

# 不朽的经典：克劳修斯-克拉珀龙方程走过190年

■ 贾朋群 李婧华

克劳修斯-克拉珀龙方程的出现，帮助人类洞察到空气中的水汽存储能量是怎样随着温度变化而改变的。方程中用对数表达的关系带来一个关键点：即空气中水汽含量的变化与温度之间是非线性的指数关系，意味着曲线越靠近上端就越陡。

DOI: 10.3969/j.issn.2095-1973.2023.02.001

在地球系统科学领域，气象和大气物理科学是最早利用数值模拟，认识和预测其主要研究对象——地球大气层的学科之一。实际上，在20世纪50年代数值天气预报（NWP）模式取得成功之前，控制大气运动和大气中水汽相态变化的很多以方程或定理等方式的表达，已经被不同学者研究和发现。这些物理定律，大多来自20世纪前物理、化学和工程等方面的学者，而且这些成果具有更好的普适性，气象和大气科学仅是其应用领域之一。本文介绍的具有190年历史的克劳修斯-克拉珀龙方程（在气象学领域常被称为C-C方程），就是其中最具代表性的公式之一，其意义和启发性近200年来不仅没有弱化，反而在增加，在学科很多新拓展的领域，C-C方程常常被引用和作为理论依据。

## 1 克劳修斯-克拉珀龙（C-C方程）的诞生

经典物理学中的热力学发展，是一个比较缓慢的过程，其中的重要原因之一是相比更早发展和成熟的力学，热力学更加抽象，一些概念来自感觉（如冷暖），且热力学主要变量的值，无法直接观测，只能从对“代理量”的测量间接得到，如通过观测热膨胀系数或电阻得到温度等。

热力学里的一些关键概念或变量，正是因为其抽象性，酝酿、反复和认可经历了漫长时间，其中很多著名学者对现代概念或变量的建立做出了贡献。例如，能量（Energy）一词，惠更斯等3位学者早在1668年就独立提出动量的最初阐述；1686年，莱布尼兹引入了质量与速度平方乘积（为动能的2倍）作为变量；1788年，拉格朗日第一次用符号“ $T$ ”表示能量，并修正了莱布尼兹的表达式（ $T=mv^2/2$ ），但他依然没有给 $T$ 命名为动能；1829年，科里奥利首次将“ $mv^2/2$ ”称为“功的量（quantity of work）”。因此，最早在1802年提出的“能量”的概念，直到50年后的19世纪中叶，才

被科学家广泛接受和开始使用。科学界对温度和热量等热力学基本概念的认知，也有类似的过程，而1865年由克劳修斯定义的“熵”，则是热力学中最早定义的无法直接测量确定的物理量。

抽象的热力学在大约200年前快速发展，一个重要的推动力就是蒸汽机的发展。1698年，第一台蒸汽机出现，但这种没有活塞的机器效率低下，经历多位物理、工程学者超过100年的改进，直到1824年“卡诺机”才出现。而克劳修斯-克拉珀龙方程（C-C方程）的建立，前期主要受到了卡诺机的启发。

1834年，C-C方程的作者之一克拉珀龙正是在扩展卡诺的工作中，给出了C-C方程最初的模样。随后，另一位作者克劳修斯于1850年将能量守恒加入克拉珀龙的方程里，他还发展了潜热理论，让水汽等相变的热效应在方程中得以体现。

C-C方程虽然在热力学形成和发展中处于非常重要的地位，但方程的形式却相对简单。当考虑到水汽的比容远大于水，并引入理想气体状态方程等近似，C-C方程可以表为：

$$E = E_0 \cdot 10^{7.5t/(237+t)}, \quad (1)$$

式中， $E$ 为饱和水汽压， $E_0$ 为0℃时饱和水汽压（ $E_0=6.11$  hPa）， $t$ 为温度（℃）。

在气象学领域，C-C方程瞄准的最重要问题，就是大气中的水：水的相变带来的能量交换过程。水在大气中是唯一以气体、液体和固体三种相态存在的要素，任何2种相态之间发生转变并达到平衡时，即所谓平衡相态遵循的压强和温度之间的关系，被C-C方程准确地描述。

C-C方程的出现，帮助人类洞察到空气中的水汽存储能量是怎样随着温度变化而改变的。方程中用对数表达的关系带来一个关键点：即空气中水汽含量的变化与温度之间是非线性的指数关系，意味着曲线越

资助信息：国家自然科学基金（42142009）

靠近上端就越陡。

## 2 C-C方程的影响

早期曾钟爱实验物理研究并在1905—1921年任英国气象局局长的内皮尔·肖，在1934年发表的一篇文章中，将C-C方程称为开尔文-克劳修斯-克拉珀龙方程，强调了1848年创立了绝对温度温标的开尔文对C-C方程的贡献，同时感叹基于热力学第二定律的C-C方程与实验室结果吻合令人称奇，也给了开尔文于1851年全面表述的热力学第二定律最有力的支持。

实际上，早已写入教科书的C-C方程在近60年来开始在气象和其他领域的研究中不断得到新的应用。借助美国气象学会(AMS)出版的期刊文献库，以C-C方程为关键词，查找相关的文献，发现该方程被1300多篇文献提及。这个在19世纪20年代初得到的方程，直到20世纪，才在AMS期刊上被提及。然而，神奇的是，该方程被文献提及的次数，随着岁月流逝，不仅没有减少，反而不断增加(图1)。从这些文章主要来源期刊(《气候杂志》672篇次、《大气科学》326篇次、《应用气候》76篇次、《每月天气评论》56篇次)可以大致看出，该方程的影响力已经超出大气科学基础研究，主要跟随气候变暖的步伐，成为科学认识全球气候的经典支撑理论之一。

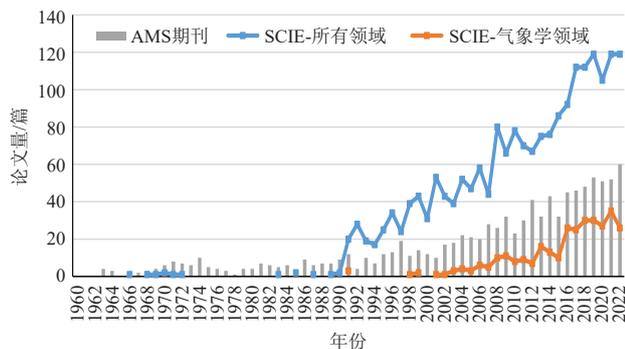


图1 1960—2022年涉及C-C方程的AMS期刊论文和以C-C方程为主题的SCIE论文年度分布

当我们放大视角，审视以C-C方程为主题的SCIE论文(图1)，相似的结果依然再现。SCIE数据库收录以C-C方程为主题的论文共有2036篇。20世纪90年代以后，以C-C方程为主题的SCIE论文迅速增长，且涉及领域广泛。化学、工程、物理学、气象学、热力学、材料学和环境科学等是探讨C-C方程的主要学科。表1中给出全领域的主要微观引文主题<sup>①</sup>，可以看到这些主题大部分集中在化学、工程和物理学的范畴，如渗透脱水、有机框架、磁热效应、升华焓、气液平

衡、天然气水合物和形状记忆合金等。

表1 以C-C方程为主题的SCIE论文在所有领域和气象学领域的微观引文主题Top10

所有领域		气象学领域	
微观引文主题	论文数/篇	微观引文主题	论文数/篇
渗透脱水	210	蒸散	115
蒸散	184	ENSO	101
ENSO	131	热带气旋	32
有机框架	118	多氯联苯	14
磁热效应	93	云	9
升华焓	92	气溶胶	7
气液平衡	87	内波	4
天然气水合物	87	液态水	1
形状记忆合金	75	气液平衡	1
多氯联苯	68	电离层	1

在C-C方程主题SCIE论文快速增长的20世纪90年代，气象学领域的C-C方程主题SCIE论文(图1)初露头角，1991年共有3篇，分别是*Atmospheric Environment Part A-General Topics*上的“*Aerosols, clouds and radiation*”、*Journal of the Atmospheric Sciences*上的“*The stationary wave response to a midlatitude SST anomaly in an idealized GCM*”以及*Journal of Atmospheric Chemistry*上的“*Application of physical adsorption thermodynamics to heterogeneous chemistry on polar stratospheric clouds*”。2016年后，气象学领域每年均有超过20篇的C-C方程主题SCIE论文发表。1991年至今，C-C方程为主题的气象学领域SCIE论文共发表了317篇，这些论文的研究主题主要涉及蒸散、ENSO和热带气旋等。

此外，在IPCC最新发布的第六次评估报告《气候变化2021：自然科学基础》中，着重介绍了气候变化背后的物理原理，C-C方程在其中出现了36次，也表明C-C方程对于研究气候变化及其重要性。

## 3 结语：C-C方程的持久魅力

C-C方程被发现前后的1835年，年轻的达尔文在安第斯山脉的高山上考察，他的伙伴抱怨由于用新锅，导致土豆在沸腾的水中无法煮熟。这时，这位杰出的博物学家就想到，土豆不熟是因为海拔高度让沸点温度降低，与厨具无关。

达尔文的智慧，被德国物理学家克劳修斯和法国工程师兼物理学家克拉珀龙用更加美妙和以他们名字共同命名的C-C方程准确和量化地表达出来，从而提升了科学家对气压与水汽相变之间联系的认知，并且

<sup>①</sup> 利用科睿唯安InCites Benchmarking & Analytics™ Citation Topics(引文主题)功能进行分析，通过文献之间的引用关系，提供宏观、中观、微观等不同颗粒度层级，微观引文主题的名称通过使用算法工具根据最重要的关键词进行标注。

从20世纪初开始，被认为是可写入教科书的严谨科学结果。

19世纪中后期，正是通过C-C方程2位作者和开尔文等其他学者的不懈努力，共同推进了热力学的建立、发展和成熟。那时的学者发现，虽然热力学最早的推动来自蒸汽机效率的提升，但考虑到那时定义的所谓“理想气体”概念，热力学的思想也能应用于实际大气中。换句话说，C-C方程所涉及的物理过程不仅能发生在气缸里，还无时无刻在地球大气层中演绎着，地球大气也是物理意义上的一部“热机”。因此，可以说早期热力学的研究不仅推动了蒸汽机带来的工业化进程，还被物理和气象学者应用到气象科学的研究中，让大气层这个自然“热机”的很多属性露出端倪。例如，哈雷受到大气热膨胀的启发，讨论信风的起源，指出太阳在赤道提供了最大的热量。

更为重要的是，19世纪末热力学的快速发展，实现了与之前几百年主要借助天文学成果发展起来的运动力学的“同步”，成就了经典物理学当时对运动和能量等动力要素的“全覆盖”，为20世纪初控制大气运动的偏微分方程组的建立奠定了坚实的物理学基础。其中，C-C方程是这组方程中热量守恒方程的基础。

进入20世纪，C-C方程最早在讨论水面、冰面饱和和水汽压，到30年代在讨论积云对流和降水率关系等更广泛问题时被提及。进入NWP时代，该方程被应用的领域更加丰富：从露点到雾、冰雹形成的数值试验，到海上降水、干旱区蒸散；从积云参数化、湿对流，到热带气旋的3D模拟；从海洋积云，到ENSO、季节内振荡和海-气耦合。

20世纪下半叶开始，C-C方程的持续“闪光”，在很大程度上是人类对气候变化导致的全球升温的关注。C-C方程的一个直接结果，就是更热的大气能够容纳的水汽就更多，这会给天气气候灾害的分布、强度等变化带来机会。例如，基于C-C方程，气温升高1℃，空气中的水汽含量可以增加7%。学者们认为，这个简单规律在全球面积广大的海洋上，更容易实现，而大气环流能够将这些源自海洋的水汽，带到世界各地。因此，尽管C-C方程并不能控制降雨，但却控制着大气中的水分含量，即潜在或可能的降水量的极限。

包括C-C方程在内的热力学等经典物理学成果，最早被大量中国学者知晓，与洋务运动时期西学东渐

活动有关。例如，江南制造局翻译馆在1900—1903年翻译出版的多卷本《物理学》，包含了大部分当时最新的西方热力学严谨成果。

C-C方程属于物理学中热力学分支。这门还没有产生过诺贝尔奖学者的领域，却是早期著名物理学家玻尔兹曼加盟其中的领域。该领域贡献了“熵”等物理学概念，背后体现的是热力学联通微观与宏观的本质：看不见摸不着的东西，却是从哲学角度解释自然不可或缺的概念。而C-C方程的两位主角，克劳修斯和克拉珀龙，以及其他一些学者，通过熵概念的引入，在19世纪中叶的几十年里，快速推进了热力学领域的发展。

实际上，带动热力学快速发展的驱动力，最初来自枪炮制造和蒸汽机的改进。恩格斯在评价工业革命时指出：“蒸汽机教我们把热能变成机械运动。”C-C方程被气象学界重视，是因为地球大气循环本身就是一个卡诺机，而水相态的变化在天气和气候研究中始终是关键过程。

地球大气层，乃至包括了多个圈层的整个地球系统，水的存在决定了其宜居性，而水的3个相态之间的转变，更是自然界丰富多彩的变化，是联通不同圈层行为的主要驱动机制之一。这样一个及其重要的自然界中最活跃的过程，即水通过3个相态的转变适应和驱动圈层内和圈层间的交换，在大约200年前就被C-C方程准确地描述，无疑是众多地学领域后续相关研究的一个重要支撑：大自然转化的哲学属性，蕴含在C-C方程之中！

#### 深入阅读

- 弗·卡约里. 物理学史. 戴念祖, 译, 2002. 桂林: 广西师范大学出版社.
- 胡浩宇, 2008. 江南制造局翻译馆与西方物理学知识在华传播. 南昌航空大学学报, 10(1): 70-75, 118.
- 刘兵, 杨舰, 戴吾三, 2006. 科学技术史二十一讲. 北京: 清华大学出版社.
- Sears. 物理学(第二册). 王子昌, 译, 1953. 上海: 龙门联合书局.
- Adam D, 2023. What a 190-years-old equation says about rainstorms in a changing climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 120(14): e2304077120.
- Shaw N, 1934. The March of meteorology. *Random recollections. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 60(254): 101-120.
- Saslow W M, 2020. A history of thermodynamics: The missing manual. *Entropy*, 22(1): 77.

(作者单位: 中国气象局气象干部培训学院)