Kapitola 1

Počty

Die ganzen Zahlen hat der liebe Gott gemacht, alles andere ist Menschenwerk.
Leopold Kronecker

Matematika: Kombinatorika (permutace, variace, kombinace), faktoriály

1.1 Stavy monosacharidů aneb sladké mámení

První oblastí chemie, na kterou se podíváme z pohledu matematiky, budou termodynamické rovnováhy. Jde o téma velmi základní, ale pro mnohého adepta chemie nepříliš průhledné. Přitom k pochopení rovnováh stavů molekul vede odvětví matematiky, které se může nejlépe opřít o každodenní zkušenost: počítání s přirozenými čísly.

Taje chemických rovnováh si ukážeme na sladkém příkladu jednoduchých cukrů. Z látky zvané *hroznový cukr*, neboli *fruktóza*,[1] se vyrábějí sladké bonbónky, které mlsáme pro zahnání únavy. Prášek, ze kterého se bonbónky lisují, je tvořen krystalky molekul, ve kterých je šest atomů uhlíku, šest atomů kyslíku a dvanáct atomů vodíku uspořádáno vždy stejným způsobem. Když ale tento prášek rozpustíme ve vodě, například tím, že si strčíme bonbónek do pusy, začnou se dít podivuhodné věci. Molekula, ve které čtyři uhlíky a jeden kyslík tvořily v krystalu uzavřený řetězec, se otevře a hned nato zase uzavře jedním ze čtyř možných způsobů ukázaných na obrázku 1.1. To se opakuje stále dokola, takže za malou chvilku se vytvoří směs pěti různých molekul, které se nacházejí v chemické rovnováze: stále vznikají a zanikají, ale celkový počet molekul fruktózy v jednotlivých stavech se nemění. Tak se nám rozplývá nejen hroznový cukr v puse, ale i jasná představa o tom, co je to chemická látka. Je rozpuštěný hroznový cukr stejná látka jako práškový? Nebo je rozpouštění hroznového cukru chemická reakce, při které vznikají další čtyři chemické látky? Abychom se vyhnuli těmto napůl filosofickým a napůl puntičkářským úvahám,[2] budeme pěti různým molekulám hroznového cukru v roztoku říkat *isomerní stavy*.

Dva isomerní stavy se vyskytují poměrně málo (každý tvoří asi jedno procento všech molekul fruktózy). Protože je těchto molekul v roztoku tak málo, pro jednoduchost je v dalším povídání zanedbáme. Zbývající tři isomerní stavy tvoří za pokojové teploty asi 70 %, 23 % a 5 % všech molekul. Nás bude zajímat, proč jsou tyto tři isomerní stavy zastoupeny právě v těchto poměrech. Ukážeme si, jak by

[1] Organický chemik by nám řekl, že se musíme vyjádřit přesněji. Hroznovému cukru se říká D-fruktosa, protože existuje také látka, které chemici říkají L-fruktosa. Za malou chviličku uvidíme, že všechno je ještě složitější a že molekuly musíme popisovat ještě přesněji. V našem povídání budeme přesnou řeč chemiků odlišovat od běžné mluvy způsobem, jak budeme psát koncovku. V přesných chemických názvech budeme psát -osa, ve vyjádření lidovém -óza.

[2] Chemicky opravdu vznikají při rozpouštění krystalického hroznového cukru různé chemické látky, které se liší svými vlastnostmi (například jsou různě sladké), ale ve vodě je obtížné je oddělit.

byly jednotlivé isomerní stavy zastoupeny, kdyby měly stejnou energii. V tom případě by počty molekul v různých isomerních stavech vyplývaly jen a jen z možných počtů uspořádání *čehokoli*, co se může vyskytovat v různých variantách. Takové počty uspořádání popisuje odvětví matematiky, kterému se říká kombinatorika a které je zcela založeno na používání zdravého selského rozumu. Potom se budeme zabývat mnohem složitějším případem, kdy různé isomerní stavy mají různou energii. V tomto případě budeme kromě matematiky muset použít i fyziku, konkrétně její část zvanou termodynamika.

Pro srovnání se v našem povídání trochu podíváme i na další, velmi podobný cukr. Je to *glukóza*, cukr, který je jako zdroj energie rozpuštěn v krvi a který se v lékárnách prodává jako sladidlo pro případ, že nás skolí střevní problémy. Glukóza se ve vodě vyskytuje jen ve dvou různých isomerních stavech v poměru přibližně 63:37 (obrázek 1.2).

1.2 Kombinatorika aneb co mají koně společného s molekulami

Kombinatorika je jedno z nejzákladnějších odvětví matematiky, kde potřebujeme o málo víc, než zdravý selský rozum. Kombinatorika nám řekne, kolik existuje různých možností uspořádání daného počtu molekul, což je první krok k pochopení chemických rovnováh. Protože jsou molekuly malé a špatně se představují, zkusme nejdříve spočítat možnosti uspořádání něčeho většího a snadno představitelného, koní. Koně mají s molekulami jednu společnou vlastnost, jejich počty vyjadřujeme pomocí celých čísel. Pardubičtí odpustí, ale půl koně nebo půl molekuly nedává v praxi mnoho smyslu.

Kombinatorika nám nabízí vzoreček pro výpočet možných rozdělení molekul do různých stavů. Tento vzoreček je ale na první pohled složitý. Kdybychom si jej zde uvedli, nebylo by asi jasné, z čeho vyplývá. Proto zde budeme nejdříve řešit dva jednodušší úkoly, které nám poskytnou jednodušší vzorečky, ze kterých ten složitější nakonec poskládáme.

1.3 Permutace aneb čtyři ze čtyř do čtyřspřeží

Představte si, že máme čtyři koně, kteří se jmenují Alex, Blesk, Cecilka a Démon. Naším prvním úkolem je zjistit, kolik různých čtyřspřeží z nich můžeme postavit. Počítejte se mnou. Když vybírám prvního koně do čtyřspřeží, mám čtyři možnosti. Při volbě druhého koně mám už jen tři možnosti výběru. Existuje proto $4 \cdot 3 = 12$ možností jak vybrat první pár čtyřspřeží. Při volbě třetího mi zbývají již jen dva koně na výběr ($4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$ možností), a na poslední místo musím zapřáhnout toho, který mi zbyl ($4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$ možností). Celkový počet možností sestavit čtyřspřeží ze čtyř koní je tedy dán součinem

$$4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24. \tag{1.1}$$

V tomto součinu násobíme všechna celá čísla od jedné do čtyř. Takovému součinu se v matematice říká *faktoriál* a zkráceně se zapisuje jako nejvyšší číslo s vykřičníkem.

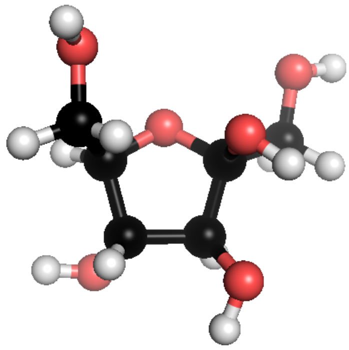
$$4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 4! = 24. \tag{1.2}$$

Počet možností vytvořit čtyřspřeží ze čtyř koní se v kombinatorice nazývá počet *permutací* čtyř prvků a značí se $P(4)$. Jak jsme zjistili, počet permutací se rovná faktoriálu počtu prvků

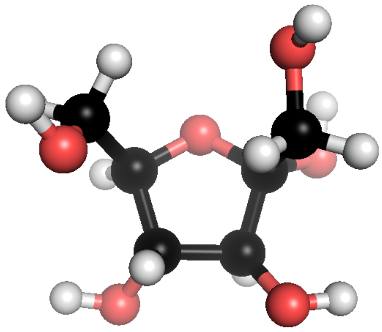
$$P(N) = N!, \tag{1.3}$$

kde N je počet prvků.

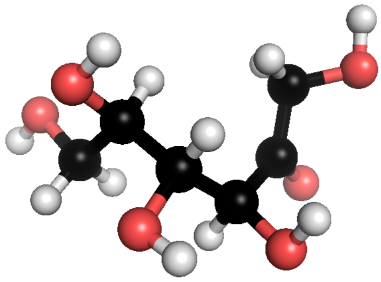
Příkladem otázky, jejíž odpovědí je permutace, může být následující problém. Izolovali jste peptid a provedli aminokyselinovou analýzu. Výsledek ukázal, že peptid obsahuje 1 leucin, 1 arginin, 1 glycin, 1 alanin, 1 histidin a 1 valin. Víte tedy, že jde o hexapeptid, peptid vzniklý spojením šesti aminokyselin. Aminokyselinová analýza vám ale neřekne, v jakém pořadí jsou spojeny. Kolika různým chemickým



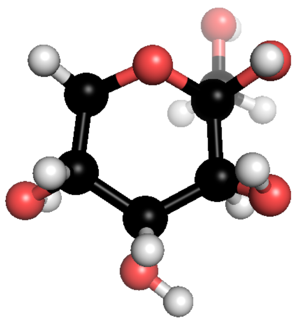
β-D-fruktofuranosa, **stav 1**



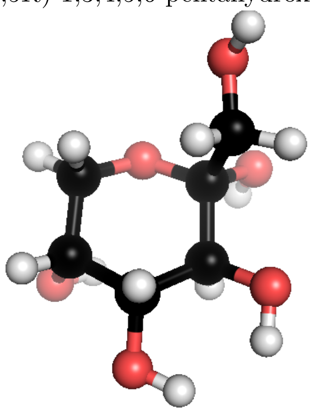
α-D-fruktofuranosa, **stav 2**



fruktosa s otevřeným řetězcem, chemicky (3S,4R,5R)-1,3,4,5,6-pentahydroxyhexan-2-one

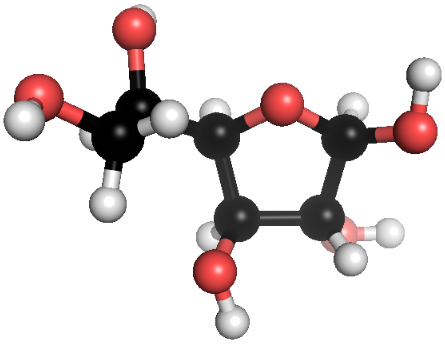


β-D-fruktopyranosa, **stav 0**

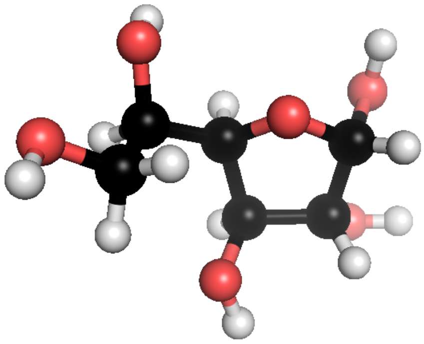


α-D-fruktopyranosa

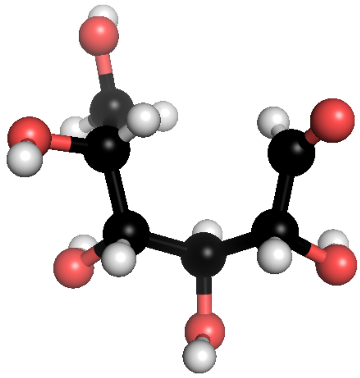
Obrázek 1.1: Pět různých stavů hroznového cukru (D-fruktózy). Krystalky hroznového cukru jsou tvořeny β-D-fruktofuranosou (vlevo nahoře), která se ale ihned po rozpuštění začne otvírat a znovu uzavírat čtyřmi různými způsoby. Vznikne směs pěti zobrazených molekul, které se liší způsobem uzavření (nebo neuzavření) řetězců. Molekuly označené jako furanosa (nahoře) vytvářejí uzavřené řetězce skládající se ze čtyř uhlíků a jednoho kyslíku. Molekuly označené jako furanosa (dole) vytvářejí uzavřené řetězce obsahující pět uhlíků a jeden kyslík. V obou případech je možné uzavřít řetězec dvěma způsoby, tak aby skupina CH_2OH s uhlíkem číslo jedna, která je v našem zobreazení v pravé horní části molekuly, mířila k nám (tento způsob se označuje α), nebo od nás (tento způsob se označuje β). Po dostatečně dlouhé době se vytvoří rovnováha, ve které je asi 70 % β-D-fruktopyranosy (vlevo dole), 23 % β-D-fruktofuranosy, 5 % α-D-fruktofuranosy (vpravo nahoře) a nepatrné množství otevřené formy (uprostřed) a α-D-fruktopyranosy (vpravo dole).



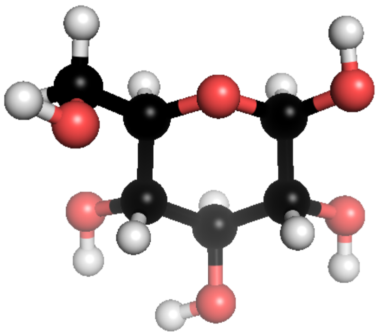
β-D-glukofuranosa



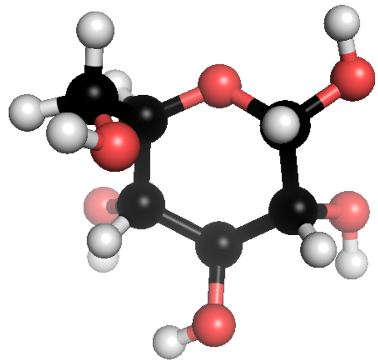
α-D-glukofuranosa



glukosa s otevřeným řetězcem, chemicky (2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal



β-D-glukopyranosa, **stav 0**



α-D-glukopyranosa, **stav 1**

Obrázek 1.2: Pět různých stavů krevního cukru (D-glukózy). Podobně jako D-fruktóza se může řetězec D-glukózy tvořit pyranosy i furanosy uzavřené způsobem α i β. Uzavření α a β se liší tím, jestli OH skupina s kyslíkem číslo jedna (pocházející z aldehydové skupiny otevřené formy, na našem obrázku v pravé horní části molekuly) míří v našem znázornění směrem od nás nebo k nám. Furanos a otevřené formy je ale v roztoku D-glukózy pouze nepatrné množství, zatímco β-D-glukopyranosa tvoří 63 % molekul a α-D-glukopyranosa tvoří 37 % molekul. Také v krystalech se D-glukóza nachází ve formě pyranos.

látkám, tedy kolika hexeapeptidům s různým pořadím nalezených šesti aminokyselin, může výsledek aminokyselinové analýzy odpovídat? První aminokyselinou může být jakákoli z šesti určených, druhou jakákoli z pěti zbývajících a tak dále. Jde tedy o permutaci ze šesti, neboli $6! = 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 720$. Vidíme, že izolovaná látka může být jeden ze 720 možných peptidů.

1.4 Permutace s opakováním aneb různé barvy do čtyřspřeží

Představte si teď, že máme nikoli šest konkrétních koní, ale velké stáje s koňmi čtyř barev: bělouše, hnědáky, ryzáky a vraníky. Naším úkolem je teď zjistit, kolik různých čtyřspřeží dokážeme sestavit z koní určených barev. Pokud například má být v čtyřspřeží tři bělouši a jeden vraník, bude možností méně, než v předchozím úkolu. Je to proto, že tentokrát nám nezáleží na tom, který z běloušů je na jakém místě. Počítáme počet permutací, z nichž se jedna třikrát opakuje. Kolikrát méně bude takových permutací s opakováním? Tolikrát, kolik různých trojic tři bělouši mohou vytvořit, když dbáme na to, který z běloušů je jiný. Toto číslo je permutace tří. Abychom spočítali, počet permutací, z nichž se jedna třikrát opakuje, musíme tedy celkový počet permutací, který jsme spočítali v předchozím úkolu, podělit permutací tří.

$$\frac{4!}{3!} = 4. \tag{1.4}$$

Kdybychom například chtěli v čtyřspřeží dva bělouše a dva ryzáky, spočítáme počet takových možností tak, že celkový počet permutací dvakrát podělíme permutací dvou (poprvé za vraníky a podruhé za ryzáky).

$$\frac{4!}{2! \cdot 2!} = 6. \tag{1.5}$$

Obecně spočítáme počet permutací z počtu N s a opakováními jednoho prvku, b opakováními druhého prvku a tak dále tak, že celkový počet permutací vydělíme součinem permutací všech opakování:

$$P'_{a,b,\ldots}(N) = \frac{P(N)}{P(a) \cdot P(b) \cdot \ldots} = \frac{N!}{a! \cdot b! \cdot \ldots}. \tag{1.6}$$

Jako příklad permutace s opakováním si opět můžeme představit úvahu nad výsledkem aminokyselinové analýzy neznámého peptidu, která tentokrát poskytla výsledek 2 glyciny a 4 alaniny. Podle našeho vzorečku je možných peptidů

$$\frac{6!}{2! \cdot 4!} = 15. \tag{1.7}$$

1.5 Variace aneb čtyři z šesti do čtyřspřeží

Představte si teď, že máme šest koní, kteří se jmenují Alex, Blesk, Cecilka, Démon, Elvíra a Ferda. Naším prvním úkolem je zjistit, kolik různých čtyřspřeží dokážeme z našich koníčků sestavit. Když zapřahám prvního koně do čtyřspřeží, vybírám ze šesti. Při volbě druhého koně mám už jen pět možností. Existuje proto $6 \cdot 5 = 30$ možností jak vybrat první pár čtyřspřeží. Při volbě třetího mi zbývají již jen čtyři koně na výběr ($6 \cdot 5 \cdot 4 = 120$ možností), a při volbě posledního vybírám už jen ze tří. Celkový počet možností sestavit čtyřspřeží ze šesti koní je tedy dán součinem

$$6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 = 360. \tag{1.8}$$

Tento součin si můžeme také zapsat

$$6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1} = 360. \tag{1.9}$$

K čemu je takový, ne první pohled zbytečně složitý, zápis našeho součinu dobrý? V čitateli i ve jmenovateli se vyskytují faktoriály, na které jsme narazili u permutací. Zkráceně můžeme proto náš součin zapsat

$$6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1} = \frac{6!}{2!} = 360. \tag{1.10}$$

Ještě užitečnější, než možnost zkrácení zápisu vykřičníky, je skutečnost, že v našem zlomku je před vykřičníkem v čitateli celkový počet koní, které máme k dispozici, a ve jmenovateli rozdíl celkového počtu a počtu koní ve čtyřspřeží ($6 - 4 = 2$). Vidíme, že počet možností můžeme vyjádřit obecným vzorečkem

$$V_n(N) = \frac{N!}{(N-n)!}, \tag{1.11}$$

kde N je celkový počet prvků, ze kterých vybíráme a n počet prvků v *uspořádané n-tici*, kterou sestavujeme (v případě našeho čtyřspřeží jde o uspořádanou čtveřici, tedy $n = 4$). Takový vzoreček je zvlášť užitečný, když čísla N a n jsou velká a výpočet bez vzorečku by byl zdlouhavý. Počet možností vytvořit čtyřspřeží ze šesti koní se v kombinatorice nazývá počet *variací* (proto jsme také ve vzorečku 1.12 použili písmenko V).

Na tomto místě je užitečné udělat malou odbočku. Co kybychom chtěli řešit předchozí úkol (kolik čtyřspřeží lze sestavit ze čtyř koní) pomocí vzorečku 1.12? Očividně narazíme na problém, protože ve jmenovateli se nám vyskytne faktoriál nuly: $(4-4)! = 0!$. Jak tento problém vyřešíme? Z předchozího úkolu víme, že správný výsledek se rovná faktoriálu z počtu prvků, což je čitatel vzorečku 1.12. Jmenovatel se tedy nutně musí rovnat jedničce. To nás nutí zavést trochy podivnou definici, že faktoriál nuly je roven jedné ($0! = 1$). Ač to vypadá podivně, pouze s touto definicí fungují vzorečky v kombinatorice pro všechny případy.

Praktická ukázka variace se může týkat zase peptidu, který tentokrát neanalyzujete, ale syntetizujete. Používáte k tomu automatický přístroj, do kterého musíte vložit lahvičku s prekurzorem každé aminokyseliny. Kolik různých hexapeptidů můžete nasyntetizovat, pokud máte právě jednu lahvičku pro každou z dvaceti aminokyselin? Odpověď je

$$V_6(20) = \frac{20!}{(20-6)!} = 20 \cdot 19 \cdot 18 \cdot 17 \cdot 16 \cdot 15 = \frac{20!}{14!} = 27\,907\,200. \tag{1.12}$$

1.6 Variace s opakováním aneb čtyři z šesti barev do čtyřspřeží

Představte si, že máme nikoli šest konkrétních koní, ale velké stáje s koňmi šesti barev: bělouše, grošáka, hnědáka, plaváka, ryzáka a vraníka. Naším úkolem je zjistit, kolik různých čtyřspřeží dokážeme sestavit z koní různých barev. Když zapřahám prvního koně do čtyřspřeží, vybírám ze šesti, stejně jako v prvním případě. Na rozdíl od minulého příkladu máme při volbě druhého koně zase šest možností: koní všech barev mám dost, takže, když jsem jako prvního vybral bělouše, nic mi nebrání, aby druhý byl taky bílý. Totéž platí pro všechny barvy. Existuje proto $6 \cdot 6 = 36$ možností jak vybrat první pár čtyřspřeží. Při volbě třetího mám zase šest barev na výběr ($6 \cdot 6 \cdot 6 = 216$ možností), a při volbě posledního vybírám opět z šesti zbarvení. Celkový počet možností sestavit čtyřspřeží ze šesti koní je tedy dán součinem

$$6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 = 1296. \tag{1.13}$$

Tento součin si můžeme také zapsat

$$6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 = 6^4 = 1296. \tag{1.14}$$

Počet možností můžeme vyjádřit obecným vzorečkem

$$V_k'(N) = N^k, \tag{1.15}$$

kde N je celkový počet prvků, ze kterých vybíráme (v našem případě šest barev) a k počet prvků v *uspořádané k-tici*, kterou sestavujeme (v případě našeho čtyřspřeží jde o uspořádanou čtveřici, tedy $k = 4$). Abychom dali najevo, že počítáme variace s opakováním, píšeme u „V“ čárku: $V_k'(N)$.

Variaci s opakováním si můžeme také ukázat na příkladu syntézy hexapeptidů. Kolik jich můžete vyrobit, pokud budete mít tentokrát k dispozici libovolné množství lahviček prekurzoru každé aminokyseliny? Odpověď je 20^6, což je 64 miliónů.

1.7 Kombinace aned čtyři z šesti do výběhu

U variací rozlišujeme pořadí prvků v n-tici (pořadí koní ve čtyřspřeží) V chemii tomu odpovídá řazení monomerních jednotek do řetězců lineárních polymerů, jako v případě peptidů, které jsme použili jako příklady v povídání o permutacích a variacích. U molekul volně se pohybujících například v roztoku nás ale pořadí obvykle nezajímá. Proto při počítání molekul obvykle řešíme trochu jiný úkol, který se nepodobá zapřahání koní do čtyřspřeží, ale spíše vypouštění do výběhu. Představte si, že máte výběh, ve kterém je dost místa pro čtyři koně a chcete do něj vypustit čtyři koníčky z našeho šestihlavého stáda. Kolik máme možností? Ve výběhu budou koníčci vesele pobíhat a nemá proto smysl mluvit o nějakém pořadí. Pokud nám v kombinatorice na pořadí nezáleží, mluvíme o *kombinacích* (na rozdíl od variací, ve kterých na pořadí záleželo).

Jak už jsme si naznačili, počítání kombinací je složitější, než počítání variací. Budeme proto náš úkol řešit postupně. Vyjdeme z toho, co už umíme, počítání variací. Pak se zamyslíme, jestli bude kombinací více nebo méně. V případě čtyřspřeží (počítání variací) jsme rozlišovali, který koník je na kterém místě. Pořadí ABCD (zapsáno pomocí prvních písmen jmen našich koní) pro nás představovalo jiný případ, než BACD nebo ABDC. U kombinací (příklad výběhu) výběhu nám je pořadí jedno, čtveřice koní Alex, Blesk, Cecilka, Démon pro nás představuje jednu možnost, ať už je do výběhu pustíme v jakémkoli pořadí. Vidíme, že počet možností je u výběhu nižší, než u čtyřspřeží. Když zjistíme, kolikrát je méně kombinací než variací, můžeme tímto číslem vydělit počet variací (který už umíme spočítat) a získat tak počet kombinací (což je náš úkol).

Kolikrát je variací víc než kombinací? Tolikrát, kolik různých uspořádaných čtveřic můžeme z Alexe, Bleska, Cecilky a Démona postavit. Ale to je vlastně ta samá otázka, jako když jsme měli za úkol setavit čtyřspřeží ze čtyř koní. Vidíme, že variací je 4!-krát (tedy 24-krát) více, než kombinací. Hledaný počet kombinací je tedy

$$C_4(6) = \frac{V_4(6)}{4!} = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)(2 \cdot 1)} = \frac{6!}{4!2!} = 15. \tag{1.16}$$

Obecně,

$$C_n(N) = \frac{V_n(N)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \tag{1.17}$$

Aby těch vzorečků, definic a symbolů nebylo dost, používají se pro propočet kombinací $C_k(N)$ také označení *kombinační číslo* nebo *binomický koeficient*. Pro obě tato označení se používá trochu podivný zápis, kde do závorky napíšeme nad sebe čísla N a k:

$$C_k(N) \equiv \binom{N}{k}. \tag{1.18}$$

Vzoreček 1.17 shrnuje všechno potřebné, abychom spočítat možné kombinace výskytu molekul v různých stavech, takže bychom jím mohli vlastně skončit.

Můžeme k němu ale připojit pár postřehů, které se objevují v učebnicích matematiky. Všimněme si, že když si ve vzorečku 1.17 vyjádříme počet kombinací pomocí faktoriálů, máme ve jmenovateli takové faktoriály dva. V našem případě čtyř koní z šesti to byly faktoriály 4! a $(6-4)! = 2!$. Když se na výsledný vzoreček podíváme

$$C_4(6) = \frac{6!}{4!2!}, \tag{1.19}$$

jak vlastně poznáme, že nepopisuje počet kombinací dvou koní ze šesti? Vždyť to by se ve vzorečku objevily stejné faktoriály 2! a $(6-2)! = 4!$. Odpověď je jednoduchá: nepoznáme! To znamená, že

$$C_k(N) = C_{N-k}(N) = \frac{N!}{k!(N-k)!}, \tag{1.20}$$

neboli

$$\binom{N}{k} = \binom{N}{N-k}. \tag{1.21}$$

1.8 Mikrostavy, makrostavy aneb statistika molekul

Představme si, že máme nějaký počet molekul fruktózy, která se může vyskytovat ve třech isomerních stavech, které jsme si představili na začátku našeho povídání. Zkusme s pomocí vzorečku 1.17 spočítat počty možných kombinací našich molekul ve třech možných isomerních stavech. Výpočet bude trochu složitější, než pro koníky ve výběhu. Máme totiž tři možné stavy molekuly, což je, jako bychom měli tři různé výběhy a počítali celkový počet možných kombinací výskytu koní ve všech ohradách. Zkusme si uvést příklad pro naši oblíbenou šestici koní. Pokud budou například v první ohradě dva koně, bude počet kombinací koní v první ohradě podle vzorečku 1.17

$$C_2(6) = \frac{6!}{2!(6-2)!} = 15. \tag{1.22}$$

Pokud budou v druhé ohradě tři koně, bude počet kombinací výskytu tří ze zbylých čtyř koní v tomto výběhu rovný

$$C_3(4) = \frac{4!}{3!(4-3)!} = 4. \tag{1.23}$$

Poslední kůň musí být v poslední ohradě, což už je jen jedna možná kombinace. Ale i tu můžeme pro úplnost zapsat

$$C_1(1) = \frac{1!}{1!(1-1)!} = 1. \tag{1.24}$$

Celkový počet všech možných kombinací koní ve všech třech výbězích bude

$$C_2(6) \cdot C_3(4) \cdot C_1(1) = \frac{6!}{2!(6-2)!} \cdot \frac{4!}{3!(4-3)!} \cdot \frac{1!}{1!(1-1)!} = 15 \cdot 4 \cdot 1 = 60. \tag{1.25}$$

Abychom mohli rychle spočítat počty kombinací pro všechna možná rozdělení molekul do stavů (nebo koní do výběhů), vyjádříme si výpočet obecně, pomocí proměnných. Později nás bude zajímat, jak závisí počty molekul na jejich energiích. Proto si nejdříve seřadíme isomerní stavy podle energie. Nebudou nás přitom zajímat skutečné hodnoty energií různých isomerních stavů, ale jen jejich rozdíly. Toto platí v chemii a fyzice skoro vždycky. Skutečná energie je ostatně číslo, které nám ani většina fyzikálních teorií (s výjimkou Einsteinovy obecné teorie relativity) nedovolí spočítat. Proto většinou počítáme pouze rozdíly energií od nějaké domluvené hodnoty, například rozdíly tíhové energie od tíhové energie na povrchu Země. V případě izomerních stavů si jako porovnávací hodnotu zvolíme energii stavu β-D-fruktopyranosa (na obrázku 1.1 vlevo dole), protože energie tohoto stavu je (za našich podmínek) nejnižší. Pro jednoduchost budeme tomuto isomernímu stavu říkat „stav 0“ (což je kratší než β-D-fruktopyranosa). Počet molekul v tomto stavu označíme n_0 a energii tohoto stavu ε_0. O něco vyšší energii má stav β-D-fruktofuranosa, budeme mu říkat „stav 1“. Počet molekul v tomto stavu označíme n_1 a budeme říkat, že tento stav má energii ε_1. Konečně isomerní stav α-D-fruktofuranosa bude pro nás „stav 2“, s počtem molekul n_2 a energií ε_2. Celkový počet molekul označíme N. Protože molekula musí být v nějakém stavu,[3] celkový počet molekul N musí být rovný $n_0 + n_1 + n_2$.

Celkový počet všech možných kombinací pro dané počty n_0, n_1, n_2 je

$$\begin{aligned}\Omega &= C_{n_0}(N)\cdot C_{n_1}(N-n_0)\cdot C_{n_2}(N-n_0-n_1)\\ &= \frac{N!}{n_0!(N-n_0)!}\cdot\frac{(N-n_0)!}{n_1!(N-n_0-n_1)!}\cdot\frac{(N-n_0-n_1)!}{n_2!(N-n_0-n_1-n_2)!}\\ &= \frac{N!}{n_0!(N-n_0)!}\cdot\frac{(N-n_0)!}{n_1!(N-n_0-n_1)!}\cdot\frac{(N-n_0-n_1)!}{n_2!(N-n_0-n_1-n_2)!} = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!n_2!}.\end{aligned} \tag{1.26}$$

Tak jsme získali další užitečný vzoreček, pomocí kterého snadno spočítáme počty kombinací pro všechna možná n_0, n_1, n_2. Výsledek takového výpočtu pro tři molekuly je uveden v tabulce 1.1. Každý řádek představuje jiný *makroskopický stav* (zkráceně *makrostav*) trojice molekul. Stejný makrostav mohou ale představovat různé kombinace isomerních stavů. Tyto kombinace se v chemii a fyzice nazývají *mikroskopické stavy* (zkráceně *mikrostavy*) a jejich počet, označený jako Ω, je právě to, co počítáme. Označení makrostav znamená, že k popisu takových stavů postačí měření nějaké *makroskopické veličiny*, což je veličina, která závisí jen na číslech n_0, n_1, n_2 a kterou dokážeme měřit pro velká množství molekul, aniž bychom museli jednotlivé molekuly rozlišit. Příkladem takové veličiny je v chemii koncentrace. Naopak k rozlišení různých mikrostavů bychom potřebovali pozorovat a rozlišovat jednotlivé molekuly.[4]

Proč nás počet mikrostavů tolik zajímá? Pokud by byly všechny tři isomerní stavy molekuly stejně energeticky výhodné, číslo Ω by nám přímo řeklo, s jakou pravděpodobností se bude naše skupina molekul (v tomto případě šestice) nacházet v příslušném makrostavu. Je to jako s kartami. Pokud bude v balíčku jedna červená karta a 99 černých, je pravděpodobnost, že vytáhneme červenou kartu jedna ku 99, tedy 0,01. Číslo Ω nám tedy umožní předpovědět, s jakou pravděpodobností najdeme šestici molekul v určitém makrostavu.

Zkusme se teď podívat, jak závisí rozložení hodnot Ω na celkovém počtu molekul N. Tabulka 1.1 nám ukazuje, že pro $N = 3$ je nejvíce kombinací ($\Omega = 6$) pro stejný počet molekul ve všech isomerních stavech $n_0 = n_1 = n_2 = 1$. Toto číslo je dvakrát větší, než $\Omega = 3$ pro rozdělení molekuly mezi isomerní stavy v poměru 2:1:0 ($n_0 = 2, n_1 = 1, n_2 = 0$). Spočítejme teď Ω pro stejná rozdělení šesti molekul mezi tři isomerní stavy fruktózy (tabulka 1.2). Pro $n_0 = n_1 = n_2 = 2$ je $\Omega = 90$. Pro poměr 2:1:0 ($n_0 = 4, n_1 = 2, n_2 = 0$) je $\Omega = 15$, tedy šestkrát menší. Zopakujme výpočet pro devět molekul. Pro

[3]Připomeňme si, že pro jednoduchost budeme brát do úvahy jen isomerní stavy, kterých je v roztoku více než jedno procento. Ve skutečnosti bychom měli do čísla N započítat i asi jedno procento molekul v isomerním stavu α-D-fruktopyranosa a podobný počet molekul s otevřených řetězcem.

[4]Nenechme se zmást tím, že slovíčko *stav* používáme pro tři různé pojmy: mikrostav souboru molekul, makrostav souboru molekul a isomerní stav jedné molekuly.

Tabulka 1.1: Počet mikrostavů tří molekul fruktózy pro různé počty molekul ve třech isomerních stavech

n_0	n_1	n_2	Ω
3	0	0	1
2	1	0	3
2	0	1	3
1	2	0	3
1	1	1	6
1	0	2	3
0	3	0	1
0	2	1	3
0	1	2	3
0	0	3	1

$n_0 = n_1 = n_2 = 3$ je $\Omega = 1680$. Pro poměr 2:1:0 ($n_0 = 6, n_1 = 3, n_2 = 0$) je $\Omega = 84$, tedy dvacetkrát menší. A naposledy pro 12 molekul. Pro $n_0 = n_1 = n_2 = 4$ je $\Omega = 34650$. Pro poměr 2:1:0 ($n_0 = 8, n_1 = 4, n_2 = 0$) je $\Omega = 495$, tedy sedmdesátkrát menší. Vidíme, že s rostoucím celkovým počtem molekul pravděpodobnost nejpravděpodobnějšího makrostavu prudce vzrůstá. Zatímco pro tři molekuly byl nejpravděpodobnější makrostav jen dvakrát pravděpodobnější než makrostav s n_0, n_1, n_2 v poměru 2:1:0, pro 12 molekul je nejpravděpodobnější makrostav už sedmdesátkrát pravděpodobnější než makrostav s poměrem 2:1:0. A to je 12 ještě docela malé číslo. Chemika obvykle zajímají mnohem větší počty molekul, miliardy miliard. Pro tak velké počty molekul bude pravděpodobnost, že se molekuly nalézají v nejpravěpodobnějším makrostavu tolikrát větší, že se jinými makrostavy (makrostavy s výrazně odlišným poměrem n_0, n_1, n_2) nemusíme vůbec zabývat.

Zkusme si teď shrnout, co jsme se o stavech molekuly dozvěděli:

1. Pokud mají všechny stavy molekuly stejnou energii, je každá kombinace molekul v různých isomerních stavech (každý mikrostav) stejně pravděpodobná.

2. Z toho přímo vyplývá, že pravděpodobnost nalézt skupinu molekul v určitém makrostavu je přímo úměrná počtu různých mikrostavů, které tomuto makrostavu odpovídají.

3. Tabulka 1.1 napovídá, že nejpravděpodobnější makrostav je ten, ve kterém jsou stejné počty molekul v různých isomerních stavech.

Zdá se tedy, že už známe odpověď na otázku, v jakých makrostavech molekuly nejspíše najdeme. Má to ale jeden háček. Zatím jsme předpokládali, že všechny isomerní stavy molekuly mají stejnou energii. To ale pro většinu molekul včetně fruktózy není pravda! K našim statistickým úvahám budeme proto muset přidat ještě úvahy o energii.

Tabulka 1.2: Počet mikrostavů N molekul fruktózy pro různé poměry počtů molekul ve třech isomerních stavech

N	poměr	n_0	n_1	n_2	Ω
3	3:0:0	3	0	0	1
3	2:1:0	2	1	0	3
3	1:1:1	1	1	1	6
6	3:0:0	6	0	0	1
6	2:1:0	4	2	0	15
6	1:1:1	2	2	2	90
9	3:0:0	9	0	0	1
9	2:1:0	6	3	0	84
9	1:1:1	3	3	3	1680
12	3:0:0	12	0	0	1
12	2:1:0	8	4	0	495
12	1:1:1	4	4	4	34650