

## 7.gaia. Temperaturaren eragina

Temperaturak hainbat parametrotan eragina dauka:

- Entzimaren egonkortasuna: energia askean aldaketa eragiten du ondorioz molekulen bibrazio zein trantsizioak aldatzen direlarik eta honekin batera egitura tertziario eta egonkortasuna.
- Gasen disolbagarritasuna: presio partzialean aldaketak eragiten ditu temperaturak
- pHaren aldaketa
- Entzima eta efektoreen arteko afinitatea
- Entzima eta substratuaren arteko afinitatea
- Erreakzio lehiakorren arteko oreka
- pKa
- Erreakzio abiadura
- Entzimaren polimerizazio maila: aktibitatea izateko entzimak egitura kuarternario edo polimerizazio zehatz bat behar du entzimak temperaturaren eraginez alda daitekeena.

### Entzimaren egonkortasuna

Egonkortasuna hainbat parametroren menpekoa da:

- Temperatura: molekulen energia askea aldatzen du eta ondorioz bestelako trantsizio eta bibrazioak emango dira egitura tertziarioa aldatuz.
- pH: parametro hau temperaturaren menpekoa da
- Indar ionikoa
- Indargetzaile mota
- Substratuaren presentziak entzima egonkortuko du
- Entzimaren kontzentrazioa
- Efektoreen (inhibitzaile zein aktibatzaile) presentzia
- Inkubazio denbora: entzima inkubatzeko utzitako denbora

Entzima desegonkortzean edo desnaturalizatzean, desnaturalizazio konstantea definitu dezakegu,  $K_D$ . Entzimaren desnaturalizazio abiadura 1. Ordenako erreakzioa da:

$$\frac{d[N]}{dt} = -K_D [N] \quad \text{Temperatura altuetan entzimaren aktibitatea inkubazio denboraren arabera izango da.}$$
$$\ln \frac{[N]}{[N]_0} = -K_D t \quad \text{Entzima natiboaren kontzentrazioa gutxitzen doanez, konstanteak zeinu negatiboa du.}$$

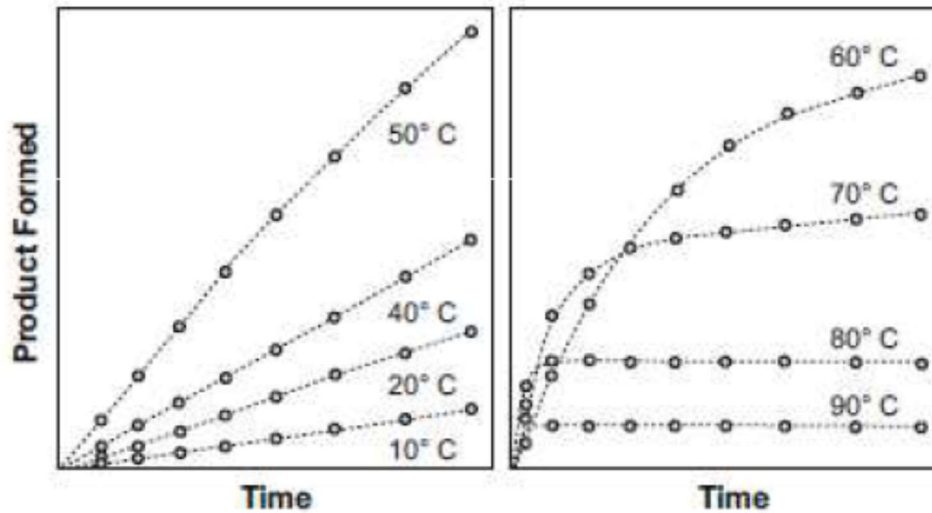
Gainera abiadura konstanteen bizi denborak ezagutu ditzakegu:

$$\frac{d[N]}{dt} = -K_D (v_{\text{natiboa}} - v_{\text{hondarra}})$$

Desnaturalizazio konstantea temperaturarekiko oso sentikorra izango da; temperatura igotzean konstantea handituko da, desnaturalizazio abiadura handitzen baita.

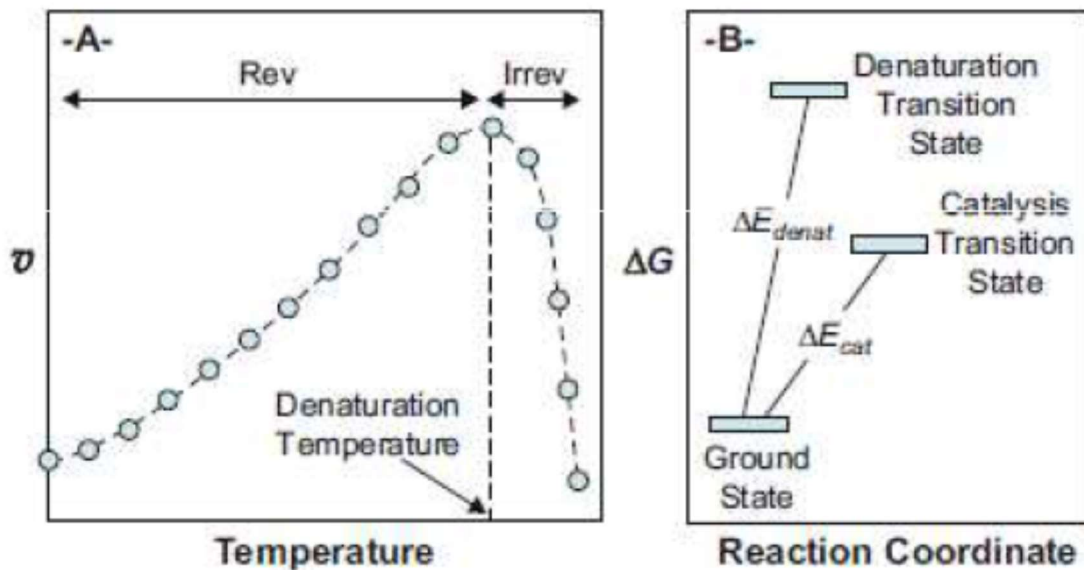
#### ✚ Temperaturaren eragina erreakzio abiaduran

Denboran zehar erreakzioak ematen duen produktua determinatzen ari gara.



Temperatura igotzean den heinean produktuaren agerpena denbora unitateko handitzen doa modu lineal batean. Hala ere, temperatura oso altutan, 50-60°C-tik gora, ikus dezakegu nola puntu batetik aurrera produktuaren agerpena eteten den. Beraz, temperatura altuek emandako kurba aztertuz, badirudi denbora motzetan (hasierako denbora tartean) entzimak aktibitate gehiago duela temperatura altuetan baxuetan baino.

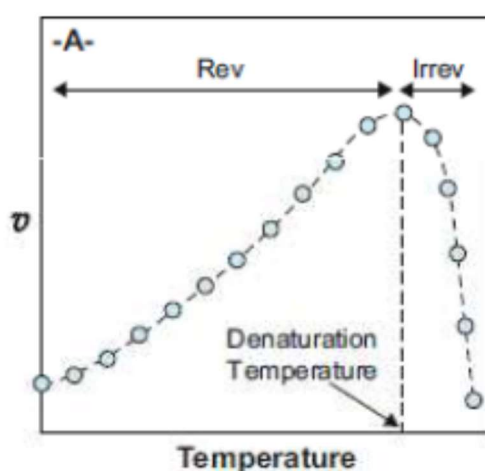
Jarraian agertzen diren grafikoetan alde batetik erreakzio abiadura eta temperatura (A) eta bestetik, Gibbs-en energia askea egoera desberdinetan (B) erlazionatzen dira.



Tenperatura igotzen den heinean, erreakzio abiadura handitzen doa puntu batera iritsi arte, hortik aurrera erreakzio abiadura murrizten baita. Beraz, tenperatura optimoa maximo hori izango da, non abiadura handiena lortzen den.

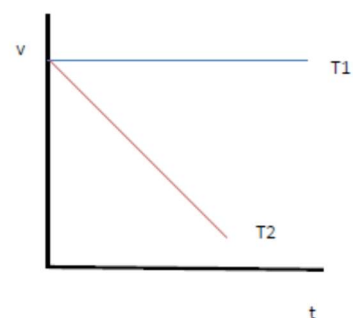
Tenperatura handitzearekin batera energia zinetikoa eta talka kopurua handitzen dira eta beraz, abiadura. Une batetik aurrera sistemak horrenbeste energia izango du desnaturalizazio energia batera iritsi daitekeela.

Ondorioz, lehia emango da desnaturalizazio prozesu eta talken artean eta tarte horretan desnaturalizazioa itzulgarria izango da. Hala ere, puntu bat iritsiko da non itzulezin bihurtuko den, izan ere proteinak konformazioa galdu eta ez du gune aktiborik eta beraz, aktibitate hori izango. Desnaturaizazio eta talka prozesuen maximoan tenperatura optimoa lortzen da.



T <sup>2</sup>	Aktibo	↔	Ez-aktibo itzulgarria	→	Ez-aktibo itxulezin
X	90%		10%		0%
2x	20%		70%		10%
3x	0%		30%		70%
4x	0%		0%		100%

Entzimaren egonkortasuna frogatzeko tenperatura desberdinetan, aztertu nahi ditugun tenperatura horietan inkubatuko dugu. Entzima egonkorra bada tenperatura horretan aktibitatea mantenduko du denboran zehar (T1). Aldiz, egonkorra ez bada aktibitate galera ikusiko dugu (T2)



#### Tenperaturaren eragina oreka konstantean

Oreka konstanteak (asoziazio/disoziazio, protonazio/desprotonazio konstanteak) tenperaturaren menpekoak dira. Van't Hoff-en ekuazioak konstante hauen arteko harremana ematen du. Ikus dezakegunez, entropia, entalpia eta energia askearen menpe ere daude.

$$\frac{d \ln K_{orek}}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2}$$

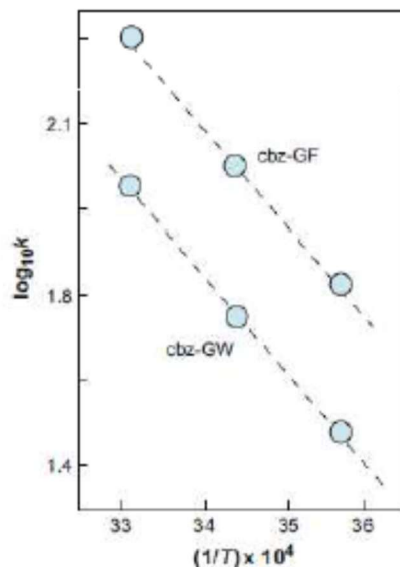
$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\log K_{orek} = \frac{-\Delta H^\circ}{2,3R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{2,3R}$$

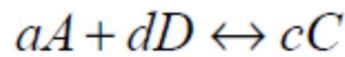
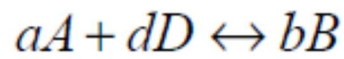
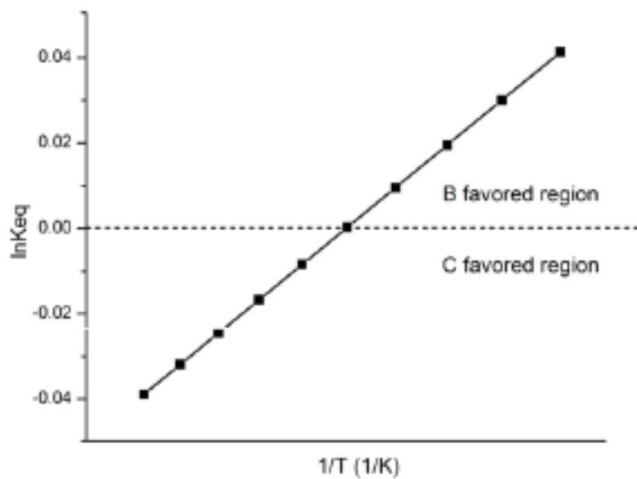
Log K vs 1/T irudikapenak erreakzioaren inguruko informazioa emango digu. Erreakzioaren entalpia eta entropia aldaketak lortu ditzakegu malda eta b tik (y mozten duen puntutik).



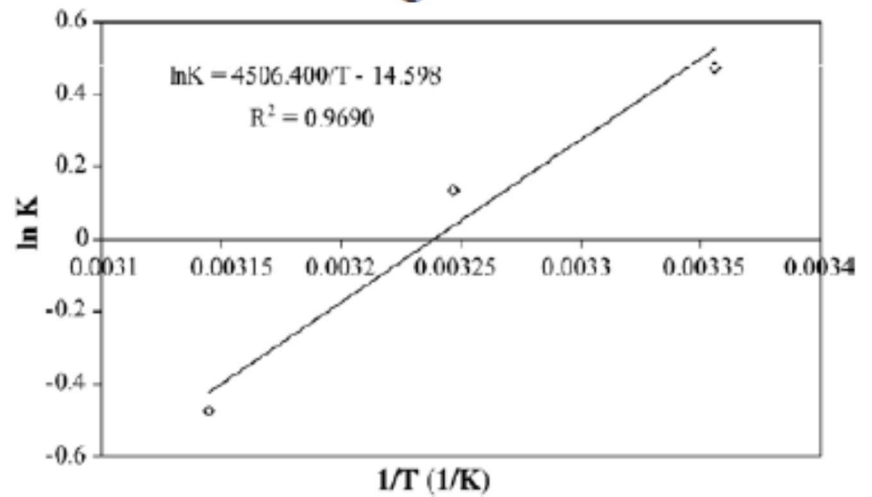
$$\log K_{orek} = \underbrace{\frac{-\Delta H^\circ}{2,3R} \frac{1}{T}}_m + \underbrace{\frac{\Delta S^\circ}{2,3R}}_b$$

Ondorioz, maldak erreakzioa endotermiko edo exotermikoa den adieraziko digu (ΔH). Malda negatiboa bada, entalpia aldaketa positiboa eta erreakzio endotermikoa izango da. Aldiz, malda positiboa bada, entalpia aldaketa negatiboa eta erreakzioa exotermikoa izango da.

Lehian dauden bi erreakzio badaude nahastean, interesatzen zaigun erreakzioaren arabera, oreka aldatu dezakegu tenperaturaz baliatuz. Adibidean, oreka konstantea B/C dela ikus dezakegu. B/C < 1 bada, logaritmoak negatiboak izango dira eta irudikapenean puntu negatiboak lortuko ditugu. Aldiz, B/C > 1 bada, alderantziz gertatuko da. Beraz, B erreakzioa edo C erreakzioa emateko zein tenperatura den onuragarria ezagutu dezakegu.



$$K_{orek} = \frac{B}{C}$$



Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies . Journal of Hazardous Materials 127(1-3):81-8 · January 2006

Talken teoria

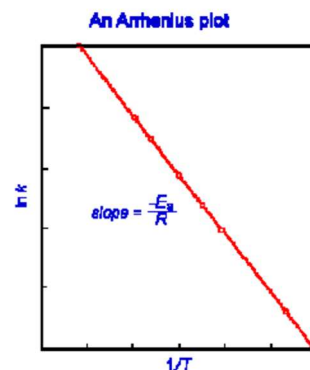
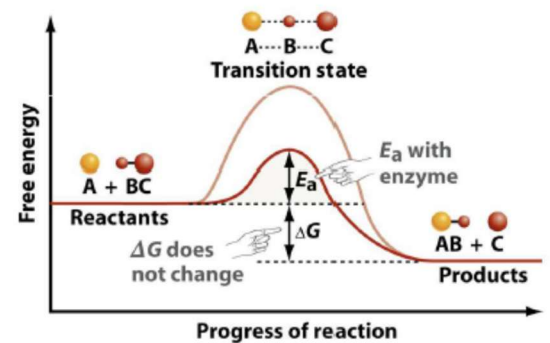
✚ Tenperaturaren eragina abiadura konstanteengan

Tenperaturak erreakzio konstanteak edo konstante katalitikoak aldatzen ditu. Emandako temperaturaren arabera lehenago edo beranduago iritsiko da erreakzioa aktibazio energiara.

Arrhenius-en ekuazioaren forma integratua hartuz, zuzen baten ekuazioa lortu daitezke eta irudikapenak egin ( $1/T$  vs  $\ln K$ ). Malda:  $-E_a / R$ .

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



Arrehenius-en konstanteak abiadura konstantea eta aktibazio energia erlazionatzen ditu.

Aktibazio energia handiagoa da entzimaren desnaturalizazioarako katalisirako baino eta beraz, malda handiagoa izango da desnaturalizazioaren kasuan. Malda zenbat eta handiagoa izan, tenperatura aldaketa txikiago batek aldaketa handiagoa eragingo du konstantean (sentikorragoa tenperatura aldaketen aurrean).

Gerta daiteke arrehenius-en irudikapena egin eta zuzen bate z lortzea. Adibidez, substratuaren zurruntasun aldaketa, proteina desnaturalizatzaileak eragindako aktibazio galeraren ondorioz etab.

