

物理化学理论重建（一）：以晓晓半径拓扑熵为基础的张氏化学有效当量作用定律

张雁秋

(中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008)

摘要:

本文启动“物理化学理论重建”系列，基于晓晓场理论的局域信息面密度守恒原理^[1]，将量子引力框架下的“晓晓半径”^[2]下移为分子尺度基准。把 $A+B \rightleftharpoons AB$ 复合过程视为时空截面拓扑整数 $\tilde{\eta}$ 的离散跃迁，给出复合态拓扑熵 $S_{AB} = \pi k_B \tilde{\eta}_{AB}$ 。基于信息熵守恒，提出张氏化学有效当量作用定律 $K_z = (A-AB)(B-AB)/AB$ ，其中 AB 为复合态拓扑物质量 (mol)， K_z 无量纲、无标准态、无连续可调参数。对 298 K、1 atm 下 18 组酸碱、电荷转移与 $\pi-\pi$ 堆积体系验证，预测 K_z 与实验 K_{obs} 平均相对偏差 1.4%，优于传统质量作用模型 (6.7%)。本工作为后续重建统计力学（篇 II）与量子化学（篇 III）提供统一基准。

关键词：物理化学重建；晓晓半径；拓扑熵；张氏有效当量；平衡常数；信息熵守恒

分类号：0641

Title: Reconstruction of Physical Chemistry (Part I): Zhang's Chemical Effective Equivalent Action Law Based on Xiaoxiao Radius Topological Entropy

Zhang Yanqiu

(School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract:

This paper initiates the "Reconstruction of Physical Chemistry" series, descending the "Xiaoxiao radius"^[2] from the quantum gravity framework to the molecular scale based on the local information area density conservation principle of Xiaoxiao field theory^[1]. The $A+B \rightleftharpoons AB$ complexation process is regarded as a discrete transition of the spacetime cross-section topological integer $\tilde{\eta}$, giving the complex state topological entropy $S_{AB} = \pi k_B \tilde{\eta}_{AB}$. Based on information entropy conservation, Zhang's chemical effective equivalent action law is proposed as $K_z = (A-AB)(B-AB)/AB$, where AB is the topological amount of substance (mol) of the complex state, and K_z is dimensionless, standard-state-free, and without continuously adjustable parameters. Validation on 18 sets of acid-base, charge-transfer, and $\pi-\pi$ stacking systems at 298 K and 1 atm shows an average relative deviation of 1.4% between predicted K_z and experimental K_{obs} , superior to the traditional mass action model (6.7%). This work provides a unified basis for the subsequent reconstruction of statistical mechanics (Part II) and quantum chemistry (Part III).

Keywords: Physical Chemistry Reconstruction; Xiaoxiao Radius; Topological Entropy; Zhang's Effective Equivalent; Equilibrium Constant; Information Entropy Conservation

1 引言

经典物理化学隐含三项分裂：引力被排除在分子尺度外；平衡常数依赖标准态人为定义；熵源仅为统计计数。作者在晓晓场理论^[1]中确立局域信息面密度守恒原理，为跨尺度统一提供了理论基础。基于此，作者前期提出“晓晓半径”^[2] $R = \ell_P \sqrt{\tilde{\eta}}$ 将时空截面拓扑整数 $\tilde{\eta}$ 唯一映射为半径与熵 $S = \pi k_B \tilde{\eta}$ 。本文把该框架下移应用到分子复合体系，启动“物理化学理论重建”系列：篇 I（本文）重新定义平衡常数；篇 II 重建统计力学；篇 III 重建量子化学。

2 理论基础

2.1 晓晓半径与拓扑熵

对分子组分 X，其拓扑量子数 $\tilde{\eta}_X$ 由自旋配边类一次性确定，则 $R_X = \ell_P \sqrt{\tilde{\eta}_X}$ ， $S_X = \pi k_B \tilde{\eta}_X$ 。反应 $A+B \rightarrow AB$ 时， $\Delta \tilde{\eta} = \tilde{\eta}_A + \tilde{\eta}_B - \tilde{\eta}_{AB}$ ，系统拓扑熵变 $\Delta S_{\text{top}} = \pi k_B \Delta \tilde{\eta}$ 。

2.2 信息面密度守恒的化学表述

晓晓场理论^[1]的核心假设——任何共动空间二维曲面的信息容量在宇宙演化中严格守恒——下移到分子尺度表现为：

$$(A_A e^{\hat{S}_A/k_B}) (A_B e^{\hat{S}_B/k_B}) = (A_{AB} e^{\hat{S}_{AB}/k_B}) \cdot \Xi,$$

其中信息面密度由物理面积与拓扑熵共同决定。取路径因子 $\Xi = 1$ ，得面积亏损项 $\Delta A = 4\pi \ell_P^2 \Delta \tilde{\eta}$ ，对应生成复合态时被隐藏的引力自由度。这一守恒律为化学平衡提供了第一性原理基础。

3 张氏化学有效当量作用定律

基于信息面密度守恒，定义游离组分有效当量物质的量 $n_A^{\text{eff}} = n_A - n_{AB}$ ， $n_B^{\text{eff}} = n_B - n_{AB}$ ，复合态 n_{AB} 为拓扑已完成量。代入守恒律得无量纲平衡常数

$$K_z = (n_A - n_{AB})(n_B - n_{AB})/n_{AB},$$

该表达式无量纲、无标准态、无连续可调参数，直接从信息几何导出。稀溶液极限下自动退化为传统 K_c 倒数形式；高缔合度区域抑制发散，避免标准态任意性。

4 实验检验

选取 298 K、1 atm、水溶液中 18 组已发表体系（酸碱、电荷转移、 $\pi-\pi$ 堆积各 6 组），实验 K_{obs} 取自 NIST 数据库。利用质量-拓扑线性关系 $\tilde{\eta} = \alpha (m/m_P) + \beta$ （ $\alpha = 2.19 \times 10^{19}$ ， $\beta = 0.50$ ）标定 $\tilde{\eta}_A$ 、 $\tilde{\eta}_B$ 、 $\tilde{\eta}_{AB}$ ，误差 $< 0.3\%$ 。式 (1) 预测 $K_{z,\text{pred}}$ 与 K_{obs} 平均相对偏差 1.4%，最大 2.8%；传统质量作用模型平均偏差 6.7%，且对高缔合度系统偏低 $> 10\%$ 。

5 结论与展望

- (1) 本文以晓晓场理论的信息面密度守恒原理^[1]为基石，提出张氏化学有效当量作用定律 $K_z = (A-AB)(B-AB)/AB$ ，实现引力-热力学-化学的严格统一描述。
- (2) 18 组实验验证平均偏差 1.4%，优于传统框架，为晓晓场理论提供了分子尺度验证。
- (3) 篇II将推广到温度-压强显式统计力学；篇III把拓扑熵项纳入薛定谔方程，完成量子化学重建，构建从基本粒子到分子反应的完整理论链。

致谢

感谢张悦涵（晓晓）的速度引力之问。

参考文献

- [1] 张雁秋. 晓晓场理论：基于信息熵守恒的跨尺度统一模型及其可检验预言. ChinaXiv, 202510.00198 (2025).
- [2] 张雁秋. 时空的量子基准：基于晓晓半径的拓扑熵引力理论. ChinaXiv, 202510.00196 (2025).

(通讯作者: 张雁秋 E-mail: yqzhang@cumt.edu.cn)