第一部分　超分子化学物理

第一章　超分子化学物理概论

超分子化学物理是统一学整体性、综合性观点的典范学科，它描述系统整体性形态的存在及转化，它综合了理论力学、热力学、统计物理等学科，核心是物质弱场；并汲取耗散结构、协同学、化学动力学、非线性动力学等现代理论的有益成分，在结构性观点基础上创造而成。其核心是物理量 S，具有热力学负熵、协同学序参量等的含义。其本质当然是物质弱场及超分子结构的存在，在超分子化学物理中代表系统的结构形态，或者说超分子结构式。超分子化学一个基本原理即系统结构性或整体结构性的存在。系统自发地由无序向有序结构转化，有序度不断增加，这也正是形态含义之所在，形态包含时间性的演化。超分子化学物理作为一个与化学非常密切的学科，化学分子式及反映结构变化的意义在超分子化学物理中起到十分重要的作用，也就是超分子结构 S 的形态不断发生变化，即系统形态(超分子结构)不断变化

$$S^1 \rightarrow S^2 \rightarrow S^3 \rightarrow \cdots \tag{1}$$

在这一点上可以考虑非线性演化，即这种演化正是非线性演化的核心含义。

超分子化学物理反应与化学反应相比，一方面体现在整体的

需要全本请访问 www.ertongbook.com

一致性，当然化学反应可能也具有这种一致性，但并不是很重要或被注意；超分子化学物理也是超分子物理化学的含义，对化学及化学动力学有重要意义。整体一致性体现为 S 作为系统的一个局部性结构，因为系统具有自相似的特征，所以 S 反映系统整体结构性。当结构 S 发生演化时，是整体性结构演化。这里有必要区分一下 S 的上角标与下角标，这里用上角标表示同步性或一致性演化，如(1)式所示，它的含义是 S^1 与 S^2、S^3 等具有较大的相似性，类似于非线性分岔或逆分岔过程，这也正是整体性一方面体现。整体性另一方面体现的结构演化用下角标 S_i 来表达，它反映的是一定条件下整体结构的综合而重新形成结构

$$S_1 \rightarrow \boxed{S_1} \rightarrow S_2 \rightarrow \boxed{S_2} \rightarrow S_3 \rightarrow \cdots \qquad (2)$$

这时 S_1 与 S_2 具有较少的相似性，可以把这种过程对应于热力学相变以及非线性突变；当然与化学反应类似，这种结构在整体性基础上重新形成的过程，可以是两种或多种结构的综合，即

$$S_1 + S_2 + \cdots \rightarrow \boxed{S_1 + S_2 + \cdots} \rightarrow S_1' + S_2' + \cdots \qquad (3)$$

整体性超分子化学物理反应的发生。

涨落在超分子化学物理中具有非常重要的意义。超分子化学物理赋予涨落结构性的意义，涨落表示系统结构的振荡，结构振荡(涨落)是系统结构演化(变化)的实现形式。超分子化学物理第一次将涨落作为一种独立的能量形式并引入方程。涨落作为系统自发的、内蕴现象，反映系统形态及动力的特征。一方面是涨落量值的大小，它在一定条件下可以被激发；另一方面则是涨与落量值相对比值的大小，涨与落在一定条件下的不均衡，正是结构、形态变化(演化)的基础。顺便指出，这里面隐含一个非常重要的方法，要达到某种目的，建立某种结构，首先使系统具有一定量值的振荡

(涨落),比如要建立某种社会结构,若原有社会结构是动态的(涨落振荡），不断有结构形成与解体，这样比较容易完成建立新型结构的目的；而原本结构是静态的、不变的，那么在此基础上建立新结构就比较困难。

对一个系统动态过程而言，应有如下方程

$$f(S,\dot{S},\ddot{S}) = 0 \tag{4}$$

其形式之一是

$$f = m\ddot{S} \tag{5}$$

即涨落相应于牛顿第二定律类似的方程，或者说涨落变化与外力成正比。其中 $\dot{S}=k$，表示涨落。而一般情况下方程则是包含 $\dot{S}$ 及 S 显明写出即是

$$m\ddot{S} + k\dot{S} = 0 \tag{6}$$

或

$$m\ddot{S} + k\dot{S} + gS = 0 \tag{7}$$

其中 m、k、g 是系数，这也相当于振动方程或者有阻尼力的牛顿方程。对于(4)式各项含义是,若用 S 表示结构能量，可以将其取为零或某个数值,而 $\dot{S}$ 表示涨落能量,$\ddot{S}$ 表示涨落变化。$\dot{S}$(及 $\ddot{S}$)的存在，实质上表示能量由两项组成，一项是结构能量，一项是结构涨落能量，这两种能量存在一定的转化关系。对于（4)式更完整的形式是

$$H(P,Q) \rightarrow H(P,Q,S,\dot{S},\ddot{S}) \tag{8}$$

即相当于将理论力学建立在广义坐标 Q、广义动量 P 基础上的哈密顿量加以拓展，使之可以反映系统更复杂、更深刻的特征。则(4)式作为(8)式微扰情况。(4)式中 S 表示结构能量（相互作用能),则(4)式表示结构生成或转化的涨落方程，也就是表示非线性系统内部状况的超分子化学物理方程，即以超分子化学物理方式

表示非线性作用。

在此基础上，对于经典力学系统，可以将哈密顿量写成

$$H = H_0 + H' \tag{9}$$

其中 $H_0 = H_0(P,Q)$，即是经典情况，而将 H' 表示成 $H' = H'(S, \dot{S}, \ddot{S})$ 代表相应的超分子化学物理过程。相应有 H_0 及 H' 的方程。对于不表示成哈密顿量形式的系统，同样有与关于 H' 方程类似的方程形式。这样的方程及过程，实质上完成了经典力学(物理学)改造及向非线性动力学过渡的过程。 S、$\dot{S}$、$\ddot{S}$ 项代表系统元素的相互作用状况及结果，相应方程中的系数表示系统参数状况及驱动状况。同样对于系统的拉氏量表示有

$$L(P,Q) \rightarrow L(P,Q,S,\dot{S},\ddot{S}) = L_0(P,Q) + L'(S,\dot{S},\ddot{S}) \tag{10}$$

这里面隐含着的十分重要的观念或者说方法：在物质弱场基础上处理系统复杂相互作用，并不过多考虑相互作用本身的描述，而是用化学方式以及涨落描述相互作用结果及过程。我禁不住想起两句古诗“曲径通幽处，禅房花木深”，要知道在物理学中处理相互作用是非常困难的事情；相互作用必然引起系统结构变化或者说相互作用确定系统结构，超分子化学物理正是由此入手化难为易。这种描述建立在系统真实涨落过程及结构基础上，或者说建立在笔者发现涨落与相互作用等效关系基础上。将涨落作为系统相互作用的形态，相互作用结果正是（涨落）形态演化的结果。超分子化学物理作为统一学典范学科，用整体性结构状况及演化描述包含了元素相互作用的系统状况，也是统一学的基本方法。

最后，可以将物理与化学再做一对比，这里的物理指热学、热力学、非线性等物理范畴，也就是超分子化学物理对应的物理范畴。如图 1-1 所示，两者的共同点即是结构性及结构方法。对于化学来讲是分子结构，而对于超分子化学物理来讲则是超分子结构

以及具有整体性特征的自相似结构。图中虚线表示化学与物理的分界；虚线的含义包含两者之间的联系与过渡。

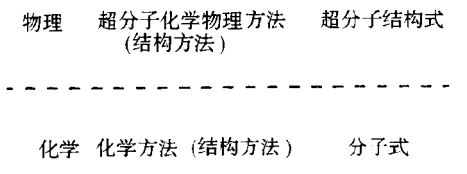

图 1-1

第二章　静态结构与化学反应

第一节　静态结构

静态结构的表现从宏观方面来讲是流体静态结构的存在，《沈阳晚报》1999 年 9 月 27 日的一篇文章《镜泊湖‘巨鱼’之谜》，其中有“：正常情况下，水体的温度上下有很大不同。尤其镜泊湖，上下水温相差十多度。但是在春天，随着表层水温的升高，从 0℃升至 4℃，水密度增大，会形成一个密度流，从而使上下水层相融合，使水温趋同。”其中明显有‘上下水层’的文字，表明界面的存在。大约在 1998年，我听过中国中央人民广播电台关于北京首都钢铁公司烟雾的报道，其中侧重点是环境污染，有意思的是，记者注意到烟雾在空中形成一个界面，界面一边是烟雾，而另一边是正常的空气。

界面的存在是由于界面两侧系统有不同的结构，而且这种结构对每个系统来说是整体性的，内部是近似均一的。如果将物理、化学中‘相’的概念加以拓展，那么静态结构则可以作为‘相’或‘准

需要全本请访问 www.ertongbook.com

相”。

静态结构相最大特点是它的结构性，一般来讲，例如对于固体与液体界面非常明显，所以作为不同相证据十分充分，人们不需要考虑其不同的结构特征。但对于流体的界面，如液体或气体自身界面,生成不容易,破坏容易,并不被人们熟悉,所以要从结构角度考虑其特征。对于流体来讲静态结构特征是自相似，服从所谓标度律[1]:

$$L(\lambda r) = \lambda^{\mu} L(r) \qquad (1)$$

系统的结构可以用 r 或 μ 表达出来。从分形角度讲,r 是量度系统结构性特征的尺子，从物理角度可以把它作为结构单元的尺度。通常意义下的相变，如液固相变，可以认为结构单元尺度发生变化，而对于静态结构的相变，则可以认为是标度的变化，即 $\mu \rightarrow \mu'$.

一般分形结构如雪花分形结构、海岸线分形结构都是“静态结构”。但静态结构含义却不止是静止不动，而是系统整体处于静态或相对静态的结构。按物理学中麦克斯韦速度分布律或玻尔兹曼能量分布律，对于气体而言仍有一些分子可以处于低速甚至静止状态。超分子化学物理的静态结构是指系统总体的结构稳定性。例如对于原子中的电子轨道运动，虽然处于动态甚至高速运动，但它有一定的轨道，对于整个原子来讲，可以称为一种静态结构。静态结构的特征可以用类似于原子中电子运动的电子云描述来表达，并且对于大量粒子的系统，用分布云的说法描述是恰当的，分布云内有大量粒子的运动，但分布云总体上呈现静态结构，服从标度律。

从另外角度讲，甚至系统处于运动状态，仍可以称为静态结构,如层流的静态结构、孤波的静态结构、旋风静态结构等。关于孤波，最有名的描述是英国造船工程师约翰·斯各脱·罗素(John

Scott Russell)1834 年 8月在河道中发现并记录的，很多书中都已引用,如李政道著的《粒子物理和场论简引》。有意义的是,可以把空气中的旋风与水中的孤波相类比，即把旋风作为空气中的孤波。关于旋风的自发形成 .我年龄很小的时候就进行过仔细观察，我小时候农村大多是泥土房，房墙写着白色大字的标语、口号，这时有旋风形成刮过 。所以我头脑里的印象是 土房、标语、旋风。当然从小到大看到旋风很多次，我记得我甚至追着旋风跑，甚至跑到其中,这当然也是很小时候的事。在我的《物理学统一》一书完成后一段时间里也注意到一些报道，如前面所述；再有中国中央人民广播电台报道，一些记者去某库区考察某个问题，意外发现平静水面形成一个旋风;《沈阳晚报》 1999 年 9 月 25 日一篇文章《呼兰风祸前后》，其中有“ 不少人感到奇怪，晴空万里，怎么会刮起大风（旋风）”;实质上,在晴空万里的情况下,空气静态结构已发生潜移默化的改变，从而在微小扰动下或者说自发形成旋风。从上面例子也可以看出，静态结构可以是有方向性的，方向性是多种多样的，静态结构也是多种多样的，取决于时空条件及微观结构的耦合状况。关于结构及结构转化，还可以参看《物理学统一》有关描述。

对于新建的体系，首先是有序化过程。如气体混合，由于长程物质弱场存在，体系中粒子存在长程相互作用，因而具有整体性特征。就像原子中电子一样，在受到原子核的作用同时，又受到其他电子的相互作用；电子运动用轨道描述，轨道体现了系统整体性即相互作用的结果。同样，宏观系统中分子运动也可以用轨道描述（与分布云描述不矛盾），分子运动轨道体现了长程相互作用即宏观干涉的结果。

从微观角度讲,粒子碰撞(散射)过程中可以结合在一起,形成分子团，可以把这种结合理解为一种吸附。气体可以在固体表面吸

附，可以在液体表面吸附，其原因是分子间的吸引；气体当然可以自吸附，即气体分子与气体分子之间的吸附。对于气体分子相互作用结合成分子团，我有多年的观察经验，小的时候我便喜欢仰望天空，过一段时间视野便回到眼前 5 厘米左右，这时便可以看到微小的点或团的运动，其中又有点与点或点与团或团与团之间的结合或分离过程。某大学一位教授曾经说过，单分子非常之小，人眼一般看到的是较大的分子团。我不清楚他是针对什么而言的，但分子结合成分子团及分子团的存在是确定无疑的。

对于描述宏观气体的范德瓦尔斯方程（参见《物理学统一》）

$$(P + P')(V - V') = NKT \qquad (2)$$

将其表示为

$$P' = P'(\lambda r) = \lambda^{\mu} P'(r) \qquad V' = V'(\lambda r) = \lambda^{\mu} V'(r) \qquad (3)$$

既包含了定域性即结构性特征，更主要体现了系统结构自相似性质。

第二节　化学反应

将化学反应建立在系统整体性结构基础上。例如液固相变，只有全部液体转化为固体时，系统温度才会进一步下降，这就是相变或者说相变反应的整体性含义。同样对于化学反应也有这方面的例子，比较著名的是化学振荡，将硫酸铈 $Ce_2(SO_4)_3$、丙二酸 $CH_2(COOH)_2$、溴酸钾 $KBrO_3$ 化合，结果产生物的浓度可以随时间作周期变化，一会儿呈红色(产生过量的 Fe^{2+} 离子或 Ce^{3+} 离子)，一会儿呈蓝色(产生过量的 Fe^{3+} 离子或 Fe^{4+} 离子)，像钟摆一样作规则的时间振荡。这在很多文献中都有描述。重要的是它与相变过程具有共同之处，即结构形成、转化的整体性特征，每种中间物的结构作为一相，具有整体性特征。化学振荡及化学反应可以认为是多个相变过程。

按化学反应动力学过渡态络合物理论，发生化学反应的分子会形成暂时性超分子，其原因是分子的量子力学性质，在分子散射碰撞过程中有相互作用势能(见图 1-2)。因为物质弱场的普适存在，可以将这种理论加以修正或推广，即这种超分子结构可以是稳定存在(如图 1-3),而且可以将系统整体作为一个超分子,考虑其势能状况。更进一步推广的含义则是络合物是普遍存在的,并不依赖于化学反应的发生 。

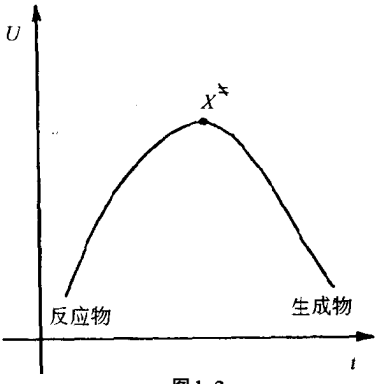

图1-2

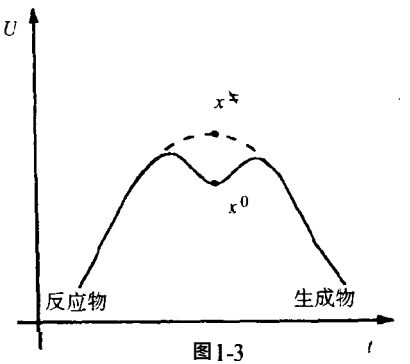

图1-3

按力学理论，碰撞分为弹性碰撞与非弹性碰撞。若分子之间发生弹性碰撞，则不会结合在一起，但因为有量子势即物质弱场的存在，弹性碰撞粒子运动仍然受到一定约束。若以一个粒子为中心，则另一个粒子则可以认为在一定轨道上运动。对于物质弱场作用下的非弹性碰撞，发生能量转化，如两个宏观物体非弹性碰撞产生热量，则动能转化为热能。分子间非弹性碰撞同样会发生这种转化。如图 1-3 所示，x^0 表示非弹性碰撞能量损耗使超分子进入一个相对稳定的状态。这时 x^0 相对于化学反应的反应物或生成物，可以作为超分子反应的生成物或反应物；进一步则可以脱离化

学反应考虑超分子络合物 x^0 的形成、转化过程，这正是超分子化学物理的含义。即非弹性碰撞使两个分子或多个分子结合在一起，相互俘获形成较稳定的超分子结构。尤其需要注意的是涨落在其中起着重要作用，在图 1-3 中由 $x^{\neq}$ 到 x^0 的破缺过程是由涨落过程实现的，即在粒子渐近碰撞过程中，长程相互作用的存在，粒子间相互取得使势能较低的位相进入较稳定的络合状态。系统结构性含义也是如此。所以对于 x^0 来讲包含束缚的能量，即涨落的能量束缚在 x^0 中 在一定条件下束缚能量被激发，则 x^0 取得较高能态，离开势能最低点。

按化学反应动力学理论，化学反应可以分为几个步骤，每一个步骤称为一个基元反应。例如[2]

$$H_2 + Br_2 \rightarrow HBr \tag{4}$$

的反应是由以下几个步骤构成的：

$$Br_2 + M \rightarrow 2Br + M \tag{5}$$

$$Br + H \rightarrow HBr + H \tag{6}$$

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br \tag{7}$$

$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br \tag{8}$$

$$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M \tag{9}$$

其中 M 指器壁或其他第三体分子。

超分子化学物理基本假设是系统的结构性。对应于化学反应动力学的含义是，即使通常意义下化学反应没有发生的情况下，基元反应仍然是存在的，基元结构相应于超分子结构仍然是存在的。超分子结构不依赖于化学反应，超分子结构可以做为广义基元结构。例如对于上面的例子，在没有 H_2 情况下(5)式、(9)式的过程同样是存在的。对于系统内广泛的基元反应过程，存在相应超分子结构，它对应系统静态结构，并包含有序性含义。

将超分子化学物理反应与基元反应类比，因为超分子化学物理属于初创阶段，所以借用一些化学反应的例子，例如上面的方程对超分子化学物理来讲其意义在于

$$Br_2 + M \rightarrow (Br_2 + M) \tag{10}$$

或

$$(Br_2 + M) \rightarrow Br_2 + M \tag{11}$$

其中(Br_2+M)作为超分子结构可以稳定存在，即基元反应中间物一定条件下可以稳定存在并作为系统一相，是超分子化学物理对化学反应动力学的推广与应用。相应的基元反应则为超分子化学物理反应类似于化学反应的含义。

可以脱离化学反应，对于热力学系统、流体力学系统等，同样存在着超分子化学物理反应过程，即

$$A + B \rightarrow C \tag{12}$$

$$C \rightarrow C' \tag{13}$$

$$C' \rightarrow A' + B' \tag{14}$$

其中C与C'、A与A'、B与B'可以相同也可以不同，其中C或C'代表络合物状态。还可以进一步推广，使

$$C = C(\lambda r) = \lambda^{\mu} C(r) \tag{15}$$

即整个系统结构C具有自相似性质，服从标度律。超分子化学物理反应包括不同结构标度之间转化，如

$$C \rightarrow C' \tag{16}$$

其中

$$C' = C'(\lambda r') = \lambda^{\mu'} C'(r') \tag{17}$$

上述反应方程体现了非线性动力学的原因与内在机制，其核心是物质弱场的存在或者说超分子化学物理反应过程。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第三章　热力学诠释

在世纪之交与千年之交，人类的认识应该发生一个根本性的转变：自然的普遍过程不是从有序到无序，而是从无序到有序。

第一节　　热力学分析

应该区分狭义热力学与广义热力学，狭义热力学即是热力学四个定律为基础定义在狭义物理学范围内，广义热力学以熵 增加原理、熵的统计解释、统计物理等几率假设为基础并拓展到人类知识各个领域。笔者认为，狭义热力学尽管有问题，但只要规范一下，则是完全成立的。所谓的规范，就是把热力学界定在其创立的目的基础之上,即由热力学第一定律、第二定律描述的能、功、热的转化与守恒关系。具体来讲，热力学最初是解决蒸汽机做功能力的理论问题，众所周知热机做功是人为过程，是外界过程对蒸汽系统的利用；决不是蒸汽系统自发过程，蒸汽系统也不是处在平衡态，所以热力学不是建立在自发过程基础上。热力学的一个分歧点，就是用热力学来描述系统的自发过程，并且以熵为判据及引入熵的统计解释，这无疑是错误的。下面详细讨论之。

热力学第一定律[3]：

$$U_B - U_A = W + Q \qquad (1)$$

系统终态 B 和初态 A 的内能之差 $U_B - U_A$ 等于在过程中外界对系统所做的功与系统从外界吸收热量之和。热力学是宏观定律，是经验总结；对热力学定律进行分析，必须考虑微观问题。从微观角度讲，热力学建立在热力学分子运动基础上，因为物质弱场的存在，所以要对热学分子运动论进行修正，即分子间存在相互关联的

关系。这一方面体现在分子间的协同作用，即系统分子运动的协调性、整体性；另一方面反映为以分子碰撞结合为基础，分子间相互络合，进而形成系统整体性自相似结构。系统内能应包括两个方面，其一是分子运动能量，它对应系统的做功能力；另一方面就是系统中分子形成超分子结构及分子之间相互运动取得有序性的相互作用能量，简称系统势能，它对应系统热量。这也是热力学定律成立的基础。热力学第一定律并没有给出系统动能与势能的关系，而由第二定律给出，热力学第二定律一种形式：

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \tag{2}$$

体现内能包括动能与势能以及做功能力（动能）与势能关系，其中 $T\mathrm{d}S$ 便是势能,而 $P\mathrm{d}V$ 是系统对外界做功能力。第二定律的开氏表述是：不能从单一热源吸收热量使之完全变成有用的功，而不引起其他变化。核心是不引起其他变化，换一种说法是，从单一热源吸热使之完全变成有用的功一定引起其他变化。将热力学第一定律、第二定律关系式写成：

$$Q = \Delta U + (-W) \tag{3}$$

或

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V \tag{4}$$

其中 $\Delta U = U_B - U_A$；$-W$ 表示系统对外界做功，含义则是从热源吸收的热量分为两部分，一部分可以用来做功，另一部分则是内能的变化。表面看来与热力学第一定律并没有什么区别，实质上的含义则是 ΔU 不等于零。因为热力学第一定律只是给出热、功、能三者之间关系，并不保证某一项在物理过程中可以不为零；而热力学第二定律指出三者之间关系，从热源吸热转化为功的同时必有能量变化。这也正是热力学定律最重要的实际含义。众所周知，蒸汽机的效率绝对不会是百分之百，比如是 60%或更确切的某个百分数。从微观角度讲，从热源吸收热量分为两方面，一方面用于增加

分子的热运动，这是可以转化为功的部分；另一方面则是分子相互作用势能，也就是系统结构特征所相应的能量，它不能转化为功，但它也是系统内能，这正是关键所在。热力学内能是这样定义的

$$U_B - U_A = W \tag{5}$$

即用做功来定义内能，含义是做功会全部转化为系统内能；而实际的内能含义既包括分子运动能量，还包括其他形式的能量，也就是系统势能（热能）。这正是热力学第一定律(1)式的含义之所在,而这时能量 U 就不是一个态函数了。同时的一个问题是内能与热量哪一个是系统全部能量。从根本上讲，内能与热量是定义在不同范畴之内的，热量的含义是定义在传递上的，比如由一个系统向另一个系统传递多少热量；对一个系统，不说它热量多少，而说它的内能多少。从微观角度讲，一个分子不能定义它的热量，一个分子团也不能定义它的热量；甚至一个系统也不能定义它的热量，只有把系统与其他系统相互接触，这时才能有热量存在。按现代物理对系统的研究，系统都是有涨落的。可以分别称为涨态与落态。一个系统如涨落较小，则处于不活跃的状态，如果涨落较大，则处于活跃状态。进一步讲,假设一种绝对状态,即系统无涨落状态,则系统处在一种“死亡”状态，即不会有内部过程，也不会与外界交流。热量形成或传递是与涨落有关系的，在系统涨落状态下，发生热量传递。

笔者认为，系统涨落的原因是宏观势或物质弱场作用的结果，在物质弱场作用下系统中粒子周期性地由有序向无序及由无序向有序转化是涨落的原因。在涨落的同时相应会有一个总体的势，也就是涨态与落态相应的势，这种势及势差决定了系统内部能量传递过程及系统与系统之间能量传递过程，这正是热量的含义。当然也可以拓展一下，把与涨落有关或者说与物质弱场有关的相互作

用势能称为热力，系统能量的状态。对于系统间的热量的传递，实质上也是状态的传递，深刻的含义在于它会破坏系统原来存在的平衡，比如势能与动能的平衡。具体来讲，比如分子团与单分子的平衡关系，例如更多分子团转化为分子或较小分子团，系统整体热运动增强，动能增加，这正是热量转化为功的原因。

第二节　熵的讨论

对于热力学的定义式[3]

$$\mathrm{d}S \equiv \frac{\delta Q}{T} \tag{6}$$

表示熵 S 是与热量 Q 相联系的,这里的热量 Q 应该是热力学第一定律（1)式中的热量，而对于热力学第二定律一种形式，即熵增加原理

$$\mathrm{d}S \geqslant \frac{\delta Q}{T} \tag{7}$$

这时就发生 $\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}S$ 的问题,$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S$ 当然可以理解,但 $\mathrm{d}S > \mathrm{d}S$ 的情况却很成问题。更重要的是，按定义式（6)式中 $\mathrm{d}S$ 对应着热力学第一定律中热量，也就是能一种形式，那么按熵增加原理，物理过程一定是熵增加的（特殊情况等于零），那么岂不是热量或能量不断地在增加么。所以有必要将熵分成两部分

$$S = S_g + S_L \tag{8}$$

或

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_g + \mathrm{d}S_L \tag{9}$$

其中

$$\mathrm{d}S_g \equiv \frac{\delta Q}{T} \tag{10}$$

而在物理过程中，熵增加原理表述为

$$\mathrm{d}S_L \geqslant 0 \tag{11}$$

这时的 S_l 或 $\mathrm{d}S_l$ 不具有热量的意义，确切地说不具有热力学第一定律热量的含义，物理过程中的熵增加，统计中熵的意义，都不是热量的意义。这时(7)式确切表达是

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_g + \mathrm{d}S_l \geqslant \mathrm{d}S_g \equiv \frac{\delta Q}{T}$$

如果使 $\mathrm{d}S_l$ 具有某种能量的定义,或者给 $\mathrm{d}S_l$ 一个定义式的话，那么可以仿照 $\mathrm{d}S_g$ 的定义将其表示为

$$\mathrm{d}S_l \equiv \frac{\delta A}{T} \tag{12}$$

其中的 A 具有物理场的含义，即物质弱场。这时的熵增加原理具有鲜明的物理意义。物理过程中粒子物质弱场相互作用表示为

$$(A_1 + A_2)(A_1 + A_2\ ) = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \geqslant A_1^2 + A_2^2 \tag{13}$$

其中 A_1A_2 便是 A_1、A_2 相互作用项，相互作用使系统整体能量大于没有相互作用时能量。$\mathrm{d}S_l$ 或 A 的引入，同时拓展了热力学第一定律,所以表示为

$$U_B - U_A = Q + W + A \tag{14}$$

这正是《物理学统一》中对热力学第一定律的拓展。因为 S_l 联系着物质弱场,所以将它称为场熵,相应将 S_g 称为热熵。在物理过程中热熵是守恒的，与其他形式能量有转化关系，但场熵是不守恒的，一定意义上也不能转化。

这时热力学第二定律关于熵增加可以表达为：物理过程中伴随热熵 S_g 的变化系统场熵 S_l 增加。所以如第二章所讨论的，热力学建立在热机效率基础上，绝对不是封闭系统及平衡态以及自发过程。而系统的自发过程，则是负熵过程，即 $\mathrm{d}S_l \leqslant 0$ 即使在外界作用下非平衡态，这种自发过程仍然存在，即在外界作用下导致 $\mathrm{d}S_l \geqslant 0$ 同时有自发的 $\mathrm{d}S_l \leqslant 0$ 过程。宇宙中自发过程与总的过程，是从无序向有序，而不是相反。

第三节　热力学函数

热力学吉布斯(J. W. Gibbs)函数[3]

$$G = U - TS + PV \tag{15}$$

对应于熵增加原理有

$$G_B - G_A \leqslant 0 \tag{16}$$

即等温等压过程吉布斯函数永不增加。同样对应于热熵与场熵的分类，将吉布斯函数分为热吉布斯函数 G_g 与场吉布斯函数 G_l，它们的定义式分别为

$$G_g = U - TS_g + PV \tag{17}$$

$$G_l = U - TS_l + PV \tag{18}$$

与熵增加原理对应的吉布斯判据即是等温等压过程

$$G_l \leqslant 0 \tag{19}$$

当然与熵的情况类似，G_l 实际上可以小于零也可以大于零，G_l 大于零对应着系统自发过程。

对应于化学反应及超分子化学物理的反应，可以由图 1-3 来反映。其中 $x^{\neq}$ 表示化学反应的过渡态或者说活化络合物；而 x^0 表示自发对称性破缺，x^0 是一个较稳定的定态，这样的破缺过程正是 $G_l \leqslant 0$ 的过程。x^0 所对应的时间 t_0 可以是一个相当长的时间；而且生成物与反应物可以不同也可以相同，但是这都是建立在超分子化学物理反应基础上的。热力学中非线性的情况，比如夏天温度特别高，热度与温度不成比例，就是在一定热量催化下，使处于较稳定状态的 x^0 离开平衡位置变成生成物（这里反应物与生成物都是超分子化学物理的结构状态，x^0 也是结构状态，所以 x^0 也可以称为生成物或反应物）。反应物与生成物是沿袭化学反应的说法。实质上与化学反应本质上已有很大的区别，尤其对图 1-4 的情

需要全本请访问 www.ertongbook.com