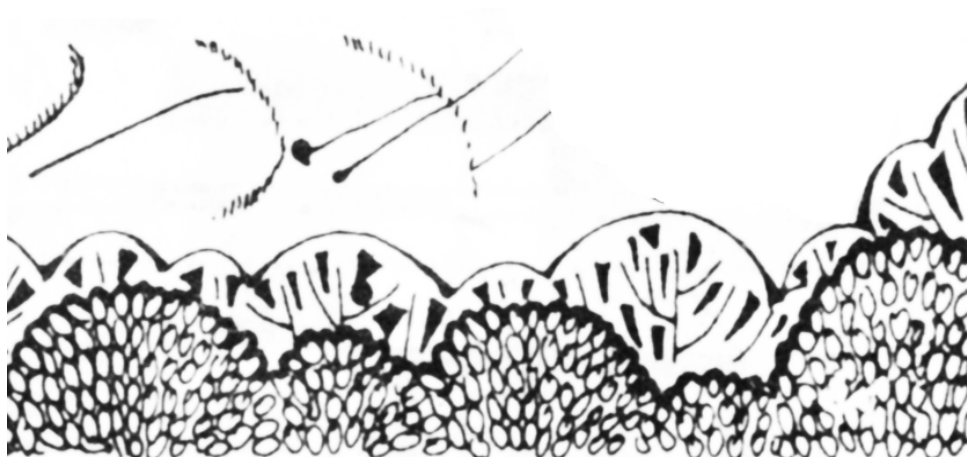


新时代化学概况

(一)

文强 编著



目 录

新时代化学发展概述	1
描隧道显微镜在表面化学中的应用	1
摩擦化学过程及其模型	7
化学之继往开来	16
从两个实例看当前化学的基础研究和应用研究	21
我国石油化学工业的技术现状和发展动向	26
过渡态实验研究的进展	37
无机化学	49
生命细胞与元素周期系	58
1985—1988 年无机化学的重要事件	65
核电发展与化学	80
稀土配合物的配位数和配位原子	89
今日稀土	94
固体碳的一种新形态——富勒烯	101
1986—1990 年应用化学研究成果	111
漫谈燃料电池	119
从 204 届美国化学会看当前无机化学前沿研究	127
桥联多核配合物的合成	132
熔盐技术的应用	142

新时代化学发展概述

扫描隧道显微镜在表面化学中的应用

1982 年，国际商业机器公司苏黎世实验室的葛·宾尼 (Gerd Binnig) 博士和海·罗雷尔 (Heinrich Rohrer) 博士共同研制成功了世界第一台新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜 (Scanning tunneling microscope, 以下简称 STM)。它的问世，使人类第一次能够实时地观察到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质，对表面科学、材料科学、生命科学和微电子技术的研究有着重大的意义和广阔的应用前景，被科学界公认为是表面科学和表面现象分析技术的一次革命。为此，他们与电子显微镜的创制者恩·鲁斯卡 (Ernst Ruska) 教授一起荣获 1986 年诺贝尔物理奖。

与其他表面分析技术相比，STM 具有以下优点：

1. 具有原子级分辨率。平行和垂直于表面方向的分辨率分别可达 0.1nm 和 0.01nm, 即可以分辨出单个原子。
2. 可实时地得到在实空间中表面的三维图像，不需要用试差模体进行对比计算（如 LEED 等），因而可用于具有周期性或不具备周期性的表面结构。这种可以实时观测的性能非常有利于对表面反应、扩散等动态过程的研究。
3. 可以得到单原子层表面的局部结构，而不是体相

的平均性质。因此可以直接观测到局部的表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置,以及由吸附体引起的表面重构等。

4.可在真空、大气、常温、低温等不同条件下工作,甚至样品可浸在水、电解液、液氮或液氦中。不需要特别的制样技术并且探测过程对样品无损伤。这些特点非常适用于研究生物样品和在不同实验条件下对样品表面的评价,例如对催化机理、超导材料的超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测等。

5.在获得样品表面形貌的同时,亦可得到扫描隧道谱(STS),可用它研究表面的电子结构,如表面价电子轨道状态、表面电子陷阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

二、基本原理

扫描隧道显微镜的基本原理是基于量子的隧道效应。将原子线度的极细针尖和被研究物质的表面作为两个电极,当样品与针尖的距离非常接近时(通常小于1nm),在外加电场的作用下,电子会穿过两个电极之间的绝缘层流向另一电极。这种现象称为隧道效应。隧道电流 I 是电

子波函数重叠的量度,它与针尖和样品之间距离以及平均功函数 ϕ 有关,

$$I \propto V_b \exp(-A\phi^{1/2}s) \quad (1)$$

V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压,平均功函数 $\phi \approx \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2)$, ϕ_1 和 ϕ_2 分别为针尖和样品的功函数, A 为常数,在真空条件下约等于 1。

由上式可知,隧道电流强度对针尖与样品表面之间距非常敏感,如果距离减小 0.1nm, I 将增加一个数量级。

因此,利用电子反馈线路控制隧道电流的恒定,并用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面的扫描,则探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映出了样品表面的起伏(图 1a)。将针尖在样品表面扫描时运动的轨迹直接在荧光屏或记录纸上显示出来,就得到了样品表面态密度的分布或原子排列的图像。对于起伏不大的样品表面,可以控制针尖高度守恒扫描,通过记录隧道电流的变化亦可得到表面态密度的分布(图 1b)。这种扫描方式的特点是扫描速度快,能够减少噪音和热漂移对信号的影响。

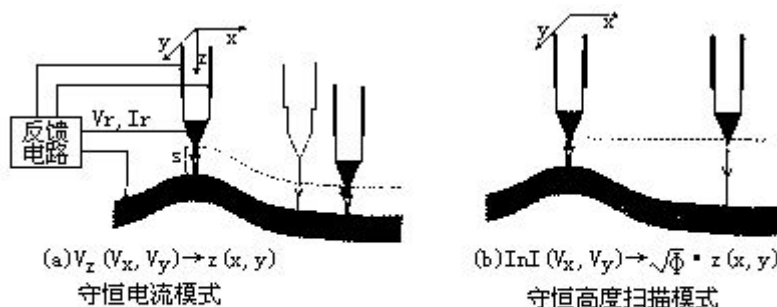


图1 扫描模式示意

s 为针尖与样品之间的距离, I_T 、 V_T 为隧道电流和电压, V_z 为控制针尖在 z 方向高度的反馈电压。

从(1)式可见,在 V_b 和 I 保持不变的扫描过程中,如果功函数随样品表面的位置而异,也同样会引起探针高度(V_z)的变化。如样品表面原子种类不同,或样品表面吸附有原子、分子时,由于不同种类的原子或分子团等具有不同的电子态密度和功函数,此时STM给出的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面原子的起伏,而是表面原子起伏与不同原子各自态密度组合后的综合效果。STM不能区分这两个因素,但用STS方法可将此两因素区分开来。利用表面功函数、偏置电压 V_b 与隧道电流之间的关系,可以得到表面电子态和化学特性的有关

信息。

三、应用

迄今为止,有关 STM 和 STS 的文章已发表六百余篇,涉及较多的应用实例。限于篇幅,这里只介绍几个典型的例子。

1. 表面结构研究

物质的表面结构往往是十分复杂的,这是由于表面处于体相原子中止面上。这种特殊的状态造成表面几个原子层内原子的排列往往与体相不同。衍射分析方法已经证实,在许多情况下,表面形成超晶格结构可使表面自由能达到最小值,即形成表面重构。 $\text{Si}(111) 7\times 7$ 重构是在 30 年前发现的,但原子重构后的空间排列细节一直没有定论。1983 年初,宾尼发表了 $\text{Si}(111) 7\times 7$ 的 STM 像,得到了重构后表面原子排列的细节(图 2)。 7×7 菱形单胞网格顶层有 12 个吸附原子“突起”;菱角处原子“下陷”,不存在吸附原子。STM 像还揭示顶层原子下存在不均匀的波纹结构。



图2 硅(7×7)表面结构的STM像



图3 苯分子的STM像

单晶的清洁表面由台面和台阶组成。现已查明台阶在表面化学反应中起着重要作用。STM 像有助于我们对这些反应的认识。其后的 STM 研究观察到 $\text{Si}(111) 7\times 7$ 重构表面上有台阶,重构延伸到台阶的边缘,这是因为重构过程是从台阶处开始的。用其他分析技术都难以观

察到关于表面台阶这种原子位置信息。

使用 STM 技术, IBM 公司 Watson 研究中心的科学家还观察到 Si (111) 7×7 表面的电子结构, 获得了原子位置、部分充满的 sp_3 轨道电子和与相邻原子成键的 sp_3 化学键等信息。

科学家先后用 STM 研究了金、银、锗、铜、镍等金属不同晶面的形貌; 石墨和一些金属卤化物的高分辨表面结构; 砷化镓的表面原子排列并鉴别了砷和镓原子; 由吸附体引起的镍表面重构; NH_3 在硅表面化学键的形成; 高温无机超导材料钇系和铋系的表面结构和能隙; 原子簇化合物和有机金属化合物在晶体表面的吸附和扩散; 有机导电材料 TTF-TCNQ 和 $(BEDT-TTF)_2Ag(SCN)_2$ 晶体表面电子给体与受体的排布等等, 为表面科学中首先要回答原子在哪里, 它们又是如何运动的等最基本而且又是最难以回答的问题提供了解决的工具。

2. 生物样品

由于 STM 方法不需要高能电子束在样品表面聚焦, 且实验可在大气下进行, 甚至样品表面可以覆盖一层水, 因此, 将 STM 用于生物样品的研究引起了生物学家的关注。但由于生物样品通常是极差的导体, 加之生物膜表面的布朗运动, 柔性链的存在使针尖与样品的相互作用是弹性的等复杂因素, 限制 STM 像达不到较高的分辨率。尽管如此, STM 对生物样品的研究也得到了一些较好的结果。已发表的文章包括在真空、大气和水溶液下 DNA 的研究, 观察到丝状残基和环状结构, 测定了双螺旋结构的周期; DMPC 双层复型的波纹相结构和周期; 细菌细胞鞘、球蛋白、噬菌体 ϕ -29、Porin 囊、RecA-DNA 复合物、HPI 天然二维蛋白晶体、骨胶原 (形成三螺旋线

状结构）等。

中国科学院化学研究所用自行研制的 STM，观察到了卵磷脂双层膜的表面结构，首次观察到了磷脂头在膜表面的排列状态及间距，并观察到了波纹相和岛状排列的周期。

3. 其他方面的研究动向

Munich 大学的 Behm 和 Hosler 等人用 STM 研究了在丁烯蒸气存在下铂表面的变化。他们选择铂表面的一个有很多台阶的区域。他们观察到在开始暴露于蒸气中时，碳原子在台阶附近沉积，然后逐渐扩散远离台阶，直到它们完全覆盖了台面。这种细节在对催化反应的理解中是重要的。氧在 Ni (110) 表面上吸附的 STM 研究表明，在 (110) 面和 (110) 方向上存在一系列 (2×1) 结构和未被氧覆盖的 Ni 原子密堆积排列。氧原子座落在 Ni (110) 的桥位上。实验结果还解释了 (2×1) 结构的饱和覆盖度 $\theta = 1/3$ 而不是 $1/2$ 的原因。

化学家使用六元环模型解释苯分子的结构已几十年了，但苯分子的真实面目一直未直接观察到。IBM 公司在硅谷的研究中心的科学家首次用 STM 观察到固定在铑晶体表面的苯分子，苯分子的六元环结构清晰可辨（图 3）。

STS 的测量对于了解表面电荷密度波 (CDW)、表面局部态密度 (LDOS) 的能量和强度分布有重要意义。Coleman 等人在液氮温度下用 STM 直接观察到层状化合物 1T-TaS₂ 解理面上的电荷密度波呈六角形排列。CDW 的形成伴随着原子位移 1—2.5nm 的周期性结构畸变。STM 可研究 CDW 的细节和 CDW 凝聚如何对定域隧道密度起作用的微观模型。

有人用 STM 针尖对锗晶体表面进行原子尺度上的修饰。另外，由于隧道电流是一种高度聚焦的低能电子束，其能量又处在大部分化学反应的能量范围内，因此，通过隧道电流束亦可能引发某些特定化学反应的出现。

STM 的出现为人类认识微观世界的奥秘又提供了一个十分有用的工具，随着 STM 理论和实验技术上的日臻完善，它必将在表面化学的研究中起越来越重要的作用。

摩擦化学过程及其模型

一、从钻木取火到摩擦化学

20 世纪初，W.Ostwald 提出，机械能对化学反应的影响和其他形式的能（如电、光、热等）对化学反应的影响一样，也属于物理化学的范畴，建议称为“力化学”（Mechanochemistry）。并定义为：“力化学是化学中的一个分支，它研究各种聚集态的物质在机械能作用下发生的化学和物理化学变化”。但由于当时的条件和认识水平所限，对这个领域的主要研究对象和力化学过程的特点未能做出明确的阐述。

如果说钻木取火和火石火绒的应用是人类应用力化学的早期实践，那么雷管等一类引爆装置是近代普遍应用的力化学装置。但是对力化学本质的认识却经历了一个漫长的过程，至今在化学领域中还是一片待开垦的处女地。

18 世纪时就已经发现，摩擦金属的表面可以加速金属的溶解。19 世纪末，Carey-Lea 发现遇热升华但不分解的氯化高汞在研磨时竟可以分解；可熔化但不分解的卤化银，用不大的切应力就可使之发生部分分解。20 世

纪初, Parker 实现了在摩擦应力作用下简单盐的复分解反应。除此以外, 由大地构造运动导致的长石云母化过程, 也归因于力化学的作用等等。但这都只能算是事实材料的积累阶段, 对所谓的力化学过程缺乏定量的、理论的研究。

20 世纪 20 年代, Tamman 研究了机械加工对固体活性的影响, 发现只有 5~15% 的机械能转化为热能, 其余部分则转变为金属材料的势能, 化学势有明显的提高。说明力化学作用和热化学作用具有不同的机制, 并可以很好地解释上述金属溶解速度加快的现象。50 年代初, Fink、Bowden 特别是 Tabor 研究了在滚动摩擦及滑动摩擦下金属的氧化反应及氧化物的分解反应。发现在滚动摩擦应力作用下, 铁表面在几分钟内生长出来的氧化膜, 在正常情况下大约要用去 10^{17} 年! 同时期的 Staudinger 和 Hess 开始了机械能对高聚物作用的研究, 观察到活性增高和分子量下降的现象, 说明机械能使碳-碳键活化以致断裂。

50 年代开始, Peters 等系统地进行了机械能影响下无机化学反应的研究, 包括碳酸盐的分解与化合; 氧化还原反应; 微量分析中的发色反应等。他明确指出: 机械能对化学过程的影响不能归结为温度的作用, 而应当以热力学为基础。1965 年 Heinicke 指出: 并不是所有的力化学过程都可以用可逆过程热力学来阐明的, 有时要用不可逆过程热力学。同时指出, 机械能对化学过程作用的动力学和热活化反应也存在一定的差别。

近年来, 在解释、阐明力化学过程方面提出了许多物理模型。但由于对力化学过程的认识还很不深入, 这些模型都带有明显的“借用”的痕迹, 对很多现象的定

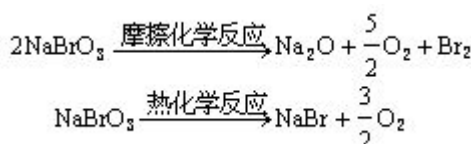
量描述误差往往很大。可是另一方面，这个领域和工业生产特别是高技术有着极其密切的关系，迫切要求化学家和机械学家、物理学家、力学家密切合作，迅速开拓这个领域的工作，开发新的研究方法和技术手段，建立更好的反映过程实质的理论模型，促使材料科学、机械工程、表面物理学与化学等更好地适应生产发展与技术进步的需要。

摩擦化学是力化学中的重要分支之一。它研究由机械能作用而引起的固体的化学和物理化学变化。摩擦化学研究的体系中至少要有一种组分呈固态，机械能的注入主要通过研磨、摩擦、润滑和磨蚀等途径，和机械运转及加工过程关系最为密切。

二、摩擦化学的特点

不同形式的能量对化学过程的作用机制不同，其中最重要的差别在于对作用物的激励（或活化）的机制方面。由于摩擦可以使相接触的物体温度升高，而且曾经观察到有的摩擦付在滑动过程中，固体接触部位可能达到高达 1300K 的高温，人们曾认为机械能是通过转化为热能再转化为化学能的，并提出了有关摩擦化学的“热点”模型和闪烁温度假说。这种模型曾盛行于 60 年代，现在仍被不少作者以不同的修正形式引用着。但就在这个时期内，已经发现了许多用单纯的热激励机制无法解释的现象，如：

1. 不少固体物质在机械加工时生成的化学产物与热化学反应的产物不同。上面讲过的氯化高汞和卤化银是两个有名的例子，还有如：

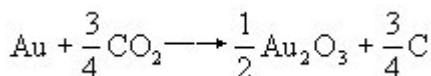


2. 与热应力固体材料相比, 机械加工时固体材料的反应活性增大要以量级计, 低温时这个差别尤其明显。上面提到过的 Tabor 等人关于铁的氧化膜生长速率的研究是一个最突出的例子 ($10^{17} : 1$)。实验结果表明, 通过摩擦化学作用激励金属镍, 可使镍的羰基化反应速率高过热化学反应约 100 倍。

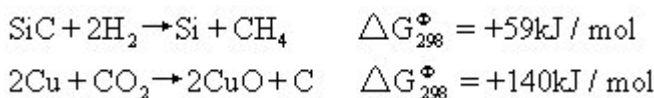
3. 摩擦化学反应对温度的依赖关系和放热反应不同, 有些摩擦化学反应速率的温度系数可接近于 0。

4. 和放热反应相比, 摩擦化学反应速率对体系压力的依赖程度低, 很多情况下几乎不存在依赖关系。如羰基镍的合成在热反应中为二级反应, 但在摩擦化学反应中, 反应级数在 0.5—0 之间, 依加工强度和温度而不同。

5. 有些由机械能激励而发生的反应, 类似的热反应却不存在。如:



6. 有些摩擦化学反应不能用经典热力学的判据加以判断。例如在机械加工过程中有些 $\Delta G_{298} > 0$ 的过程仍可自发地进行。如:



7. 在机械加工过程中测得的“摩擦化学平衡”状态和热平衡状态完全不同。如碳酸盐的分解压 (p_{CO_2} , 298K):



p_{CO_2} (热平衡) /Pa、 10^{-26} 、 10^{-7} 、 10^{-4} 10^2

p_{CO_2} (摩擦化学平衡) /Pa、 10^5 、 10^5 、 10^5 、 10^5

以上事实表明,摩擦(力)化学过程,特别是对作用物的激励过程不能归结于简单的热激励过程,深入认识摩擦化学过程的本质还有待于系统而深入的工作。

三、摩擦化学现有物理模型简介

为了了解摩擦化学过程的物理化学特点,对现有几种物理模型做点分析是有益的。由于篇幅所限,这里将侧重于模型的物理基础,有关几种模型的细节和数学表达式可参阅有关文献。

1. 热点模型 物体相互摩擦时,相对于摩擦力所做的机械功可以转化为热已是人人皆知的常识。设有一荷载为 F 的圆材,以其外表面从一平面上滑过时,若其速度为 v ,此摩擦付间的摩擦系数为 μ ,则机械功转化而得到的热能(设转化率为 100%) Q 等于:

$$Q = \mu \cdot F \cdot g \cdot v$$

式中 g 为重力加速度。考虑到传热过程后,便可以算出摩擦付界面处的温升:

$$\Delta T = \frac{\mu \cdot F \cdot g \cdot v}{2\pi \gamma} \sqrt{\frac{1}{2\beta \cdot k \cdot \gamma}}$$

式中 β - 传热系数, r - 圆材的半径, k - 热导率。

一根直径为 1mm, 荷载为 200g 的康铜圆材。动摩擦系数 $\mu=0.3$ (对钢)。当滑动速度为 2m/s 时,利用上式可算出,如 $k=20\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $\beta=40\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$, $\Delta T \approx 200\text{K}$ 。由于实际接触面积比宏观的外表面小(视光洁度与圆材均匀度而异),实际在“热点”处的温升可远高于此值。实验证实,在 10^{-4}s 以下的时间内,有些摩擦付的温升峰值可达 600—1000K。测量的方法除热电偶法外,非导

热材料可用红外测量法，针状物还可以通过尖端熔化现象来观察。

这个模型的缺点在上一节里已做过分析。还有一点要指出的是，摩擦付在产生高温的时候，有可能引发放热的氧化反应，因而测得的高温中有化学反应的贡献。

但是摩擦付（金属间的摩擦、润滑、磨损）、有机材料的焊接和在摩擦或冲击应力下引发氧化或分解反应时，可以形成局部高温的现象毕竟是存在的，在分析实际问题时应加以考虑。

2. 变形模型 固体表面受到冲击应力时，有可能产生暂时的或永久的变形，这也是人所共知的常识。变形模型是以固体表面上某个微小的局部在极短的时间内受到强度足够大的冲击时发生准绝热能量积聚为前提的，亦即认为在真实的间断扰动中的传播速率是限定的。根据这个模型，把冲击瞬间出现的最高能量状态称为摩擦等离子态 (Triboplasmas)。它的特征是固体中出现一个极端紊乱的结构和非稳态高度激励的碎片，其周围的化学反应圈物种中有晶格组元、离子和电子等等。由冲击区升华而出的晶格组元可以证实在该处的瞬时温度可达到 10^4K 以上。

由于摩擦等离子态寿命很短，体系来不及建立麦克斯韦-玻耳兹曼分布，在此激发态下的化学反应也不能用热力学定律来描述。有关摩擦等离子态的能量耗散过程可以用图 1 粗略地加以说明。图中把能量激发的最高阶段通过弛豫变成的下一个阶段称为“等离子区边”和“等离子区后”。这个阶段有许多物理过程，例如等离子态产物的复合、位错的传播、断裂过程、声子传播等。其中电子和声子的发射对引发化学反应有重要的作用。

由于这些物理过程的寿命一般长于等离子态，有可能完成分子能量的再分布。这时可以用热力学状态函数来表征体系，所以第二阶段的耗散过程可以用不可逆过程热力学来处理。其中等离子区后在摩擦化学反应中起主要作用，是摩擦化学研究的重要领域。

热点在耗散过程网络中不仅存在而且代表了一种可能存在的激发状态，但并非仅有的一种激发态，而且也不是能量耗散网络中最高的激发态。显然变形模型是热点模型的一种修正和发展。

能量耗散网络中的最后阶段，可近似地看成是一种热静力学平衡态。留在固体中的一部分耗散能以过量自由焓形式存在，并与组织缺陷和电子缺陷结合在一起。其寿命较长，低温时更长。过量自由焓的“流失”是一种极缓慢的不可逆过程，固体中由此活化的化学反应通常可视为准静态，因而可以近似地用经典热力学关系式加以描述。

为了使读者对承受机械应力的固体受激励后的弛豫时间有所了解，表 1 列举了一些有代表性的数据。

表 1* 承受机械应力作用的固体的激励过程及其弛豫时间

激励过程	弛豫时间 (s)	备 注
冲击过程	$> 10^{-6}$	
摩擦等离子态	$< 10^{-7}$	
气体放电	$\sim 10^{-7}$	
“热点”	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	
静电放电	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	
摩擦发光	$10^{-7} \sim 10^3$	荧光及磷光
晶格缺陷	$10^{-7} \sim 10^6$	如不同温度下的 LiF 中的 V_k ，心
位错运动	$< 10^3 \text{ m/s}$	
晶格振动	$10^{-10} \sim 10^{-9}$	OK
裂缝形成	$0.1 \sim 10 \text{ m/s}$	断裂速度
新鲜表面	$1 \sim 10^2$	$1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 下
	$< 10^{-6}$	10^5 Pa 下
激发介稳态寿命	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	

*本表数据摘自 G.Heinicke: Tribochemistry (1984)，原书中错误已改正。

从表 1 数据看出，有些激发态的寿命不仅和固体的物理性质有关，还和外界参量如压强、温度和气氛有关。

机械能对固体的影响，通常称为“力学活化”，如果外场是恒定的（如应力恒定），称为“静态活化”，否则称为“动态活化”。

上述摩擦化学激励模型不仅适用于一定强度下的冲击加工，对于轴承齿轮及粉碎器具中的摩擦和撞击过程也能适用。但都有一个前提，那就是加工强度一定要能够产生高激发态（如摩擦等离子态）。

四、摩擦化学反应热力学

上面已经提到，“活化固体”处于非平衡状态，如果想用可逆过程热力学的关系式来描写活化物质，可以在关系式中增加一个称为过量自

由焓的函数 ΔG ，用来表征固体的活性。其定义为 $\Delta G = G_T^* - G_T$ 。 G_T^*

表示活化固体的自由焓, G_T 为同一物质在同一温度 T 下始态的自由焓。 ΔG 不仅与平衡状态有关, 也与固体反应速度有关。通常可以用化学方法获得与机械加工后同等活性时所消耗的有效功来求得 ΔG 之值。例如用电化学方法时, $\Delta G = n \cdot 96513 \cdot E'$ 。像镍的羰基化反应只有一种反应物为固相, 通过机械加工后体系平衡常数的测定, 也可以求出 ΔG 来, 因此时 $\Delta G = -RT (\ln K_p^1 - \ln K_p)$ 。其中 K_p^1 为机械加工后固体的平衡常数。实验已证明这个关系式是可用的。例如用镍盐还原得到的镍粉为反应物时, $\Delta G = 11.7 \text{ kJ/mol}$; 用振动磨得到的镍粉为反应物时, $\Delta G = 10.9 \text{ kJ/mol}$; 而用电位测量法对滚压镍片测量的结果, $\Delta G = 13.8 \text{ kJ/mol}$ 。应当认为这三个结果的相差是不算大的。

除此以外, 用量热法和差热分析法也可以通过过量焓 ΔH 用下式求出 ΔG 来。

$$\Delta G_T = (H_T^* - H_T) - T (S_T^* - S_T) = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

式中*号表示活化态。

由于 ΔS_T 一般很小, 所以近似地认为 $\Delta G_T \approx \Delta H_T$ 。但对于缺陷浓度很大的固体, ΔS_T 项不能忽略, 不过可以通过下式算出:

$$\Delta S_T = S_T^* - S_T = S_0^* + \int_0^T \frac{C_p^* - C_p}{T} dT$$

可以看出, 即使 Δc_p 不大, 但当 S_0^* 较大和温度较高时, $\Delta S_T > 0$, 故 $\Delta H_T > \Delta G_T$ 有时加工方法对 ΔH 值影响也不可不顾, 例如用不同的研磨设备制备的 MgCO_3 粉, 其 ΔH 值可相差近 6 倍。但是这种差别似乎可以用作不同机械加工方法活化效率的一种量度。