
7	Вігнес + UNIQUAC	4,5	[11]
8	UNIDIF	0,8	[11]
9	Шапіро та Медведев	0,9–8	[15]
10	Могґрідж ^a	1,5	[17]
11	Куцук, Обуховський	0,45	

^a Ця величина була нами перерахована, оскільки в роботі Могґріджа приведено значення середньоквадратичного відхилення $\sigma = 0,056 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Флуктуаційна теорія Шапіро дає дуже великий розкид похибок залежно від вибору рівняння стану рідкого розчину. Також внаслідок відсутності аналітичного виразу для довжини проникнення Z використовуються інтерполяційні формули із різною кількістю (три або чотири) підгоночних параметрів (29).

Як видно із таблиці, наші розрахунки дають найменше відносне відхилення, що свідчить про адекватність використовуваної моделі для опису дифузії в розчині діетилового ефіру з хлороформом.

5. Висновки

Врахування можливості утворення еквімолекулярного комплексу у рідкому розчині діетилового ефіру із хлороформом дозволяє пояснити концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії. Нелінійна модифікація закону Фіка на основі використаної структурної моделі розчину дозволяє описати експериментальні дані не лише якісно, а й кількісно. Порівняння наших розрахунків із результатами інших підходів показало, що в межах нелінійної теорії дифузії з використанням модельного підходу до визначення структури рідини можна достатньо точно описати концентраційну залежність коефіцієнта дифузії.

ДОДАТОК А

Визначення термодинамічного фактора в різних моделях

Термодинамічний фактор $\Gamma = \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)$, який використовується у виразах для коефіцієнта взаємодифузії пов'язаний із надлишковою енергією Гіббса таким чином:

$$\Gamma = 1 + \frac{x_1 x_2}{RT} \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_2^2} - 2 \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1 \partial x_2} \right). \quad (A1)$$

У формулі (A1) молярні частки x_1 та x_2 під час диференціювання слід розглядати як незалежні змінні.

Існує низка моделей для надлишкової енергії Гіббса [29]. Тут будуть наведені лише ті, які використовувалися у вищеописаних теоріях для визначення коефіцієнта взаємодифузії. Також деякі вирази для термодинамічних факторів наведено у [54].

1. Модель Вільсона (1964 р.)

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^k x_i \ln \sum_{j=1}^k x_j \Lambda_{ij}, \quad (A2)$$

де $\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)$ – параметр Вільсона; λ_{ij} – параметр взаємодії між компонентами i та j . Рівняння для бінарної суміші містить два параметри Λ_{12} та Λ_{21} . Під час розрахунків ці параметри виступають як підгоночні і визначаються з будь-яких експериментальних даних по G^E . Термодинамічний фактор в цій моделі має вигляд

$$\Gamma = 1 - \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + \frac{x_1\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - x_1x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}(1 - \Lambda_{12})}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)^2} + \frac{\Lambda_{21}(1 - \Lambda_{21})}{(x_2 + \Lambda_{21}x_1)^2} \right]. \quad (A3)$$

2. Модель NRTL (Ренон і Праузніц, 1968 р.)

Рівняння Ренона–Праузніца, яке називається рівнянням NRTL (Non Random Two Liquid Equation), окрім двох енергетичних параметрів, які по змісту аналогічні параметрам Вільсона, для бінарної системи містить третій параметр, який характеризує ступінь впорядкованості розподілу молекул у розчині. Рівняння NRTL має вигляд

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^k \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^k G_{li} x_l} \right), \quad (A4)$$

де $G_{ji} = \exp(-a_{ji}\tau_{ji})$; $\tau_{ji} = \frac{g_{ji}-g_{ii}}{RT}$; $a_{ji} = a_{ij}$; $a_{ii} = \tau_{ii} = 0$. У моделі NRTL на підгоночні параметри τ_{ji} не накладається жодних обмежень, тоді як параметр a_{ji} може змінюватися у межах 0,2–0,5. Термодинамічний фактор в моделі NRTL має вигляд

$$\Gamma = 1 + x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21} \exp(-2a\tau_{21})}{(x_1 + x_2 \exp(-a\tau_{21}))^3} + \frac{\tau_{12} \exp(-2a\tau_{12})}{(x_2 + x_1 \exp(-a\tau_{12}))^3} \right). \quad (A5)$$

3. Модель UNIQUAC (Абрамс і Праузніц, 1975 р.)

Модель Абрамса і Праузніца UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical equation) поєднує в собі концепцію локального складу та ґраткову теорію розчинів. Величина G^E для бінарного розчину записується як

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{N_C}{2} \left(x_1 q_1 \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + x_2 q_2 \ln \frac{\phi_2}{\theta_2} \right) - x_1 q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - x_2 q_2 \ln(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2). \quad (A6)$$

Для бінарного розчину маємо шість параметрів: τ_{12} , τ_{21} є підгоночними, r_1 , r_2 – так звані “ван-дер-ваальсівський об’єм” молекули, q_1 , q_2 – “ван-дер-ваальсівська площа” молекули. Координатне число $N_C = 10$. $\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j} = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j}$ – поверхнева частка компоненти i . $\phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j}$ – об’ємна частка компоненти i . Термодинамічний фактор в моделі UNIQUAC має досить громіздкий вигляд:

$$\Gamma = 1 + x_1 \left(\frac{(r_1 - r_2)^2 x_2}{r^2} + \frac{N_C q}{2} \left(\frac{r_1}{r} - \frac{q_1}{q} \right) \times \right.$$

$$\left. \times \left[\frac{r_2 - r_1}{r} - \frac{q_1 - q_2}{q} \right] + \frac{q_1^2}{q} \left[1 - \frac{2}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}} + \frac{\theta_1}{(\theta_1 + \theta_2 \tau_{12})^2} + \frac{\theta_2 \tau_{12}^2}{(\theta_2 + \theta_1 \tau_{21})^2} \right] - \frac{q_1 q_2}{q} \left[1 - \frac{\theta_2 \tau_{12} \tau_{21}}{(\theta_1 + \theta_2 \tau_{12})^2} - \frac{\theta_1 \tau_{12} \tau_{21}}{(\theta_2 + \theta_1 \tau_{21})^2} \right] \right). \quad (A7)$$

4. Розклад Редліха–Кістера

Хоча моделі локального складу мають фіксоване число параметрів, вони є малопридатними для сильно неідеальних систем. З іншого боку, можна вибрати такий вигляд надлишкової енергії Гіббса, що забезпечує найкращу підгонку. Зокрема, розклад Редліха–Кістера має такий вигляд:

$$G^E = x_1x_2(A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3), \quad (A8)$$

Тут A, B, C, D – підгоночні параметри. Тоді термодинамічний фактор можна записати як

$$\Gamma = 1 - \frac{x_2}{RT} [2Ax_1 + B(12x_1^2 - 6x_1) + C(48x_1^3 - 48x_1 + 10x_1) + D(160x_4 - 240x_1^3 + 108x_1^2 - 14x_1)]. \quad (A9)$$

1. H.J.V. Tyrrell and K.R. Harris, *Diffusion in Liquids. A Theoretical and Experimental Study* (Butterworth, London, 1984).
2. E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
3. V.A. Durov, *Pure Appl. Chem.* **76**, 1 (2004).
4. R.E. Powell, W.E. Roseveare, and H. Eyring, *Ind. Eng. Chem.* **33**, 430 (1941).
5. L.S. Darken, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **175**, 84 (1948).
6. G.S. Hartley and J. Crank, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 801 (1949).
7. A. Vignes, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **5**, 189 (1966).
8. E.L. Cussler, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **26**, 43 (1980).
9. C. He, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 2148 (1995).
10. M. Pertler, E. Blass, and G.W. Stevens, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **42**, 910 (1996).
11. Y.-D. Hsu and Y.-P. Chen, *Fluid Phase Equilibr.* **152**, 149 (1998).
12. Y.-D. Hsu, M. Tang, and Y.-P. Chen, *Fluid Phase Equilibr.* **173**, 1 (2000).
13. J. Li, H. Liu, and Y. Hu, *Fluid Phase Equilibr.* **187–188**, 193 (2001).
14. A.A. Shapiro, *Physica A* **320**, 211 (2003).
15. O.O. Medvedev and A.A. Shapiro, *Fluid Phase Equilibr.* **236**, 111 (2005).
16. D. Bosse and H.-J. Bart, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 1822 (2006).
17. G. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **71**, 226 (2012).
18. M. Zhou, X. Yuan, Y. Zhang, and K.T. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 10845 (2013).

19. М.И. Шапаронов, *Механизмы быстрых процессов в жидкостях* (Высшая школа, Москва, 1980).
20. Д.И. Менделеев, *Растворы* (Изд. АН СССР, Москва, 1959).
21. A. Apelblat, *J. Mol. Liq.* **128**, 1 (2006).
22. В. А. Дуров, *Растворы неэлектролитов в жидкостях* (Наука, Москва, 1989), с. 36.
23. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E. Gomez de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (Prentice Hall, New Jersey, 1999).
24. G. Karpov, V. Obukhovskiy, T. Smirnova, and V. Lemeshko, *Opt. Commun.* **174**, 391 (2000).
25. V. Obukhovskiy and V. Nikonova, *Ukr. J. Phys.* **55**, 891 (2010).
26. E.L. Cussler, *Multicomponent Diffusion* (Elsevier, Amsterdam, 1976).
27. E. Schreiner, *Tidsskr. Kemi Bergvaesen* **2**, 151 (1922).
28. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, *Свойства газов и жидкостей* (Химия, Ленинград, 1982).
29. M. Michelsen and J. Mollerup, *Thermodynamic Models* (Tie-Line Publications, Holte, 2007).
30. C. D'Agostino, M.D. Mantle, L.F. Gladden, and G.D. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **66**, 3898 (2011).
31. C. D'Agostino, M. Mantle, L. Gladden, and G.D. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **74**, 105 (2012).
32. C. D'Agostino, J. Stephens, J. Parkinson, M.D. Mantle, L.F. Gladden, and G.D. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **95**, 43 (2013).
33. G.D. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **76**, 199 (2012).
34. A.E. Stearn, E.M. Irish, and H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **44**, 981 (1940).
35. H.T. Cullinan, jr., *Ind. Eng. Chem. Fund.* **5**, 281 (1966).
36. G. Galliero, O.O. Medvedev, and A.A. Shapiro, *Physica A* **350**, 315 (2005).
37. O.O. Medvedev and A.A. Shapiro, *Fluid Phase Equilibr.* **225**, 13 (2004).
38. D.K. Anderson and A.L. Babb, *J. Phys. Chem.* **65**, 1281 (1961).
39. D.K. Anderson and A.L. Babb, *J. Phys. Chem.* **66**, 899 (1962).
40. P.C. Carman, *J. Phys. Chem.* **70**, 3355 (1966).
41. P.C. Carman, *J. Phys. Chem.* **71**, 2565 (1967).
42. Y. Oishi and M. Nanba, *J. Chem. Phys.* **70**, 2205 (1979).
43. K. McKeigue and E. Gulari, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **35**, 300 (1989).
44. D.G. Leaist, *J. Solution Chem.* **21**, 1035 (1992).
45. A.N. Gorban, V.I. Bykov, and G.S. Yablonskii, *Chem. Eng. Sci.* **35**, 2351 (1980).
46. B. Schmittmann, K. Hwang, and R.K.P. Zia, *Europhys. Lett.* **19**, 19 (1992).
47. K.-t. Leung and R.K.P. Zia, *Phys. Rev. E* **56**, 308 (1997).
48. R.S. Hipolito, R.K.P. Zia, and B. Schmittmann, *J. Phys. A* **36**, 4963 (2003).
49. S.P. Lukyanets and O.V. Kliushnychenko, *Phys. Rev. E* **82**, 051111 (2010).
50. S. Sanni and P. Hutchison, *J. Chem. Eng. Data* **18**, 317 (1973).
51. N. Pasco, D. Fenby, and L. Hepler, *Can. J. Chem.* **52**, 2139 (1974).
52. В.В. Howard, C.F. Jumper, and M. Emerson, *J. Mol. Spectrosc.* **10**, 117 (1963).
53. K. Iwasaki, Y. Katayanagi, and T. Fujiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 2988 (1976).
54. R. Taylor and R. Krishna, *Multicomponent Mass Transfer* (Wiley, New York, 1993).

Одержано 13.04.15

А.М. Куцук, В.В. Обуховский

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИФФУЗИЯ
В ЖИДКОМ РАСТВОРЕ ДИЭТИЛОВОГО
ЭФИРА С ХЛОРОФОРМОМ

Резюме

Рассмотрена нелинейная диффузия в бинарном жидком растворе диэтилового эфира с хлороформом при условии протекания реакций комплексообразования. Показано, что учёт возможности образования комплекса $[A_1B_1]$ позволяет объяснить нелинейную концентрационную зависимость коэффициента взаимной диффузии. Результаты расчетов были сравнены с результатами других подходов. Было показано, что нелинейная модификация закона Фика лучше всего описывает экспериментальный результат, то есть дает наименьшее значение среднего относительного отклонения.

А.М. Kutsyk, V.V. Obukhovskiy

NONLINEAR DIFFUSION
IN THE LIQUID SOLUTION OF DIETHYL
ETHER WITH CHLOROFORM

Summary

Nonlinear diffusion in the binary liquid solution of diethyl ether with chloroform accompanied by a complex formation reaction has been considered. It is shown that the account for the possibility of the $[A_1B_1]$ complex formation can explain the nonlinear concentration dependence of the mutual diffusion coefficient. The calculation results are compared with the results of other approaches. A nonlinear modification of Fick's law was demonstrated to provide the best description of experimental results, i.e. it gives the smallest average relative deviation.