Termodinamičke metrike

Toni Dunatov

08.09.2018.

Sažetak

Opisane su Ruppenierova i Weinholdova metrika na mnogostrukosti koja odgovara ravnotežnim termodinamičkim stanjima. Pokazano je da su to Riemannove metrike i dana je interpretacija udaljenosti preko vjerojatnosti fluktuacija. Na primjeru idealnog plina dobije se da one odgovaraju euklidskom prostoru i zakrivljenost je stoga povezana s interakcijama. Na kraju je dan uvod u metode geometrotermodinamike.

1 Uvod

Termodinamika u svojoj osnovi sadrži koncepte koji su intuitivno razumljivi, ali za čiju formalnu definiciju se treba koristiti diferencijalna geometrija. Uzmimo naprimjer prvi zakon termodinamike u najjednostavnijem slučaju

$$dU = TdS - pdV. \tag{1}$$

Fizikalno je jasno da on govori o očuvanju energije i na dU možemo gledati kao na malu promjenu energije. Međutim, ovi objekti se matematički mogu definirati kao diferencijalne forme na dvodimenzionalnoj podmnogostrukosti definiranoj jednadžbama stanja sustava [1].

Jedan geometrijski koncept koji je važan, ali se u teoriji ne pojavljuje prirodno kao diferencijalne forme je metrička struktura. Najpoznatija primjena metrike je u općoj relativnosti gdje je zakrivljenost povezana s energijom u prostor-vremenu. Analogno u ovom seminaru prezentiramo metrike čija zakrivljenost daje fizikalnu informaciju o sustavu.

U poglavljima 2 i 3 uvodimo Ruppenierovu i Weinholdovu metriku, potom ih u poglavlju 4 primjenjujemo na idealni plin. Poglavlje 5 onda daje osnove modernije teorije geometrotermodinamike.

2 Teorija fluktuacija i Ruppenierova metrika

Einsteinova inverzija Boltzmannove formule nam govori da je vjerojatnost nekog stanja x

$$P(x) = \frac{W}{W_{uk}} = \exp(\sigma - \sigma_{uk}) \tag{2}$$

gdje je $\sigma = S/k_B$ statistička entropija. Najvjerojatnije stanje je ono maksimalne entropije i u termodinamičkoj granici će se sustav gotovo uvijek nalaziti u tom stanju. Ipak, fluktuacije postoje i ovu jednadžbu onda možemo promatrati kao vjerojatnost fluktuacije sistema od stanja x_0. Često se entropija razvija u red, npr. po energiji

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\partial \sigma}{\partial U}\Big|_{\sigma_0}(U - U_0) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \sigma}{\partial U^2}\Big|_{\sigma_0}(U - U_0)^2. \tag{3}$$

Kako u mikrokanonskom ansamblu drugi član iščezava [6], dobivamo

$$P(U)dU = C \exp\Big(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial U^2}\Big|_{U_0}(U - U_0)^2\Big)dU \tag{4}$$

što je poznato kao Gaussova aproksimacija.

Ovdje se može vidjeti motivacija za uvođenje metrike, možemo reći da su dva stanja "blizu", ako je vjerojatnost fluktuacije iz jednog u drugo velika. Također, drugi zakon termodinamike osigurava nam da je entropija konkavna funkcija, pa je ona dobar kandidat za dobivanje pozitivno definitne metrike.

2.1 Teorija fluktuacije

Dani izrazi su dobiveni metodama statističke fizike, no oni se također mogu uzeti kao aksiomi unutar termodinamike, bez pozivanja na mikroskopska svojstva [2]. Uzmimo neki veliki sustav A_{V_0} u limesu $V_0 \to \infty$ i njegov podsustav A_V. Definiramo $\mathcal{M}$ s koordinatama $(a^0, \ldots, a^n)$ kao mnogostrukost na kojoj se nalaze sva stanja u termodinamičkoj ravnoteži, gdje su a^μ ekstenzivne termodinamičke veličine koje opisuju stanje. Sve termodinamičke funkcije su glatke osim u kritičnim točkama. Aksiomi su:

1. A_{V_0} i $A_{V_0} - A_V$ su homogeni sustavi u termodinamičkkoj granici
2. Vjerojatnost nalaženja A_V u okolini točke $a \in \mathcal{M}$ ako je A_{V_0} u stanju a_0 dana je s

$$P(a, a_0)da^0 da^1 \ldots da^n = C \exp\big(\sigma(a, a_0)\big)da^0 da^1 \ldots da^n \tag{5}$$

3. Entropija je aditivna po podsistemima, ekstenzivne veličine su aditivne i očuvane.

Vrijedi napomenuti par konceptualnih problema s ovakvom definicijom. Kao prvo, očekujemo da će srednja vrijednost svake varijable biti ravnotežna, tj. $\langle x^\mu \rangle = x_0^\mu$; ovo vrijedi u Gaussovoj aproksimaciji, ali ne vidi se izravno iz općenitog oblika (5). Drugi je problem kovarijantnost izraza, naime promjenom varijabli desna strana jednadžbe (5) se množi s Jacobijanom transformacije koji nije nužno konstantan. Slijedi da oblik izraza ovisi o odabiru varijabli, iako naizgled ne bi trebao, fizika je ista neovisno o koordinatnom sustavu kojim se služimo.

2.2 Metrika

Iz ovih aksioma se može pokazati [2] da u proizvoljnim koordinatama do drugog reda vrijedi izraz sličan (4).

$$\sigma(x, x_0) = \sigma_0 + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^\mu \partial x^\nu}\Big|_{x_0}(x^\mu - x_0^\mu)(x^\nu - x_0^\nu) \tag{6}$$

Pređimo sada u druge koordinate $x^\mu \to x'^\mu$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^\mu \partial x^\nu} = \frac{\partial x'^\rho}{\partial x^\mu} \frac{\partial x'^\lambda}{\partial x^\nu} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x'^\rho \partial x'^\lambda} + \frac{\partial x'^\rho}{\partial x^\mu} \frac{\partial^2 x'^\lambda}{\partial x'^\rho \partial x^\nu} \frac{\partial \sigma}{\partial x'^\lambda} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^\mu \partial x^\nu}\Big|_{x_0} = \frac{\partial x'^\rho}{\partial x^\mu} \frac{\partial x'^\lambda}{\partial x^\nu} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x'^\rho \partial x'^\lambda}\Big|_{x_0} \tag{8}$$

Drugi član u izrazu (7) mora iščezavati ako se nalazimo u maksimumu entropije. Ostaje samo transformacija koja odgovara tenzoru drugog reda, dakle možemo definirati Ruppenierovu metriku kao

$$g_{ab} = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^a \partial x^b}\Big|_{x_0} = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial x^a \partial x^b}\Big|_{x_0}. \tag{9}$$

Entropija je konkavna, pa s ovakvom definicijom slijedi da su sve svojstvene vrijednosti pozitivne i metrika je Riemannova. Gaussova aproksimacija može se poopćiti kao

$$P(x, x_0) dx^0 \dots dx^n = C \exp\big(- g_{\mu\nu} \Delta x^\mu \Delta x^\nu \big) \big) dx^0 \dots dx^n. \tag{10}$$

Uz pokratu $\Delta x^\mu = x^\mu - x_0^\mu$. Normaliziranjem funkcije dobije se C. [4]

$$P(x, x_0) dx^0 \dots dx^n = \left(\frac{V}{2\pi} \right)^{n/2} \sqrt{g(x_0)} \exp\big(- g_{\mu\nu} \Delta x^\mu \Delta x^\nu \big) \big) dx^0 \dots dx^n \tag{11}$$

Ovdje je $g(x_0) = \det(g_{\alpha\beta}(x_0))$ i izraz $\sqrt{g(x_0)} dx^0 \dots dx^n$ predstavlja invarijantni element površine jer vrijedi $g' = g\, |J|^{-2}$. Očito je izraz u argumentu eksponencijalne funkcije skalar i time je problem kovarijatnosti (5) riješen. Lako je dobiti da (bez sumacije po ρ)

$$\langle \Delta x^\rho \rangle \;\sim\; \int \Delta x^\rho \exp(-g_{\rho\rho} (\Delta x^\rho)^2) dx^0 \dots dx^n = 0 \tag{12}$$

kao što i treba biti. Za druge momente distribucije imamo $\langle \Delta x^a \Delta x^b \rangle = g^{ab}$, što se može uzeti kao alternativna definicija tenzora g_{ab} [2][3]. *Termodinamička duljina* je dana poznatom formulom

$$L = \int_{x_1}^{x_2} \big(g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \big)^{1/2} \tag{13}$$

Termodinamička ravnoteža i stabilnost su ključni uvjeti za dobivanje smislene Ruppenierove metrike, kasnije ćemo ih povezati sa singularitetima u zakrivljenosti da bi dobili fizikalnu interpretaciju zakrivljenosti.

3 Weinholdova metrika

Weinhold je predložio metriku motiviranu sličnim idejama i definiranu preko skalarnog produkta vektora, ovdje je njegova formulacija dana malo drukčijom notacijom preuzetom iz [7]. Umjesto entropije sad koristimo unutarnju energiju

$U = U(X^1 \dots X^n)$. Svakoj ekstenzivnoj veličini X^α možemo pridružiti konjugiranu intenzivnu varijablu $Y^\alpha = \frac{\partial U}{\partial X^\alpha}$. Pretpostavka je da je U glatka funkcija i zato

$$\frac{\partial Y^\beta}{\partial X^\alpha} = \frac{\partial Y^\alpha}{\partial X^\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial X^\alpha \partial X^\beta} \tag{14}$$

što su zapravo Maxwellove relacije. Kao i kod Ruppenierove metrike, alternativna formulacija drugog zakona termodinamike osigurava da je izraz pozitivno definitan, a prva jednakost pokazuje simetričnost koju tražimo kod skalarnog produkta.

Da bi ovo formalno zapisali definiramo u točki $a \in \mathcal{M}$ tangentni prostor $T_a M$ razapet vektorima $\frac{\partial}{\partial X^\mu}$ koji su pridruženi varijablama Y^μ . U dualnom prostoru imamo 1-forme $dX^\mu \in T_a^* M$. Weinholdov skalarni produkt se onda može zapisati kao

$$dY^\mu\Big(\frac{\partial}{\partial X^\nu}\Big) = \frac{\partial Y^\mu}{\partial X^\lambda} dX^\lambda \Big(\frac{\partial}{\partial X^\nu}\Big) = \frac{\partial Y^\mu}{\partial X^\nu} = \frac{\partial^2 U}{\partial X^\mu \partial X^\nu}. \tag{15}$$

Produkt općenitih vektora V i W je

$$\big(V, W\big) = V^\mu W^\nu \frac{\partial^2 U}{\partial X^\mu \partial X^\nu} = g^W_{\mu\nu} V^\mu W^\nu. \tag{16}$$

Veličina $g^W_{\mu\nu}$ početno je definirana pomoću ekstenzivnih varijabli, međutim istim argumentom kao i u (7) i (8) možemo pokazati da se ona transformira kao tenzor pri prelasku u druge koordinate i zadovoljeni su svi uvjeti za Riemannovu metriku. Ovo je Weinholdova metrika

$$g^W_{ab} = \frac{\partial^2 U}{\partial X^a \partial X^b} \tag{17}$$

koja se apstraktnije može zapisati

$$g^W = \sum_a dY^a dX^a. \tag{18}$$

Ova metrika nema direktnu motivaciju kao Ruppenierova i nije odmah jasno fizikalno značenje "udaljenosti" koju ona mjeri, ipak koristeći zakone termodinamike može se pokazati da su metrike povezane jednostavnom relacijom [10]

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^a \partial X^b} = T \frac{\partial^2 S}{\partial X^a \partial X^b}. \tag{19}$$

3.1 Degeneriranost

Detalj na kojeg treba paziti kod definicije koordinata za ove metrike je aditivnost varijabli [8]. Ako uzmemo da su X^α ekstenzivne veličine koje opisuju sustav, zbog aditivnosti imamo, npr. kod entropije

$$S(aX^1, \dots, aX^n) = aS(X^1, \dots, X^n) \tag{20}$$

Pravac koji odgovara skaliranju sistema se može parametrizirati s $t \in \mathbb{R}$ i duž njega imamo

$$(X^1, X^2, \dots, X^n) = (tX_0^1, tX_0^2, \dots, tX_0^n) \tag{21}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = \frac{\partial^2}{\partial t^2}(tS(X_0^1, \dots, X_0^n)) = 0. \tag{22}$$

U ovom smjeru metrika onda nije pozitivno definitna. To u praksi samo znači da za pravilnu definiciju jedne od ovih metrika trebamo uzeti presjek mnogostrukosti, npr. fiksiranjem jedne varijable.

4 Idealni plin

Ostaje detaljnije proučiti fizikalno značenje ovih metrika. Uzmimo za primjer najjednostavnij sustav, idealni monoatomski plin i Ruppenierovu metriku. Potrebni izrazi su

$$U = \frac{3}{2}NkT, \; pV = NkT \tag{23}$$

$$S = Nk\left(\ln\left(\frac{V}{N}\Big(\frac{4\pi mU}{3h^2 N}\Big)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{5}{2} \right) \tag{24}$$

Zadnji izraz je Sackur-Tetrode jednadžba iz statističke mehanike. U ovom je slučaju entropija funkcija U, N i V, no kao što je objašnjeno trebamo ograničiti jednu od varijabli da bi metrika imala smisla. Mnogostrukost će onda biti 2-dimenzionalna i gledamo dva različita slučaja ovisno o tome što je konstanta: $S_N(U, V)$ i $S_V(U, N)$. Za prvi slučaj

$$\begin{aligned} &\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{3Nk}{2U}, \quad -\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{3Nk}{2U^2} \\ &\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk}{V}, \quad -\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = \frac{Nk}{V^2} \\ &\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = 0 \end{aligned}$$

i metrika je dijagonalna

$$ds^2 = \frac{3N}{2U^2}dU^2 + \frac{N}{V^2}dV^2. \tag{25}$$

Moguće je naravno izračunati Riccijev skalar koji sadrži svu informaciju u 2 dimenzije, ali lakše je napraviti supstituciju

$$U' = \sqrt{\frac{3N}{2}}\ln U, \; V' = \sqrt{N}\ln V \tag{26}$$

$$ds^2 = dU'^2 + dV'^2 \tag{27}$$

Metrika je ekvivalentna euklidskoj i slijedi da je $R = 0$.

Fiksiranjem V umjesto N

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N} = \frac{3k}{2U} \\ &\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{S}{N} - 2k, \quad -\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} = -\frac{\frac{S}{N} - 2k}{N} + \frac{S}{N^2} = \frac{2k}{N} \end{aligned}$$

Derivacije po U su naravno jednake. Sada postoji nedijagonalni član koji otežava račun.

$$ds^2 = \frac{3N}{2U^2}dU^2 + 2\frac{3}{2U}dUdN + \frac{2}{N}dN^2. \tag{28}$$

Pokušat ćemo ga se riješiti promjenom varijabli $(U, N) \to (T, N)$

$$g'_{TT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)^2 g_{UU} = \left(\frac{U}{N}\right)^2 \frac{3N}{2U^2} = \frac{3N}{2T^2}$$

$$g'_{NT} = \frac{\partial N}{\partial N}\frac{\partial U}{\partial T} g_{NU} + \frac{\partial U}{\partial N}\frac{\partial U}{\partial T} g_{UU} = \frac{U}{T}\left(-\frac{3}{2U}\right) + \frac{U}{N}\frac{U}{T}\frac{3N}{2U^2} = 0$$

$$g'_{NN} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)^2 g_{UU} + g_{NN} + 2\frac{\partial U}{\partial N} g_{NU}$$

$$= \frac{3}{2N} + \frac{2}{N} - \frac{3}{N} = \frac{1}{N}$$

U (T, N) koordinatama metrika je dijagonalna

$$ds^2 = \frac{3N}{2T^2} dT^2 + \frac{1}{N} dN^2 \tag{29}$$

Ponovno radimo promjenu varijabli, ali sada je konačni oblik malo drugačiji

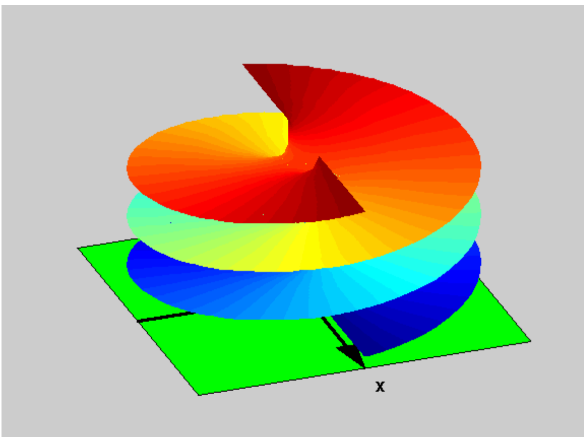
$$N' = 2\sqrt{N}$$

$$T' = \sqrt{\frac{3}{8}} \ln T$$

$$ds^2 = N'^2 dT'^2 + dN'^2$$

Ovo je euklidska metrika u polarnim koordinatama uz $N' = r$ i $T' = \phi$ i ponovno se radi o ravnom prostoru. Međutim, jasno je da stanje sustava nije periodično s obzirom na logaritam temperature i da ovaj prostor stoga mora biti drukčiji od obične ravnine.

Dobivena geometrija je lijepi primjer činjenice da je zakrivljenost lokalno svojstvo i da se iz nje ne mogu donositi zaključci o globalnoj strukturi, u ovom slučaju koordinate opisuju prostor izomorfan Riemannovoj plohi logaritma prikazanoj na slici 1. Za $N' = 0$ nemamo čestica u plinu i temperatura onda nije definirana.



Slika 1: Riemannova ploha koja odgovara geometriji S_V

Rezultat da je geometrija idealnog plina ravna je fizikalno izuzetno zanimljiv i teško može biti slučajnost. U idealnom plinu čestice ne interagiraju i ne postoje korelacije, može se onda zaključiti da je zakrivljenost prostora vezana uz međusobne interakcije dijelova sustava.

Argument za ovo se može dobiti pomoću Riccijevog skalara, u dvije dimenzije vrijedi [11]

$$R \sim \frac{1}{\sqrt{\det(g_{ab})}}. \tag{30}$$

Zakrivljenost onda divergira kada determinanta iščezava, ali s druge strane ako se to promatra termodinamički, Le Chatelierov princip govori da je $\det(g_{ab}) > 0$ uvjet za stabilnost sustava [9]. Zaključak je onda da se divergencija zakrivljenosti događa u kritičnoj točki u kojoj dolazi do faznog prijelaza. Ruppenier [2] je pokazao da je zakrivljenost proporcionalna korelacijskom volumenu sustava.

5 Geometrotermodinamika

U ovom dijelu je predstavljen kratki uvod u nedavno razvijene [11] metode geometrotermodinamike kojom se poopćavaju dosadašnji rezultati. Metrike u kojima smo radili definirane su na mnogostrukosti $\mathcal{M}$ opisanoj s n koordinata, iz kojih se ostale varijable dobiju iz jednadžba stanja. Npr. fiksiranjem N za idealni plin imamo varijable $\{U, S, V, p, T\}$ koje možemo dobiti kao funkcije od (S, V). Želimo prijeći u prostor u kojem se nalaze sve varijable koristeći diferencijalnu geometriju.

5.1 Fazni prostor

Def. *Termodinamički fazni prostor* $\mathcal{T}$ je $(2n+1)$-dimenzionalna mnogostrukost s koordinatama $\{\Phi, Y^\alpha, X^\alpha\}$, gdje je Φ neki termodinamički potencijal a ekstenzivne i intenzivne varijable su iste kao i u poglavlju 3.

Def. $\mathcal{M}$ je n-dimenzionalna mnogostrukost *ravnotežnih termodinamičkih stanja*, s koordinatama $\{X^\alpha\}$.

Mora postojati preslikavanje $F : \mathcal{M} \to \mathcal{T}$ koje povezuje ova dva prostora na način

$$F : \{X^\alpha\} \to \{\Phi, Y^\alpha, X^\alpha\}. \tag{31}$$

Očito je da neće sva stanja u $\mathcal{T}$ biti ravnotežna. Uvjet ravnoteže na $\mathcal{M}$ je da vrijedi prvi zakon termodinamike u obliku

$$d\Phi = \delta_{\alpha\beta} Y^\alpha dX^\beta. \tag{32}$$

Da bi ovo prikazali pomoću $\mathcal{T}$ definiramo formu $\Theta = d\Phi - \delta_{\alpha\beta} Y^\alpha dX^\beta$. Za $\mathcal{M}$ onda možemo reći da je podprostor od $\mathcal{T}$ za koji vrijedi

$$F^*(\Theta) = 0. \tag{33}$$

Ako postoji neka metrika G na $\mathcal{T}$ preko nje se povlačenjem može dobiti metrika g na $\mathcal{M}$

$$g = F^*(G) \tag{34}$$

i tim izrazom se Weinholdova i Ruppenierova metrika mogu povezati s metrikama više dimenzije na $\mathcal{T}$. U suprotnom smjeru moguće je dobiti općeniti oblik G ako je poznata g, ali zbog većeg broja dimenzija neke komponente će biti proizvoljne.

5.2 Legendreove transformacije

Fizikalno stanje sustava se ne mijenja pri promjeni koordinata, ali ni pri promjeni termodinamičkog potencijala pomoću Legendrove transformacije, stoga bi termodinamička metrika trebala biti invarijantna na obje vrste transformacija. Problem kod prikaza sustava samo preko ekstenzivnih varijabli je što je u tom prostoru potencijal fiksiran i ne postoji način kojim možemo napraviti Legendreovu transformaciju.

Ovdje nalazimo primjenu uvedenog faznog prostora, Legendreova transformacija na $\mathcal{T}$ je samo promjena varijabli

$$\{\Phi, Y^\alpha, X^\alpha\} \to \{\widetilde{\Phi}, \widetilde{Y}^\alpha, \widetilde{X}^\alpha\} \tag{35}$$

tako da forma $\widetilde{\Theta}$ ima isti oblik kao u starim koordinatama $\widetilde{\Theta} = d\widetilde{\Phi} - \delta_{\alpha\beta}\widetilde{Y}^\alpha d\widetilde{X}^\beta$. Ona zapravo odgovara zamjeni određenog broja ekstenzivnih i intenzivnih varijabli, npr. potpunu transformaciju možemo pisati kao

$$\widetilde{\Phi} = \Phi - \delta_{\alpha\beta} Y^\alpha X^\beta, \ \widetilde{X}^\alpha = -Y^\alpha, \ \widetilde{Y}^\alpha = X^\alpha. \tag{36}$$

Potrebno je onda naći invarijatnu metriku na $\mathcal{T}$ i potom se pomoću (34) lako dobije da je g također invarijantna. Ako je poznata g transformacija u $\widetilde{g}$ se može napraviti posredno

$$g \to G \to \widetilde{G} \to \widetilde{g} \tag{37}$$

uz odabir nekog G. Primjenom ovih metoda na Weinholdovu metriku dobije se da ona (pa tako ni Ruppenierova) *nije* invarijantna [11]. Modifikacija koja zadovoljava uvjete, a ima sličan oblik i ponašanje u kritičnim točkama je

$$g_{ab} = \Phi \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X^a \partial X^b}. \tag{38}$$

za općeniti potencijal. Argument s kraja poglavlja 4 i dalje vrijedi jer se determinanta samo množi faktorom Φ^2.

6 Zaključak

Uveli smo dvije termodinamičke metrike i dali interpretaciju njihove zakrivljenosti kao mjere interakcija u sustavu. Također smo pokazali da u dvodimenzionalnim sustavima zakrivljenost divergira u kritičnim točkama. Ovakve metrike stoga mogu dati uvid u ponašanje sustava kod faznih prijelaza i mnogi autori su navedene metode primijenili na proučavanje znatno kompliciranijih sustava. Primjena sličnih koncepata postoji i van termodinamike, u teoriji informacije se npr. koristi Fisherova informacijska metrika.

Opisali smo osnovne ideje geometrotermodinamike, pomoću koje se teorija može proširiti na cijeli fazni prostor i time se dobije najopćenitiji oblik invarijantnih metrika. Weinholdova metrika se unutar tog formalizma mora malo drukčije definirati da bi bila invarijantna, ali važna svojstva ostaju nepromijenjena.

Literatura

[1] P. Salamon, B. Andresen, J. Nulton i A. K. Konopka, *The mathematical structure of thermodynamics*, San Diego State University

[2] G. Ruppenier, *Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory*, Rev. Mod. Phys. 67, 1995.

[3] G. Ruppenier, *Thermodynamics, a Riemannian geometric model*, Phys. Rev. A 20, 1979.

[4] L. D. Landau i E. M. Lifshitz , *Statistical mechanics*, Pergamon, New York, 1977.

[5] G. Ruppenier, *Thermodynamic critical fluctuation theory?*, Phys Rev. Lett. 50, 1983.

[6] C.Kittel , *Elementary statistical physics*, Wiley & Sons, New York 1958.

[7] R. Mrugala, *On equivalence of two metrics in classical thermodynamics* Physica 125A, 1984.

[8] J. D. Nulton, P. Salamon, *Geometry of the ideal gas*, Phys. Rev. A 31, 1985.

[9] D. Sunko, *Statistička fizika*

[10] P. Salamon, J. Nulton , E. Ihrig , *On the relation between entropy and energy versions of thermodynamic length* J. Chem. Phys. 80, 1984.

[11] H. Quevedo, *Geometrothermodynamics*, J. Math. Phys. 80, 2007.