

М.П. Горбачук

Високотемпературні термодинамічні характеристики германідів RGe_{2-x} рідкісноземельних металів

*Інститут Проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, м.Київ-142, 03142, Україна, e-mail:bas@ipms.kiev.ua*

Запропонована методика розрахунку теплоємності та ентальпії плавлення дигерманідів рідкісноземельних металів. Наведені рівняння температурних залежностей теплоємності та розраховані величини ентальпій і ентропій плавлення для германідів RGe_{2-x} .

Ключові слова: германід, ентальпія, теплоємність, ентропія.

Стаття постуила до редакції 12.04.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Аналіз сучасного стану рівня використання сполук рідкісноземельних металів (РЗМ) з германієм [1 - 3] показує, що унікальні фізичні та фізико-хімічні властивості германідів створюють надійну основу для їх застосування в хімічній і металургійній галузях промисловості, в мікроелектроніці, напівпровідниковій і оптичній техніці. Обґрунтований вибір складів сплавів потребує знання природи фізико-хімічної взаємодії компонентів в широких температурних інтервалах, характеру їх поведінки в умовах експлуатації, особливо при підвищених температурах. Таку інформацію надають діаграми стану та термодинамічні характеристики сполук і сплавів. Експериментальне визначення термодинамічних властивостей сполук, особливо при високих температурах, являє собою трудомістке завдання. В цій роботі на основі раніше отриманих закономірностей зміни термодинамічних властивостей для ряду дигерманідів РЗМ запропоновано методи розрахунку цих характеристик для експериментально невивчених сполук.

I. Характеристика сполук

Дигерманіди РЗМ відносяться до структурних типів $\alpha\text{-GdSi}_2$, $\alpha\text{-ThSi}_2$, AlB_2 . Сполуки цього складу від лантану до прометію мають область гомогенності не більше 2 % ат. Для них характерним є поліморфізм, наявність дефіциту атомів германію в кристалічній ґратці, тому вони описуються формулою RGe_{2-x} . Атоми РЗМ в цих структурах

утворюють координаційні многогранники у вигляді тригональних призм навколо атомів германію. Ці многогранники заповнюють простір без пропусків [4]. Причина дефектності кристалічних ґрадок в сполуках RGe_{2-x} пояснюється невідповідністю числа валентних електронів числу валентних зв'язків типу Ge - Ge, що перешкоджає найбільш щільному заповненню простору.

На кожен атом неметалу з чотирма валентними електронами припадає тільки три валентних зв'язки типу Ge - Ge. Баланс досягається шляхом утворення вакантних вузлів в підґраді, складеній з атомів германію [2]. Зміна структурного типу в ізоформульних рядах сполук RGe_{2-x} пояснюється впливом розмірного фактору. Згідно [2], механізм дії розмірного фактору можна описати наступним чином. Зменшення атомних радіусів РЗМ з нормальною валентністю (3+) при зростанні порядкового номеру (ефект лантаноїдного стиснення) призводить до зростання відношення атомних радіусів $r_{\text{Ge}}/r_{\text{R}}$ і скороченню міжатомних відстаней R - R і Ge - Ge в кристалічних ґрадках сполук ізоформульного ряду $\text{LaGe}_{2-x} - \text{LuGe}_{2-x}$.

Вимушене розтягнення (на початку ряду) і стиснення (в кінці ряду) валентних зв'язків типу Ge - Ge в порівнянні з їх довжиною в ґраді чистого германію можливо для деяких структур тільки в визначених межах. За ними наступає зміна структурного типу або розрив ізоформульного ряду. В ізоформульному ряду германідів зі стехіометрією RGe_{2-x} при збільшенні відношення атомних радіусів $r_{\text{Ge}}/r_{\text{R}}$ спостерігається перехід від структури типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ до структури AlB_2 . При цьому трьохвимірний каркас, утворений валентними зв'язками типу Ge - Ge, перебудовується в систему плоских графітоподібних сіток, що дозволяє зменшити

жорсткість підградки, сформованої атомами германію. Структурні типи α -ThSi₂ α -GdSi₂ характерні для дигерманідів церієвої та початку іттрієвої підгруп ($r_{Ge}/r_R = 0,730 - 0,755$), а AlB₂ – для сполук кінця церієвої та іттрієвої підгруп ($r_{Ge}/r_R = 0,760 - 0,790$) [3]. Спосіб утворення германідів RGe_{2-x} в ряду сполук LaGe_{2-x}→LaGe_{2-x} змінюється з конгруентного (LaGe_{2-x} – NdGe_{2-x}) на інконгруентний (PmGe_{2-x} – LuGe_{2-x}). Залежність температур плавлення дигерманідів від температур плавлення РЗМ має складний характер.

II. Методика експериментальних досліджень термодинамічних властивостей дигерманідів RGe_{2-x} при високих температурах

Ентальпію деяких дигерманідів РЗМ (R = La, Pr, Gd, Ho, Lu) виміряно нами вперше методом змішування від кімнатних до температур плавлення і рідкої фази [5 - 9]. Апроксимація експериментальних даних в інтервалі температур 298,15 – T_{пл.} (T_{пл.} – температура плавлення сполуки) здійснена за рівнянням Майєра-Келлі:

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = AT^2 + BT + CT^{-1} + D, \quad (1)$$

а рідкої фази – лінійною залежністю:

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = aT + b \quad (2)$$

Диференціюванням (1) за температурою визначали температурну залежність теплоємності сполуки в інтервалі 298,15 – T_{пл.}:

$$C_p(T) = 2AT + B - CT^{-2} \quad (3)$$

Коефіцієнти рівнянь (1 - 3) наведені в табл. 1. Їх величини для низькотемпературних модифікацій дигерманідів визначили методом найменших квадратів з накладанням двох граничних умов:

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = 0 \quad \text{при } T = 298,15 \text{ K} \quad \text{і}$$

величини $C_p(298,15K)$, яка знаходилась з

низькотемпературних вимірювань теплоємності сполуки. З накладанням тільки першої граничної умови знайдені параметри (1) високотемпературних модифікацій дигерманідів та параметрів рівнянь (2). Температури поліморфних перетворень і плавлення знайдені як середнє двох температур, що відповідають останній експериментальній точці α -фази або твердої фази і першій експериментальній точці β -фази або твердо-рідкої (рідкої) фаз,

Таблиця 1

Експериментально визначені коефіцієнти температурних залежностей ентальпії (Дж·моль⁻¹) і теплоємності (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) дигерманідів РЗМ

| Дигерманід | A · 10 ³ | B | C | -D | a | b |
|----------------------------------|---------------------|-------|---------|-------|--------|-------|
| LaGe _{1,8} (α) | 2,246 | 76,62 | 607137 | 25099 | - | - |
| LaGe _{1,8} (β) | 1,324 | 80,59 | 265424 | 25035 | 123,42 | 36796 |
| PrGe _{1,8} (α) | 9,200 | 68,73 | 426450 | 22740 | - | - |
| PrGe _{1,8} (β) | 2,801 | 89,08 | 2545970 | 35349 | 140,16 | 41789 |
| GdGe _{1,5} (α) | 0,182 | 64,17 | 211039 | 19855 | - | - |
| GdGe _{1,5} (β) | 1,680 | 61,75 | -376500 | 17298 | 107,90 | 32169 |
| HoGe _{1,5} (α) | 1,444 | 63,34 | 213190 | 20171 | - | - |
| HoGe _{1,5} (β) | 8,422 | 64,25 | 399581 | 21246 | 118,04 | 35193 |
| LuGe _{1,5} (α) | 5,135 | 67,94 | 727613 | 23154 | - | - |
| LuGe _{1,5} (β) | 9,948 | 62,75 | 521355 | 21343 | 119,30 | 35570 |

Таблиця 2

Експериментально визначені температури (K) фазових перетворень, ентальпії (кДж·моль⁻¹) та ентропії (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) плавлення дигерманідів РЗМ.

| Дигерманід | T _{$\alpha \leftrightarrow \beta$} | T _{пл.} | $\Delta H_{пл.}$ | $\Delta S_{пл.}$ | Література |
|---------------------|--|------------------|------------------|------------------|------------|
| LaGe _{1,8} | 706±18 | 1760±35 | 59,4±4,0 | 33,7±2,3 | [5] |
| | 693-728* | 1773 | | | [10] |
| PrGe _{1,8} | 893±5 | 1732±35 | 72,2±4,2 | 41,7±2,4 | [6] |
| | 821-888* | 1779 | | | [11] |
| GdGe _{1,5} | 1114±10 | 1719±40 | 56,3±4,6 | 32,8±2,7 | [7] |
| | 1106 | 1688 | | | [12] |
| HoGe _{1,5} | 1178±15 | 1686±25 | 52,6±4,6 | 31,2±2,7 | [8] |
| | 1198 | 1673 | | | [13] |
| LuGe _{1,5} | 1334±20 | 1590±25 | 50,2±3,6 | 31,6±2,3 | [9] |
| | 1303 | 1603 | | | [14] |

відповідно. Похибка визначення температури фазового перетворення включає в себе і похибку визначення температури оптичним мікропірометром (0,8 %).

Величина ентальпії фазового перетворення сполуки знаходилась як різниця ентальпій, розрахованих за рівняннями (1) і (2), в точці переходу (табл. 2). Слід відмітити на добру узгодженість температур фазових перетворень, визначених нами з калориметричних вимірювань і отриманих за даними диференційно-термічного аналізу (похибка біля 1 %) при вивченні фазових рівноваг в подвійних системах РЗМ-Ge.

III. Розрахунок високотемпературних термодинамічних характеристик дигерманідів РЗМ

Аналіз температурного ходу теплоємності (3) експериментально досліджених дигерманідів [5 - 9] показує на її монотонне зростання впритул до температур плавлення. Тому ізобарна теплоємність їх може бути подана у вигляді суми основних вкладів:

$$C_p(T) = C_{ph} + C_e + C_a + C_{f,m} \quad (4)$$

де C_{ph} – фононна в гармонійному наближенні, C_e – електронна, C_a – ангармонійна, $C_{f,m}$ – складова по Шотткі. Остання складова теплоємності у дигерманідів лантану, гадолінію та лютецію відсутня (основний стан іонів La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} - синглет) [15] тому їх ізобарна теплоємність може бути подана трьома першими внесками рівняння (4). Однакові властивості і подібність зміни фізико-хімічних характеристик [1 - 3], що визначають величини трьох складових у рівнянні (4) дозволяє подати ізобарну теплоємність дигерманідів в області високих температур у вигляді суми регулярної частини та відповідного внеску по Шотткі ($C_{f,m}$), зумовленого мультиплетною структурою термів трьохвалентних іонів РЗМ.

Для розрахунку високотемпературної теплоємності експериментально недосліджених дигерманідів запропоновано рівняння:

$$C_p(T) = C_p(I) \cdot \frac{7-n}{7} + C_p(II) \cdot \frac{n}{7} + C_{f,m} \quad (5)$$

де $C_p(I)$, $C_p(II)$ – грам-мольні теплоємності $LaGe_{1,8}$ і $GdGe_{1,5}$, $GdGe_{1,5}$ і $LuGe_{1,5}$ відповідно для германідів

Таблиця 3

Розрахункові та експериментальні значення теплоємності (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) $PrGe_{1,8}$

| T, K | Розрахунок за (5) | Розрахунок за (3) | δ, % | T, K | Розрахунок за (5) | Розрахунок за (3) | δ, % |
|------|-------------------|-------------------|------|------|-------------------|-------------------|------|
| 300 | 70,81 | 69,51 | 1,8 | 1000 | 85,34 | 92,14 | -7,4 |
| 400 | 73,84 | 73,43 | 0,6 | 1100 | 86,32 | 93,14 | -7,3 |
| 500 | 75,85 | 76,23 | -0,5 | 1200 | 87,30 | 94,04 | -7,2 |
| 600 | 77,60 | 78,59 | -1,3 | 1300 | 88,16 | 94,86 | -7,1 |
| 700 | 79,23 | 80,74 | -1,8 | 1400 | 88,96 | 95,63 | -7,0 |
| 800 | 80,86 | 82,79 | -2,3 | 1500 | 89,64 | 96,36 | -6,9 |
| 900 | 84,19 | 90,98 | -7,4 | 1600 | 90,24 | 97,05 | 7,0 |

Таблиця 4

Розраховані коефіцієнти температурних залежностей (6) теплоємності (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) дигерманідів РЗМ

| Дигерманід | $T_{\alpha \leftrightarrow \beta}$ | $A \cdot 10^3$ | B | -C |
|-------------------------|------------------------------------|----------------|-------|---------|
| CeGe _{1,8} (α) | 833-763 | 15,383 | 70,12 | 316755 |
| CeGe _{1,8} (β) | [17] | 0,056 | 88,95 | 3293250 |
| NdGe _{1,8} (α) | 888-953 | 12,033 | 71,88 | 442534 |
| NdGe _{1,8} (β) | [18] | 2,477 | 85,11 | 3002250 |
| PmGe _{1,6} (α) | 700-973* | 12,406 | 65,67 | 358612 |
| PmGe _{1,6} (β) | [3] | 9,991 | 67,93 | -374637 |
| SmGe _{1,5} (α) | 1018 | 6,882 | 69,24 | 680799 |
| SmGe _{1,5} (β) | [19] | -0,228 | 80,99 | 4572990 |
| TbGe _{1,5} (α) | 1133 | 9,122 | 61,38 | 185423 |
| TbGe _{1,5} (β) | [20] | 3,917 | 73,52 | 5833170 |
| DyGe _{1,5} (α) | 1163 | 7,266 | 62,62 | 219019 |
| DyGe _{1,5} (β) | [21] | 9,131 | 65,91 | 3761010 |
| ErGe _{1,5} (α) | 1216 | -0,125 | 73,13 | 1191979 |
| ErGe _{1,5} (β) | [22] | 11,816 | 65,96 | 3653730 |
| TmGe _{1,5} | - | 9,890 | 64,62 | 401720 |

* - оцінена величина

Таблиця 5

Розраховані температури (К), ентальпії (кДж·моль⁻¹) та ентропії (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) плавлення дигерманідів РЗМ

| Дигерманід | T _{пл.} | ΔH _{пл.} | ΔS _{пл.} |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| CeGe _{1,8} | 1786 [17] | 65,8 | 36,8 |
| NdGe _{1,8} | 1760 [18] | 70,4 | 40,0 |
| PmGe _{1,6} | 1553* [3] | 63,6 | 70,9 |
| SmGe _{1,5} | 1628 [19] | 59,6 | 36,6 |
| TbGe _{1,5} | 1693[20] | 55,1 | 32,5 |
| DyGe _{1,5} | 1678 [21] | 53,8 | 32,1 |
| ErGe _{1,5} | 1682 [22] | 52,0 | 30,9 |
| TmGe _{1,5} | 1545 [23] | 51,4 | 33,2 |

* - оцінка

церієвої та ітрієвої підгруп; n = 0 - 7 – порядковий номер РЗМ від La до Gd та від Gd до Lu; C_{f,m} – мультиплетна компонента теплоємності по Шотткі. Перші два члени рівняння (5) являють собою регулярну частину теплоємності сполуки. Значення теплоємності низько – та високотемпературних модифікацій дигерманідів лантану, гадолінію та лютецію знаходили за рівнянням (3), а величини мультиплетної компоненти C_{f,m} відповідного дигерманіду взяті з [16]. З метою перевірки надійності використання рівняння (5) для оцінки теплоємності дигерманідів РЗМ проведено порівняння розрахункових за ним величин теплоємності PrGe_{1,8} з отриманими з експериментальних досліджень (табл. 3). Як видно з таблиці 3, максимальне відхилення розрахованих величин теплоємності від експериментальних не перевищує 2,3 % для низькотемпературної та 7,4 % - для високотемпературної модифікації.

Різниця, яка спостерігається, може бути обумовлена в першу чергу неврахуванням в розрахунках по (5) компоненти складової по Шотткі, обумовленої ефектом Штарка. Розрахунок цієї складової не є можливим у зв'язку з відсутністю даних по величинам і схемі розщеплення енергетичних рівнів іонів Pr³⁺ електричним полем кристалу. З урахуванням того, що похибка визначення теплоємності сполуки за даними з ентальпії становить біля 4 – 5 %, запропонований спосіб її розрахунку для експериментально недосліджених дигерманідів РЗМ можна вважати цілком прийнятним. Розрахунок теплоємності для ряду дигерманідів проведено за рівнянням (5). Отримані дані подані у вигляді рівняння:

$$C_p(T) = AT + B + CT^{-2} \quad (6)$$

Коефіцієнти рівняння (6) розраховані методом

найменших квадратів і наведені в табл. 4. Середнє відносне відхилення величин теплоємності розрахованих за рівнянням (5) від апроксимованих за (6) становить (%): 0,18 і 0,05 (CeGe_{1,8}); 0,09 і 0,02 (NdGe_{1,8}); 0,08 і 0,08 (PmGe_{1,8}); 0,24 і 0,06 (SmGe_{1,5}); 0,07 і 0,02 (TbGe_{1,5}); 0,11 і 0,01 (DyGe_{1,5}); 1,20 і 0,01 (ErGe_{1,5}); 0,20 (TmGe_{1,5}), відповідно для низько – та високотемпературної модифікації дигерманіду. Розрахунок теплоємності для дигерманідів европію та ітербію не проводили у зв'язку з суттєвою відмінністю металохімічних властивостей цих металів від інших РЗМ [3].

Для оцінки ентальпій плавлення дигерманідів, температурні залежності ентальпій твердої та рідкої фаз у яких не визначені, використані значення ентальпій плавлення досліджених сполук (табл. 2). Ентальпія плавлення дигерманіду розрахована як сума, взятих в пропорційному співвідношенні, грам-мольних ентальпій плавлення найближчих сусідів в ряду RGe_{2-x}. Ентропії плавлення визначені на основі розрахованих ентальпій плавлення та наведених в літературі температур плавлення (табл. 5).

Висновки

На основі експериментальних результатів з високотемпературної теплоємності та ентальпій плавлення ряду дигерманідів РЗМ проведено аналіз складових теплоємності сполук RGe_{2-x}.

Запропоновано рівняння для розрахунку теплоємності в інтервалі температур 298,15 – T_{пл.}, обчислені ентальпії та ентропії плавлення восьми дигерманідів рідкісноземельних металів.

Горбачук М.П. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Г.В. Самсонов, В.Н. Бондарев. *Германиды*. Металлургия, М. 220 с.(1966).
- [2] Ю.И. Буянов. Кристаллографический механизм перехода от структуры типа алмаза к структурам типа α – ThSi₂ и AlB₂ // *Фазовые равновесия, стабильность фаз и метастабильные состояния в металлических системах*. Институт проблем материаловедения им И.Н.Францевича НАНУ, Киев. с. 133-143 (1993)
- [3] Ю.И. Буянов, Т.Я. Великанова, П.С. Марценюк, Р.И. Полоцкая, В.Р. Сидорко. *Фазовые равновесия и термодинамика образования фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием*. Институт проблем материаловедения им И.Н.Францевича НАНУ, Киев. 98с.– Препр. 98-2. (1998).
- [4] Е.И. Гладышевский. *Кристаллохимия силицидов и германидов*. Металлургия, М. 296 с. (1971).

- [5] Н.П. Горбачук, А.С.Болгар, А.В.Блиндер, О.В.Боецкая. Энтальпии германидов лантана при температурах 300-2012 К // *Порошковая металлургия*, **5**(6), сс. 70-74 (1998).
- [6] Н.П. Горбачук, А.С. Болгар. Термодинамические свойства германидов празеодима при температурах 55 – 1940 К // *Порошковая металлургия*, **5**(6), сс. 54-60 (2000).
- [7] Н.П. Горбачук, А.С. Болгар. Термодинамические свойства германидов гадолиния при температурах 298,15 – 2155 К // *Порошковая металлургия*, **9**(10), сс.41-44 (1999).
- [8] Н.П. Горбачук, В.Р. Сидорко, Л.М. Куликов, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко, С.К. Шацких. Термодинамические характеристики $\text{HoGe}_{1,5}$ в интервале температур 51,54 - 1837 К // *Украинский химический журнал*, **74**(3), с.76-80 (2008).
- [9] Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко. Термодинамические свойства $\text{LuGe}_{1,5}$ в интервале температур 54,93-1791 К // *Порошковая металлургия*, **7**(8), сс.76-81 (2007).
- [10] В.Н. Єременко, Зіонг Куок Ші, Ю.І.Буянов, А.М. Харкова. Діаграма фазових рівноваг системи лантан – германій // *Док. АН УРСР. Сер.Б*, (9), сс.819-823 (1972).
- [11] В.Н. Єременко, Зіонг Куок Ши, Ю.І. Буянов, А.М. Харкова. Діаграма состояния системы Pr – Ge // *Изв. АН СССР. Неорган. Материаллы*, **11**(1), сс.160-162 (1975).
- [12] В.Н. Єременко, В.Г. Баталін, Ю.І. Буянов, И.М. Обушенко. Діаграмма состояния гадолиний – германій // *Порошковая металлургия*, (2), сс. 40-45 (1980).
- [13] В.Н. Єременко, І.М. Обушенко, Ю.І. Буянов. Діаграма стану системи гольмій – германій // *Доп. АН УРСР. Сер.А.*, (7), сс.87-91 (1980).
- [14] В.Н. Єременко, К.А. Мелешевич, Ю.І. Буянов, В.М. Петюх. Діаграма состояния системы лютецій – германій // *Докл. АН УССР. Сер.А.*, (5), сс.78-82 (1987).
- [15] М.А. Ельяшевич. *Спектры рідких земель*. УНТТЛ, М 46 с. (1953).
- [16] А.И. Крикля. *Термодинамические свойства сульфидов РЗМ цериевой подгруппы*. Дис...Канд..хим.наук. К. 197 с. (1986).
- [17] В.Н. Єременко, Зіонг Куок Ші, Ю.І.Буянов, А.М.Харкова. Діаграма станів системи церій – германій // *Доп. АН УРСР. Сер.Б.*, (12), сс.1080-1084 (1972).
- [18] В.Н.Єременко, В.Г.Баталін, Ю.І.Буянов. Діаграма состояния системы Nd – Ge // *Изв.АН ССР. Неорган. Материаллы*, 10 (8), с.1384-1388 (1974).
- [19] В.Н. Єременко, В.Г. Баталін, Ю.І. Буянов. Діаграма станів системи самарій – германій // *Доп. АН УРСР. Сер.Б*. (5), сс. 413-416 (1977).
- [20] В.Н. Єременко, К.А. Мелешевич, Ю.І. Буянов, П.С. Марценюк. Діаграма состояния системы тербий – германій // *Укр.. хим.журн.*, **54**(10), сс.1019-1023 (1988).
- [21] В.Н. Єременко, В.Г. Баталін, Ю.І. Буянов, І.М. Обушенко. Діаграма стану системи диспрозій – германій // *Доп. АН УРСР. Сер.Б.*, (6), сс.516-521 (1977).
- [22] В.Н. Єременко, И.М. Обушенко. Діаграма состояния системы эрбий – германій // *Изв.АН ССР. Цвет металлургия*, (3), сс. 59-62 (1981).
- [23] В.Н. Єременко, К.А. Мелешевич, Ю.І. Буянов, П.С. Марценюк. Строение сплавов и диаграмма состояния системы тулий – германій // *Порошковая металлургия*, (7), сс.41-46 (1989).

N.P. Gorbachuk

High Temperatures Thermodynamic Characteristics of rare – earth Metals Germanides RGe_{2-x}

*I.N. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Science of Ukraine,
3 Krzhizhanovsky str, 03142, Kyiv, e-mail: bas@ipms.kiev.ua*

A procedure of the heat capacity and enthalpies of melting estimation of REM digermanides is suggested. The temperatures dependences of heat capacity and enthalpies, entropies of melting for the germanides RGe_{2-x} (R=Ce, Nd, Pm, Sm, Tb, Dy, Er, Tm) were obtained.

Key words: germanide, enthalpy, heat capacity, entropy.