

由幾個問題淺談熱力學第二定律

邱智宏

臺灣省立泰山高級中學

壹、前言

熵 (entropy) 的觀念是熱力學第二定律的核心，學者常希望找出一個，簡單而明確的函數式來說明熵，並藉以詮釋第二定律，及顯示其和宇宙 (universe) 間的關連；就如同使用能量 (energy) 來說明第一定律，而且發現在宇宙中，能量守恒一樣。熵到底代表什麼？是系統亂度的測量？是反應方向的指標？或是熱量變化除以絕對溫度的值？一般物化的教科書，在教導熵的概念時，均由理想化的 Carnot cycle 和熱機引擎 (heat engine) 開始，其抽象化的概念，常讓學習者，捉不住重點，而且多種不同對熵的敘述方式，也容易讓人搞不清楚，熵的真面目，因而陷入瞎子摸象的僵局。

俗語常說“要熟悉鳥類特性的最好方法，就是多觀察幾種鳥”，科學的研究也是由細心的觀察開始。本文以幾個較具體的問題為中心，希望透過對問題的分析及觀察，對熵做較明確的描繪，也可對第二定律有更深入的體認。

貳、本文

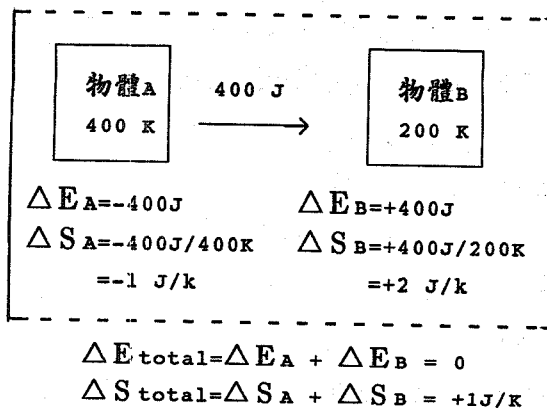
問題一：為什麼『熱會自發性的，由高溫的物體，流向低溫的物體』？

為什麼『將熱完全轉換成有用的功，是不可能的』？

為什麼『製作具下述功能的機器是不可能的：即不需要由外界供給能量或功，該機器便能由低溫處吸取熱量，並傳送至高溫處』？（註一）

如果我們相信當 $\Delta S_{\text{total}} > 0$ 時（註二），這樣的過程 (process)，才可能自發進行，而 $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ，則不可能進行的話，我們可以利用一些簡化的例子，來解釋上列的敘述是正確的。雖然在邏輯上，有點倒因為果，但是對於上面三句話，卻有立竿見影的效果。

在一獨立系 (isolated system) 中，包含有物體 A、溫度 400 K，物體 B、溫度 200 K，假設 A、B 兩物體，接受或失去 400 J 的熱量，對其溫度幾乎沒有任何影響。如圖一所示，有 400 J 的熱量由 A 流傳至 B，A 系統的能量減少 400 J，熵減少了 1 J/K。但 B 系統的能量增加 400 J，熵卻加了 2 J/K。其 $\Delta S_{\text{total}} = +1 \text{ J/K}$ ，大於零，這是一個自發性的過程，能量由高溫的物體，流向低溫的物體。其實由 A 拿出的 400 J 能量中，只要 200 J 移至 B，便已足夠將 A 所減少的熵補償



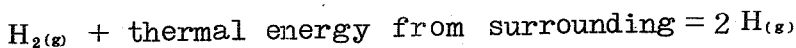
(圖 一)

回來，多餘的能量便可以拿來做有用的功。由此看來兩個物體的溫度相差若愈大，可以用來作功的能量便愈多（註三），因為 B 物體溫度愈低時，只需要一點點能量轉換成熵，便足夠用來補償 A 物體因失去能量所減少的熵，因此剩餘可用來作功的能量便愈多了。但是無論如何，終究需要一些能量來補償損失的熵，使 $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ ，所以『要將熱完全轉換成有用的功，是不可能的』。相反地，若要由低溫的 B 物體，傳熱 400 J 到高溫的 A 物體，由於 $\Delta S_{\text{total}} = -1 \text{ J/K}$ ，小於零，不可能自發地進行，除非我們由外界對其作功。

問題二：由 $\text{H}_{2(g)} = 2 \text{H}_{(g)}$ 的反應式中，可以知道 2 mole 氫原子在標準狀態下的熵 (standard entropy)，較 1 mole 的氫分子還要大，為什麼氫分子在室溫下，能如此安定呢？

這個問題乍看之下，似乎非常愚蠢，誰都曉得氫分子在室溫下能安定的存在。但是如果單就系統的熵而言，生成物的熵大於反應物，反應在室溫下應該向右自發進行，事實不然，在室溫下並沒有氫原子的生成，有人會說那是因為在室溫下，氫分子不具備足夠的能量，使其本身分解。如果我們仔細分析一下，在 300 K 時 1 mole 的氫分子的移動 (translational motion) 動能為 $(3/2) RT = 3.74 \text{ kJ/mol}$ ，而打斷 H—H 間

的鍵能，卻需要 436 kJ/mol ，也就是說氫分子必需加熱大約至 35000K ，才有可能分解成氫原子。事實上，氫分子在 5000K 的溫度下，就大半解離了，其能量僅為鍵能的 $1/6$ ，由此看來，若氫分子在 5000K 要分解，需從那裡獲得足夠的能量呢？唯一的可能便是從周圍的環境 (surrounding) 獲得熱能：



但是問題出現了，為什麼氫分子在室溫時，既使其 $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ ，卻不會向環境吸取熱能來分解，而在溫度 5000K 時，既使其由溫度所產生的動能，遠低於其鍵能，卻可以自發的離解。也就是說氫分子在高溫時能自發的吸取熱能，而在低溫時卻不能？這問題和一般物化教科書，常討論的一個例子很相似，即為什麼冰在高溫時 ($T > 273\text{K}$) 能向環境吸取熱能而熔化，但在低溫時卻不可以？

這個問題可以由下列分析得到解決，將分壓各是 1 atm 的 $\text{H}_{2(g)}$ 和 $\text{H}_{(g)}$ 混合在一個堅固、且體積固定的容器內，並將該容器置於一均勻的貯熱槽 (thermal reservoir) 中如圖二。

(一) 在 298K 1atm 時

氫分子的熵 (entropy) 為 131 J/K

氫原子的熵 (entropy) 為 115 J/K

所以 $\text{H}_{2(g)} = 2 \text{H}_{(g)}$ 系統的熵為

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= (115) \times 2 - 131 - R \quad (\text{註四}) \\ &= 90.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

因為反應為吸熱

($\text{H}_{2(g)} + 436 \text{ kJ} = 2 \text{H}_{(g)}$) 所以龐

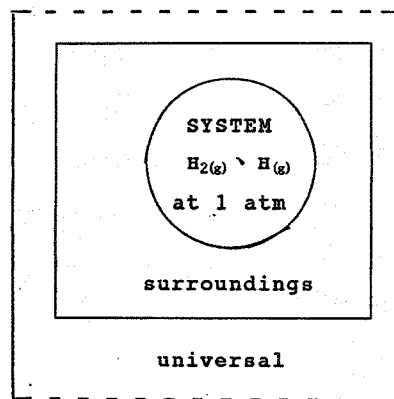
大的貯熱槽，需供給 436000 J/mol

的熱量，此反應才能進行，此時環境 (surroundings) 的熵會減少成

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sur}} &= -\Delta E_{\text{sur}} / T \\ &= -436000 / 298 = -1460 \text{ J/K mol} \end{aligned}$$

所以 $\Delta S_{\text{total}} = -1460 + 90.6 = -1370 \text{ J/K mol}$

由其 $\Delta S_{\text{total}} < 0$ 此反應不可能會自發的進行，而由兩個氫原子結合成氫分子的反應 $2 \text{H}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + 436 \text{ kJ}$ 其熵的變化如下



(圖 二)

$$\Delta S_{\text{sys}} = -90.6 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = +1460 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = +1370 \text{ J/K mol}$$

因 $\Delta S_{\text{total}} > 0$ 此反應在 298 K 時能自發的進行反應，即氫分子能安定的存在。

(二) 在 10000 K 時 $\text{H}_2(\text{g}) + 436 \text{ kJ} = 2\text{H}(\text{g})$ 其熵的變化如下

$$\Delta S_{\text{sys}} = +90.6$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = -436000/10000 = -43.6 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = +90.6 - 43.6 = +47.0 \text{ J/K mol}$$

因為其 $\Delta S_{\text{total}} > 0$ 在 10000 K 時，有些氫分子就已經分解成氫原子了。

整個過程的熵變化為系統熵變化和環境熵變化的和：

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta E_{\text{sur}} / T \dots\dots\dots(1)$$

由(1)式中觀察，當 T 很小時， $\Delta E_{\text{sur}} / T$ 的值很大，所以 ΔS_{total} 的正負值由 $\Delta E_{\text{sur}} / T$ 來決定，對於放熱反應如 $2\text{H}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + 436 \text{ kJ}$ ， ΔE_{sur} 的符號為正值（系統放熱，環境理當吸熱 $\Delta E_{\text{sur}} = -\Delta E_{\text{sys}}$ ），所以 ΔS_{total} 為正值，因此在低溫下，既使生成物（氫分子）的熵較反應物（氫原子）為低，反應依然能自發地（spontaneously）進行，所有因反應而減少的熵，可由環境中大量熵的生成得以補償。

在(1)式中，高溫時 T 很大， $\Delta E_{\text{sur}} / T$ 的值趨近於零，所以 ΔS_{total} 的正負值由 ΔS_{sys} 的符號來決定。由於 $\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{H}(\text{g})$ 反應的 $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ ，所以在高溫時，雖然此反應為吸熱反應，也能自發進行。

式(1)中，如果 $\Delta S_{\text{total}} = 0$ 則反應既可以向右進行，也可以向左進行，稱為平衡狀態，當然也是可逆的情況。此時 $\text{H}_2(\text{g}) + 436 \text{ kJ} = 2\text{H}(\text{g})$ 反應中

$$S_{\text{H}_2} = S_{\text{H}_2}^0 - R \times \ln P_{\text{H}_2}$$

$$S_{\text{H}} = S_{\text{H}}^0 - R \times \ln P_{\text{H}}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= -S_{\text{H}_2} + 2 \times S_{\text{H}} = (2 \times S_{\text{H}}^0 - S_{\text{H}_2}^0) - R \times \ln (P_{\text{H}}^2 / P_{\text{H}_2}) \\ &= \Delta S_{\text{sys}}^0 - R \times \ln (P_{\text{H}}^2 / P_{\text{H}_2}) \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta E_{\text{sur}} / T$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}}^0 - R \times \ln (P_{\text{H}}^2 / P_{\text{H}_2}) + \Delta E_{\text{sur}} / T$$

因為平衡 $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ，以 $K = P_{\text{H}}^2 / P_{\text{H}_2}$ 則

$$0 = \Delta S_{\text{sys}}^0 - R \times \ln K + \Delta E_{\text{sur}} / T$$

$$R \times \ln k = \Delta S_{\text{sys}}^0 - \Delta E_{\text{sys}} / T$$

假設平衡常數 $K = P_{\text{H}}^2 / P_{\text{H}_2} = 1$ ，即代表系統中已經有相當數目的氫分子，分解成氫原子，此時系統的溫度，大約要升至幾度？

因為 $R \times \ln 1 = 0$ ，我們得到

$$\Delta S_{\text{sys}}^0 = \Delta E_{\text{sys}} / T \dots\dots\dots(2)$$

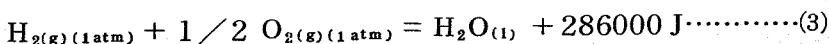
在(2)式中如果使用 298 K 的 $(\Delta E_{\text{sys}} / T)_v$ 及 $(\Delta S_{\text{sys}}^0)_v$ 的值，則溫度可升至

$$T = \Delta E_{\text{sur}} / \Delta S_{\text{sys}}^0 = 436000 / 90.31 = 4800 \text{ K}$$

亦即氫分子只需在大約 4800 K 的環境下，便可不斷的向四周吸取熱能，來分解自己，並不需要升高至能打斷鍵能的 35000 K 了！

問題三：上個例子從 $2 \text{H}_{(g)} = \text{H}_{2(g)}$ 的反應看來，只要給的溫度夠高，使

$\Delta S_{\text{total}} > 0$ ，產生逆向反應是可能的，而下列的反應：



如果在 25°C 不增高溫度下，使其產生逆向反應可能嗎？

從式(3)中可計算出反應系中的熵是減少的

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= S_{\text{H}_2\text{O}} - (S_{\text{H}_2} + 1/2 \times S_{\text{O}_2}) \\ &= 69.873 - (130.462 + 1/2 \times 204.883) \\ &= -163 \text{ J/K mol} \end{aligned}$$

而周圍環境的熵是增加的

$$\Delta S_{\text{sur}} = \Delta E_{\text{sur}} / T = 286000 / 298 = 958 \text{ J/K mol}$$

所以整個體系(universe)的熵是增加的， $\Delta S_{\text{total}} > 0$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{total}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= -163 + 958 \\ &= 795 \text{ J/K mol} \end{aligned}$$

所以在 25°C，由氫氣和氧氣產生水的反應是自發的。而在不升高溫度的情況下，要由環境吸熱能，使水分解成氫氣及氧氣是不可能的，因為其 $\Delta S_{\text{total}} < 0$ 。但是如果由別種方式供給能量，如電能等，則逆向反應則可能進行。最少要供給多少能量，反應才能開始進行呢？我們先由另一個方向來看這個問題，在反應式(3)中，所放出的能量，由第一定律可表示成下式：

$$\begin{aligned}
 286000 \text{ J/mol} &= \Delta E_{\text{sur}} = -(\Delta E_{\text{sys}} + P \Delta V_{\text{sys}}) \\
 &= -\Delta(E_{\text{sys}} + PV_{\text{sys}}) \quad (P = \text{constant}) \\
 &= -\Delta H_{\text{sys}} \\
 &= -(H_{\text{product}} - H_{\text{reactant}})
 \end{aligned}$$

生成物和反應物的焓 (enthalpy) 相差 286000 J/mol，其實這些熱量並不需要全數轉移給環境 (surrounding) 而使整體的熵增加成 795 J/K mol。而只要能補償因為反應而減少的 163 J/K mol，便已足夠使反應自然進行，其所需轉移的能量為

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta E_{\text{sys}} / T$$

$$\Delta E_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{sys}} \times T = 163 \times 298 = 48600 \text{ J/K mol}$$

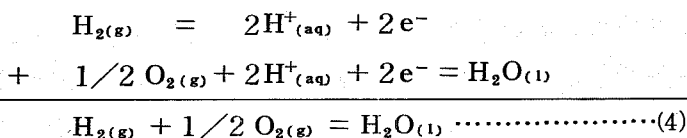
為了不違反第二定律，即反應能進行時， $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ ，所以反應所放出的能量中有 48600 J/mol，需傳遞給環境，那麼剩下的能量

$$(286000 - 48600) \text{ J/mol} = 237400 \text{ J/mol}$$

原則上便可以拿來做其他用途，譬如轉換成機械能，舉起重物等，其能做的最大功為 $W_{\text{max}} = 237400 \text{ J/mol}$ ，而 W_{max} 其實可以表示成反應系所減少的自由能 (free energy) 如下：

$$\begin{aligned}
 W_{\text{max}} &= 286000 \text{ J/mol} - 48600 \text{ J/mol} \\
 &= -\Delta H_{\text{sys}} - T(-\Delta S_{\text{sys}}) \\
 &= -(\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}) \\
 &= -\Delta G_{\text{sys}} \quad (\text{constant } T, P)
 \end{aligned}$$

如果把這些功，利用半電池的氧化還原反應，轉換成電能，產生電化學電池的話，其反應如下：



當每一莫耳水生成時，便有 2 法拉第 (F) 的電量，經由外在電路，傳送出來。如果該反應的電壓為 ϵ 則 $W_{\text{max}} = 2 \times F \times \epsilon_{\text{max}}$

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{\text{max}} &= W_{\text{max}} / 2F \\
 &= -\Delta G_{\text{sys}} / 2F \\
 &= 237400 / 2 \times 96500 \\
 &= 1.23 \text{ volts}
 \end{aligned}$$

這就是反應式(4)作為電化學電池，所能產生的最大電壓。由此推論，如果要使水在 25°C 分解成氫氣和氧氣，其反應所需能量為 286000 J/mol ，若以提供電能來分解水，其所需最小電壓亦為 1.23 Volts ，因為水電解生成氫氣和氧氣，其反應系的熵會增加 $+163\text{ J/K mol}$ ，在不違反第二定律的情況下，即 $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ ，反應系最多只能向環境吸取 48600 J/mol 的熱量 ($\Delta S_{\text{sur}} = -163\text{ J/mol}$)，在不違反第一定律的情況下 (即 $\Delta E = 0$)，多餘的能量 $286000 - 48600 = 237400\text{ J/mol}$ ，便需由電池來供應了，其所需的電壓即為 $237400 / 2 \times 96500 = 1.23\text{ volts}$ 。

問題四：物化教科書上，常將熵描述成系統內之亂度 (randomness or disorder)

大小的一種測量，當亂度增加時，很多過程會自發進行，例如氣體會向真空擴散，河川愈來愈被污染，書桌上愈擺愈亂……等，但是當我們在 300 K 、 20 升 的容器內，裝有 1 mole 的氖氣，在定容下，被加熱至 400 K ，大家都知道其熵會增加，不過單就亂度的增加而言， 400 K 時氖氣在空間上位置的分佈情形，會比 300 K 時更亂嗎？

事實上位置的亂度 (positional disorder) 僅是熵的一部分，若單就此項來度量熵，在很多情況下是適用，但也經常造成迷思。雖然大家都知道，熵的變化量，等於吸收的能量除以絕對溫度 ($\Delta S = \Delta E_{\text{sys}} / T$)，但是這樣的表示法，卻很難讓人對亂度有任何具體的聯想。

現在我們換一個角度來看熵，把它當成是一個，跟系統內可能存在多少種不同的分配其間能量之方式相關連的量 ($S = k \times \ln \Omega$) (註五)，當分配的方式愈多，則其熵愈大，希望由此看出其和位置亂度間的關聯，並能解釋上面的問題。如果把容器中的氖原子，簡化成理想氣體在一度空間的運動來討論，就如同 particle in a one dimension box 一樣，此時每個粒子能吸收的能量，就會依照其量子數的不同，開始量子化 (quantized)，亦即只有合乎 de Broglie 波長的能量才能存在 ($n\lambda = L$ ， L 為 box 的長度， $n = 1, 2, 3, \dots$)，在低溫時，能量較小，大部分的原子處於基態，能量分配的方式很少。當把氣體加熱時，由於原子的平均動能增加，可以跳到較高能階的數目增加，因此有更多的方式來分配其間的能量 (即 Ω 的數目變大)，所以溫度增加時，其熵增加。到目前為止，雖然能解釋氖原子加熱，熵增加的問題，但是仍然看不出，能量分配的方式和位置亂度之間有任何相關？如果在定溫下，把 one dimen-

sional box 的邊長(L)縮小，由於合乎 de Broglie 方程式的波長變小，使得能階之間的能量差變大，原本可以跳到較高能階的原子，現在只能停留在較低的能階，造成能量分配的方式減少因而熵減少。現在以位置的亂度來看的話，邊長愈小的 box，位置上的亂度當然減少，顯然的熵也減少。相反的來看，box 的邊長愈大，能階間的差愈小（註六），熵的值愈大。如果把理想氣體向真空擴散，相當於邊長無限大，能階的差無限小，熵的值自然快速增加，若以位置亂度的觀點來看，自然有更多的位置讓粒子分佈，也能得到同樣熵增加的結果。由以上的推論，可以得到二種情況(1)在一固定系統內增加能量（譬如加溫），但不改變能階間的大小。(2)改變系統間各能階間的大小（譬如改變 box 的邊長）但不增加能量，都能使熵改變。一般以位置亂度的觀點來處理熵似乎只考慮第二種情況，所以無法解釋氦原子加熱，熵增加的問題。

參、結 論

以上的探討，第一個問題先從基本的定義下手，進行反證，使能突顯第二定律的真義，易於了解在不同的定義敘述下，事實上具有相同的本質及內涵。第二個例子，從“氫分子在室溫下是否安定？”談起，由此來觀察及分析一些常見的現象，為什麼在低溫時，反應無法向環境吸取熱能，而在高溫時卻可以？由以上的討論，不難發現只要整體(universe)的熵變化量大於零($\Delta S_{\text{total}} > 0$)，反應便能進行，因而指出“熵”事實上就是反應“方向”的指標。第三個問題，延伸第二個例子的探討，在低溫下反應雖然不能向環境吸取熱能，但是可以由供應其他類型的能量，使其反應進行，其所需供應的最小能量，事實上就是其自發逆反應，對外界所能做的最大功，如果不能達到最大功，則有些能量便轉換成被浪費掉的熱能了。

第四個問題是希望擴展對熵的視野，事實上整體的熵，可以分成很多不同的類型，諸如：thermal entropy、positional entropy、fusion entropy、configurational entropy...等，而經常熵的改變，是由其中一種或數種組合而成，在處理問題時，常因不當的省略某項，而使觀念混淆不清。

以上的討論，在組織上雖然不是很嚴謹，但仍能前後相連，期能由具體的實例探討中，了解較抽象的概念，更希望能引起讀者對熱力學第二定律，無窮的想像空間。

肆、附 註

註一、為 Clausius 提出對第二定律的一種敘述。

註二、 ΔS_{sys} ：代表系統 (system) 熵的變化量。

ΔS_{sur} ：代表環境 (surrounding) 熵的變化量。

ΔS_{total} ：代表整體 (universe) 熵的變化量。

ΔE_{sys} ：代表系統 (system) 能量的變化。

ΔE_{sur} ：代表環境 (surrounding) 能量的變化。

註三、 $\varepsilon = (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}) / T_{\text{hot}}$ ，機器的效率是溫度的函數。

註四、在 $\text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{H}(\text{g})$ 的反應式中 $\Delta S_{\text{sys}} = 2 S_{\text{H}} - S_{\text{H}_2} - R$ 此處減 R 是因為在等體積下反應，系統的壓力增加所至，可由下式得出：

在等溫下 $s = f(v, n)$ 所以

$$ds = (\partial s / \partial n)_v dn + (\partial s / \partial v)_n dv$$

$$(\partial s / \partial n)_{P,T} = (\partial s / \partial n)_{v,T} + (\partial s / \partial v)_{n,T} \times (\partial v / \partial n)_{P,T}$$

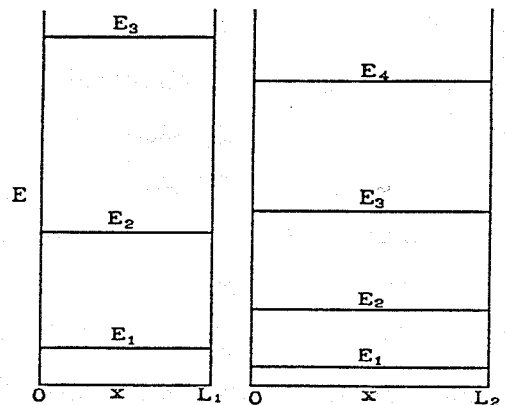
在理想氣體中 $(\partial s / \partial n)_{n,T} = P/T$ ， $(\partial v / \partial n)_{P,T} = n \times T/P$

$$(\partial s / \partial n)_{P,T} = (\partial s / \partial n)_{v,T} + R$$

也就是說在等溫、等壓下，改變莫耳數其熵的變化，比在等溫、等體積下多 R 。

註五、 $S = k \times \ln \Omega$ 稱為 Boltzmann's relation，其中 k 為 Boltzmann's constant， Ω is the number of microscopically different configurations the system can adopt without appearing macroscopically different。

註六、 $E_n = (n^2 h^2 / 8mL^2)$ ，當 L 愈小、 n 愈大時，不同能階的能量差愈大，如圖三，當 L 不同時，其能階的差異情形。



(圖 三)

(下接第 44 頁)

要普及 CAI 不能忽略所謂補習班的民間機構，像補習班這種具有某一種目的的閉鎖系統中，CAI 的普及是可以預期的。

當 CAI 軟體能被使用者認同時，該補習班的營業勢必興隆，這是推廣 CAI 的有力方向。

參考資料

1. 日本文部省：教育と情報(1984)。
2. 板元昂監修：最新 CAI 事情。日本能率協會(1985)。
3. 宮本憲一：愉快的學習確率的意義。NEW Educational Waves. (Oct. 1991)。

(上承第 31 頁)

$\Delta E = 0$ ，仍為 $E' = E$ ，即 E 為一守恆量，

(44)也可改以能量單位表示，即

$$E = \sum M_i c^2 + \sum E_i = \text{常量},$$

以上是狹義相對論中有關質量與能量的最重要推論，發表的當初，舉世震驚，不久愛因斯坦所做的寓言全部得到實驗的證明，(26)式與質能守恆已成為研究高能物理與基本粒子時不可或缺的基本公式。(限於篇幅不及詳述。)

參考資料

1. The meaning of Relativity by Albert Einstein.
2. Fundamentals of Modern Physics by Eisberg.

(上承第 40 頁)

伍、參考資料

1. Harvey, F.J. Chem. Educ. 1992, 69, 98.
2. Gilson, D.F.R.J. Chem Educ. 1992, 69, 23—25.
3. Lowe, J.P.J. Chem. Educ. 1988, 65, 403—406.
4. Bent, H.A. The Second Law; Oxford University Press: 1965.
5. Noggle, J.H. Physical chemistry: 1985; Chapter 5.