



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2026. Т. 26, вып. 1. С. 47–53

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2026, vol. 26, iss. 1, pp. 47–53

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2026-26-1-47-53>, EDN: IPPEYU

Научная статья

УДК 544.341

Термодинамическое моделирование неравновесных процессов в биохимических системах



Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет, Белоруссия, 246746, г. Гомель, проспект Октября, д. 48

Шабловский Ярослав Олегович, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской части, ya.shablowsky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4464-4230>

Аннотация. Предмет нашего исследования – режимы протекания химических реакций без достижения равновесия. Критеризация таких режимов упростит проведение реакций в мягких условиях. В биохимической реакционной системе процесс, не ведущий её к химическому равновесию, возможен при индукционном сопряжении реакций либо при сопряжении парциальных реакций. Благодаря этому при термодинамическом моделировании биохимических реакций можно отказаться от традиционных предположений о наличии в системе обратных связей, в особенности, об определяющей роли интермедиата, химическую природу которого приходится априорно постулировать. Показано, что термодинамические (а точнее, эксергетические) ограничения на самопроизвольное протекание реакций можно, во-первых, нивелировать, а во-вторых, обойти. С этой целью выполнен термодинамический анализ реакций, протекающих в обход равновесия. Конечная множественность парциальных равновесий свойственна колебательным реакциям. В работе предложена термодинамическая модель одночастотных колебаний сложной гомофазной реакции. Это позволило критеризовать возможность колебательного процесса в гомогенной реакционной системе и продемонстрировать, что для возникновения такого процесса не требуется положительная либо отрицательная обратная связь. Исследовано индукционное сопряжение двух реакций, одна из которых термодинамически запрещена и протекает только совместно с другой (индуцирующей) реакцией. Показано, что если целевая реакция гомофазна и притом гомогенна, то её термодинамический запрет можно обойти, осуществляя в том же реакционном объёме сопряжённую реакцию – гомофазную реакцию, расходующую вещество, идентичное одному из ожидаемых продуктов целевой реакции.

Ключевые слова: сопряжённые реакции, химическая индукция, концентрационные колебания, свободные колебания, реакционная система, химическая эксергия

Для цитирования: Шабловский Я. О. Термодинамическое моделирование неравновесных процессов в биохимических системах // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2026. Т. 26, вып. 1. С. 47–53. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2026-26-1-47-53>, EDN: IPPEYU

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Thermodynamical modelling for equilibriumless processes in biochemical systems

Ya. O. Shablovsky

Gomel State Technical University, 48 Prospekt Oktyabrya, Gomel 246746, Belarus

Yaroslav O. Shablovsky, ya.shablowsky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4464-4230>

Abstract. The dynamics of a biochemical system is obviously subjected to universal laws of thermodynamics, but analytical forms of the criteria and constraints having been deduced up to date and findable in the literature are to some extent arguable. The paper examines the thermodynamic constraints on chemical reaction pathways and is aimed at finding the ways to boost equilibrium-limited reactions under mild conditions by means of blurring the equilibrium or circumventing it. In particular, herein we deal with the thermodynamic analysis of reactions that proceed with exhibiting either the multiplicity of equilibrium states (partial equilibria) or the total absence of an equilibrium. The multiplicity of equilibrium states refers to oscillatory reactions. Thermochemical regularities of such reactions are revealed, and it is shown that they are not determined by positive or negative feedback. The total absence of an equilibrium is inherent in conjugate reactions, i.e. in couples of chemical reactions, one of which (namely, the induced reaction) is impossible in the absence of the other one (namely, the inducing reaction) because of being thermodynamically prohibited. To tackle the challenge of providing thermodynamic control of such reactions we focus on exergetic restrictions and hence deduce general conditions for inducing a heterogeneous homophase reaction.

Keywords: conjugate reactions, chemical induction, concentrational oscillations, free oscillations, reactional system, chemical exergy



For citation: Shablovsky Ya. O. Thermodynamical modelling for equilibriumless processes in biochemical systems. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2026, vol. 26, iss. 1, pp. 47–53 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2026-26-1-47-53>, EDN: IPPEYU

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Термодинамика биохимических реакций имеет ряд особенностей. Для их аналитического описания Р. Альберти [1] предложил включить водородный показатель рН в набор параметров равновесия реакции наравне с температурой. Такой подход отождествляет реакции в биологических системах с реакциями в разбавленных водных растворах и детерминирует их протекание стремлением к химическому равновесию. Многие авторы (см., например, [2]) с этим не согласны и полагают, что биохимические реакции, наоборот, далеки от равновесия. Оставляя в стороне дискуссию о правомерности и о плодотворности указанных подходов, сосредоточимся на неохваченном ими случае протекания реакций без достижения равновесия.

Обобщая результаты математического моделирования, авторы [3] заключили: при устранении равновесия в системе могут оказаться осуществимыми не только кинетически затруднённые, но и термодинамически запрещённые реакции. Последнее было подтверждено экспериментально [4, 5], что побуждает не только пересмотреть концепцию индукционного сопряжения реакций [6], но и по-иному взглянуть на сопряжение парциальных реакций [7]. Названные два типа химического сопряжения объединяет недостижимость равновесия в реакционных системах, обнаруживающих такое сопряжение. Обычно недостижимость химического равновесия связывают с наличием внешнего массообмена [8]. Между тем самоорганизация – самое яркое проявление неравновесности – наблюдается и в закрытых системах [9].

В настоящей работе предложены термодинамические модели, позволившие критеризовать протекание реакций без достижения равновесия. При этом использованы стандартные обозначения: T – температура, G – энергия Гиббса, S – энтропия, H – энтальпия, Δ_r – изменение соответствующей величины при протекании реакции.

Теоретический анализ

Для выявления энергетических предпосылок протекания реакций без достижения равновесия мы применим эксергетический анализ. Эта методология выгодно сочетает балансирование энергии системы с балансированием её энтропии, но стандартное определение эксергии как работоспособной теплоты делает расчёт химической эксергии неоднозначным в силу зависимости этого расчёта от выбора априорных реакций «энергетического обесценивания» [10]. Будем руководствоваться следующим. Если реакция – эндотермическая, то при её протекании поглощается теплота

$$\Delta Q = \Delta_r H + (-\Delta_r G) = T \Delta_r S;$$

а если реакция – экзотермическая, то теплота

$$\Delta Q = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T \Delta_r S$$

при $\Delta_r S < 0$ отдаётся внешней среде, а при $\Delta_r S > 0$ поглощается из неё. Записанные общеизвестные выражения для теплоты ΔQ побуждают принять следующее определение эксергии реакции:

$$\Xi = -T \Delta_r S.$$

Эксергия реакции – количественная мера связанной энергии, перераспределяемой при протекании данной реакции; при этом знак эксергии детерминирует характер необходимого теплообмена. Отрицательная величина X равна по модулю количеству теплоты, без поглощения которого данная реакция не протекает, а положительная величина X равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции должно быть отведено вовне.

Равенство

$$\Delta_r G = \Delta_r H + \Xi$$

показывает, что термодинамический запрет реакции может быть обусловлен не недостатком энергии, а её избытком, более точно – избытком эксергии: экзотермические реакции запрещены при

$$\Xi > -\Delta_r H > 0, \quad (1)$$

а эндотермические реакции запрещены при

$$\frac{\Xi}{\Delta_r H} > -1. \quad (2)$$

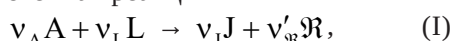
Выявим пути обхода данных запретов.



Химическая индукция

Две реакции сопряжены, если одна из них в данных условиях термодинамически запрещена и протекает только совместно с другой (индуцирующей) реакцией. Это каноническое определение [11, с. 6–7], отождествляющее сопряжение реакций с химической индукцией, т.е. с обходом термодинамического запрета, использовалось в химии изначально. Позднее появились расширенные толкования, переносящие фокус внимания с обхода термодинамического запрета на преодоление кинетических затруднений, и сложилось мнение [6, 12], что роль индуцирующей реакции – продуцирование высокоактивных частиц для одной из промежуточных ступеней индуцируемой реакции. Такая концепция подразумевает знание механизма реакции, установление которого существенно усложняется тем, что реакция не протекает самопроизвольно. Однако даже если предположить, что природа частиц, способных активировать исходные вещества индуцируемой реакции, достоверно известна, то в подавляющем большинстве случаев эти частицы проще продуцировать не химическим путём, а физическими воздействиями (термолиз, фотолиз, сонолиз, радиолиз). Не углубляясь в концептуальную критику (см. обзор [13]), выполним термодинамический анализ сопряжения реакций, следуя каноническому определению, данному выше.

Пусть термодинамически запрещена гомофазная гомогенная реакция



у которой протеканию в прямом направлении соответствует приращение энергии Гиббса

$$\Delta_r G(I) = \Delta_r H(I) + \Xi(I) > 0.$$

Полагаем, что объём \mathcal{V} , содержащий исходные вещества реакции (I), закрыт для притока этих веществ:

$$\xi_A \leq 0, \quad \xi_L \leq 0; \quad (3)$$

здесь $\xi = dn/dt$, n – число молей компонента, t – время. При указанных ограничениях в реакционной системе (I) самопроизвольное изменение её энергии Гиббса невозможно:

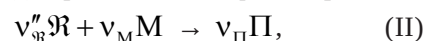
$$\frac{dG(I)}{dt} \equiv 0,$$

т.е.

$$\mu_A \xi_A + \mu_L \xi_L + \mu_J \xi_J + \mu_{\mathfrak{R}} \xi_{\mathfrak{R}} \equiv 0, \quad (4)$$

где μ – химический потенциал компонента.

Практический интерес представляет случай, когда в объёме \mathcal{V} , содержащем исходные вещества реакции (I), протекает гомофазная реакция



расходуя вещество \mathfrak{R} , идентичное одному из ожидаемых продуктов реакции (I). Тогда в реакционной системе создаётся состояние

$$\xi_{\mathfrak{R}} < 0, \quad (5)$$

вследствие чего относимые к одному и тому же гомогенному реакционному объёму \mathcal{V} соотношения (3) – (5) оказываются совместны при

$$\xi_J > 0. \quad (6)$$

Неравенство (6) выражает возможность химической индукции: реакция (II) индуцирует протекание термодинамически запрещённой реакции (I) в обход равновесия

$$\xi_A = \xi_L = \xi_J = \xi_{\mathfrak{R}} = 0 \quad (7)$$

в кинетическом режиме, подчинённом требованию (4).

Указанная возможность осуществится при нивелировании запрета реакции (I) за счёт динамической компенсации эксергетической составляющей этого запрета (см. (1), (2)). При $\Delta_r H(I) < 0$ для индуцирования реакции (I) необходимо компенсировать её избыточную положительную эксергию $\Xi(I)$: сопряжённая реакция (II) должна иметь стехиометрически соразмерную отрицательную эксергию $\Xi(II)$, удовлетворяющую требованию

$$\Xi_{II} > \Xi_I, \quad (8)$$

где

$$\Xi_I = \frac{\Xi(I)}{v'_{\mathfrak{R}}}, \quad \Xi_{II} = \frac{\Xi(II)}{v_{\mathfrak{R}}}.$$

Если же $\Delta_r H(I) > 0$, то термодинамический запрет реакции (I) будет обойдён при её сопряжении с реакцией (II), у которой

$$-\Xi_{II} \geq G_I, \quad (9)$$

где

$$G_I = \frac{\Delta_r G(I)}{v'_{\mathfrak{R}}}.$$

Мы рассмотрели обход кинетического равновесия (7), совершаемый за счёт индукционного сопряжения реакций. Наряду с этим самопроизвольный процесс, не ведущий реакционную систему к равновесию, может быть результатом сопряжения парциальных реакций. Наиболее интересное проявление такого сопряжения – обход термодинамического равновесия, имеющий место при свободных концентрационных колебаниях. Исследуем их.



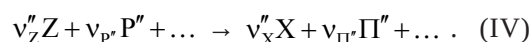
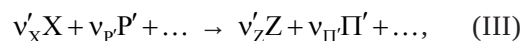
Результаты и их обсуждение

Свободные концентрационные колебания

Устоялось мнение [14], что колебательное протекание биохимических реакций определяется наличием обратных связей, т.е. представляет собой автоколебательный процесс. Данная парадигма привлекает возможностью использовать математический аппарат теории автоколебаний, но получаемые при этом результаты не только небесспорны [15], но и неоднозначны: одни и те же закономерности обосновывают наличием положительной обратной связи [16], отрицательной обратной связи [17], их совместным действием [18] и даже самоорганизацией, создающей динамическую обратную связь высокой размерности [19]. Между тем в действительности для колебательного протекания гомофазной реак-

ции обратная связь не обязательна, поскольку такие колебания могут быть свободными (эмпирически это следует из результатов серии опытов [20] с «генераторами химических колебаний»).

Пусть в закрытой гомогенной системе самопроизвольно циклично чередуются реакции



Такое альтернирование протекающей реакции приводит к взаимному рециклированию компонентов X и Z – регулярному чередованию состояния с преобладанием компонента X и состояния с преобладанием компонента Z. Обозначим $\Delta_r \tilde{G}'$ и $\Delta_r \tilde{G}''$ изменения энергии Гиббса при протекании реакций (III) и (IV). В общем случае:

$$\Delta_r \tilde{G}' = RT \left(\ln \frac{(a_Z)^{v'_Z} \cdot (a_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(a_X)^{v'_X} \cdot (a_P)^{v_P} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}'_Z)^{v'_Z} \cdot (\bar{a}'_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(\bar{a}'_X)^{v'_X} \cdot (\bar{a}'_P)^{v_P} \cdot \dots} \right), \quad (10)$$

$$\Delta_r \tilde{G}'' = RT \left(\ln \frac{(a_X)^{v''_X} \cdot (a_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(a_Z)^{v''_Z} \cdot (a_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}''_X)^{v''_X} \cdot (\bar{a}''_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(\bar{a}''_Z)^{v''_Z} \cdot (\bar{a}''_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} \right), \quad (11)$$

где \bar{a}'_X и \bar{a}'_Z – значения активностей a_X и a_Z компонентов X и Z, соответствующие остановке реакции (III), т.е. парциальному равновесию

$$\Delta_r \tilde{G}' = 0,$$

\bar{a}''_X и \bar{a}''_Z – значения тех же активностей, соответствующие остановке реакции (IV), т.е. парциальному равновесию

$$\Delta_r \tilde{G}'' = 0.$$

Взаимное рециклирование $X \rightleftharpoons Z$ сопровождается образованием сопутствующих продуктов и стехиометрически соразмерным расходом реагентов, так что у обеих альтернируемых реакций каждый очередной запуск происходит при новом соотношении активностей нерециклируемых компонентов. Следовательно, это соотношение не влияет ни на инициацию полувциклов колебательной реакции, ни на их остановку. Тогда, обращаясь к равенствам (10), (11), получаем:

$$\begin{cases} \frac{(\bar{a}'_Z)^{v'_Z}}{(\bar{a}'_X)^{v'_X}} \gg 1, \\ \frac{(\bar{a}''_X)^{v''_X}}{(\bar{a}''_Z)^{v''_Z}} \gg 1. \end{cases} \quad (12)$$

Очевидно, что число собственных частот свободных колебаний концентраций (актив-

ностей) равно числу пар рециклируемых компонентов. Система (III), (IV) – одночастотная, поэтому колебания активностей a_X и a_Z в ней – противофазные: минимум величины a_X соответствует максимуму величины a_Z , и наоборот. В закрытой гомогенной системе изменения концентраций (активностей) стехиометрически взаимосвязаны, причём такие взаимосвязи строго линейны. Вследствие этого противофазные колебания активностей a_X и a_Z возможны только в том случае, когда оба полувцикла колебательной реакции протекают необратимо.

Таким образом, в гомогенной реакционной системе одночастотные свободные колебания могут возникнуть, если оба полувцикла реакции: 1) ведут к образованию сложного иона либо недиссоциирующего вещества; 2) удовлетворяют требованию (12).

В дополнение к этим двум необходимым условиям свободных концентрационных колебаний отметим наличие у таких колебаний нижнего температурного порога. Реакция (III) термодинамически разрешена при

$$T > T' = \frac{\Delta_r \tilde{H}'}{\Delta_r \tilde{S}'}, \quad (13)$$



а реакция (IV) – при

$$T > T'' = \frac{\Delta_r \tilde{H}''}{\Delta_r \tilde{S}''}, \quad (14)$$

где $\Delta_r \tilde{H}'$ и $\Delta_r \tilde{H}''$ – тепловые эффекты реакций (III) и (IV), $\Delta_r \tilde{S}'$ и $\Delta_r \tilde{S}''$ – изменения молярной энтропии при их протекании. Из неравенств (13), (14) следует, что в гомогенной реакционной системе одночастотные свободные колебания возможны только при температуре, превышающей T' и T'' .

Для наблюдения концентрационных колебаний предпочтительны реакции с термодинамически монотонными полциклами:

$$\begin{cases} \Delta_r \tilde{H}' < 0, \tilde{\Xi}' < 0; \\ \Delta_r \tilde{H}'' < 0, \tilde{\Xi}'' < 0, \end{cases} \quad (15)$$

где $\tilde{\Xi}'$ и $\tilde{\Xi}''$ – эксергии реакций (III) и (IV). Если же условие (15) не выполняется, то необходимо

$$\left| \frac{\Delta_r \tilde{G}' - \Delta_r \tilde{G}''}{\Delta_r \tilde{G}' + \Delta_r \tilde{G}''} \right| \ll 1. \quad (16)$$

Ограничение (16) формально аналогично известному условию сохранения устойчивости автоколебаний в присутствии случайных возмущений (см. [21]) и нацелено на предотвращение нестационарных концентрационных биений.

Заключение

1. Анализ протекания реакций без достижения равновесия выполнен с учётом того, что термодинамический запрет реакции может быть обусловлен не только недостатком химической энергии, но и избытком химической эксергии (неравенства (1) и (2)).

2. Доказано (см. формулы (3) – (6)), что термодинамически запрещённую гомофазную гомогенную реакцию (I) индуцирует гомофазная реакция (II), протекающая в объёме, содержащем исходные вещества реакции (I), и расходующая вещество, идентичное одному из ожидаемых продуктов реакции (I). На основании ограничений (1), (2) определены эксергетические требования к реакции (II), необходимые для такого индуцирования (неравенства (8) и (9)).

3. Одночастотные свободные колебания в гомогенной реакционной системе могут возникнуть, если оба полцикла реакции:

1) ведут к образованию сложного иона либо недиссоциирующего вещества; 2) удовлетворяют требованию (12). При выполнении этих двух условий такие колебания будут наблюдаться при температуре, превышающей T' и T'' (неравенства (13) и (14)).

Список литературы

1. *Alberty R. A.* Equilibrium compositions of solutions of biochemical species and heats of biochemical reactions // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1991. Vol. 88, № 8. P. 3268–3271. <https://doi.org/10.1073/pnas.88.8.3268>
2. *Quan H., Beard D. A.* Thermodynamics of stoichiometric biochemical networks in living systems far from equilibrium // *Biophysical Chemistry*. 2005. Vol. 114, № 2-3. P. 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2004.12.001>
3. *Shinnar R., Feng C. A.* Structure of complex catalytic reactions: Thermodynamic constraints in kinetic modeling and catalyst evaluation // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1985. Vol. 24, № 1. P. 153–170. <https://doi.org/10.1021/i100018a005>
4. *Armor J. N.* Overcoming equilibrium limitations in chemical processes // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 222, № 1-2. P. 91–99. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00833-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00833-X)
5. *Hung J., Song Y., Riisager A.* Interfacial thermoconvection and relay catalysis enable equilibrium shifting and rapid glucose-to-fructose isomerization // *Angewandte Chemie (International Edition)*. 2024. Vol. 63, № 50. P. e202411544-1–e202411544-10. <https://doi.org/10.1002/anie.202411544>
6. *Nagiev T.* The theory of conjugate reactions in the context of modern ideas // *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2020. Vol. 10, № 1. P. 52–68. <https://doi.org/10.4236/aces.2020.101004>
7. *Keizer J.* Thermodynamic coupling in chemical reactions // *Journal of Theoretical Biology*. 1975. Vol. 49, № 2. P. 323–335. [https://doi.org/10.1016/S0022-5193\(75\)80037-3](https://doi.org/10.1016/S0022-5193(75)80037-3)
8. *Voit E. O.* Biochemical systems theory: A review // *ISRN Biomathematics*. 2013. Vol. 2013, № 1. P. 1–53. <https://doi.org/10.1155/2013/897658>
9. *Штыков С. Н.* Организованные среды как альтернатива традиционным растворителям в химическом анализе // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2005. Т. 5, вып. 1. С. 47–52.
10. *Michaelides E.* Exergy in biological systems // *Exergy analysis for energy conversion systems*. Cambridge : Cambridge University Press, 2021. P. 201–250. <https://doi.org/10.1017/9781108635684.006>
11. *Шилов Н. А.* О сопряжённых реакциях окисления. М. : Типография Мамонтова, 1905. 304 с.



12. Нагиев Т. М. Сопряжённые реакции окисления перекисью водорода // Успехи химии. 1985. Т. 54, № 10. P. 1654–1673. <https://doi.org/10.1070/RC1985v-054n10ABEH003152>
13. Брук Л. Г., Тёмкин О. Н. Сопряжённые реакции: новые возможности старой идеи // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 3. С. 275–295. <https://doi.org/10.7868/S0453881116030023>
14. Nicolis G., Portnow J. Chemical oscillations // Chemical Reviews. 1973. Vol. 73, № 4. P. 365–384. <https://doi.org/10.1021/cr60284a003>
15. Поваров В. Г. О некоторых издержках современного моделирования колебательных химических процессов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Химия. 2007. № 3. С. 75–87.
16. Ryzowicz C. J., Bertram R., Karamched B. R. Oscillations in delayed positive feedback systems // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Vol. 26, № 38. P. 24861–24869. <https://doi.org/10.1039/d4cp01867b>
17. Yutaka H., Takada M., Hara S. Biochemical oscillations in delayed negative cyclic feedback: Existence and profiles // Automatica. 2013. Vol. 49, № 9. P. 2581–2590. <https://doi.org/10.1016/j.automatica.2013.04.020>
18. Bharath A., Herzel H., Thattai M. Positive feedback promotes oscillations in negative feedback loops // PLoS ONE. 2014. Vol. 9, № 8. P. e104761-1– e104761-11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0104761>
19. Marsland R., Wenping C., Horowitz J. The thermodynamic uncertainty relation in biochemical oscillations // Journal of The Royal Society Interface. 2019. Vol. 16, № 154. P. 20190098-1–20190098-12. <https://doi.org/10.1098/rsif.2019.0098>
20. Kurin-Csörgei K., Epstein I., Orbán M. Systematic design of chemical oscillators using complexation and precipitation equilibria // Nature. 2005. Vol. 433, iss. 7022. P. 139–142. <https://doi.org/10.1038/nature03214>
21. Крупенин В. Л. Автоколебательные процессы в сильно нелинейных системах в присутствии случайных возмущений // Вестник научно-технического развития. 2008. Т. 14, № 10. С. 54–59.
3. Shinnar R., Feng C. A. Structure of complex catalytic reactions: Thermodynamic constraints in kinetic modeling and catalyst evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1985, vol. 24, no. 1, pp. 153–170. <https://doi.org/10.1021/i100018a005>
4. Armor J. N. Overcoming equilibrium limitations in chemical processes. *Applied Catalysis A: General.*, 2001, vol. 222, no. 1-2, pp. 91–99. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00833-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00833-X)
5. Hung J., Song Y., Riisager A. Interfacial thermoconvection and relay catalysis enable equilibrium shifting and rapid glucose-to-fructose isomerization. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2024, vol. 63, no. 50, pp. e202411544-1–e202411544-10. <https://doi.org/10.1002/anie.202411544>
6. Nagiev T. The theory of conjugate reactions in the context of modern ideas. *Adv. Chem. Eng. & Science*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 52–68. <https://doi.org/10.4236/aces.2020.101004>
7. Keizer J. Thermodynamic coupling in chemical reactions. *J. Theor. Biol.*, 1975, vol. 49, no. 2, pp. 323–335. [https://doi.org/10.1016/S0022-5193\(75\)80037-3](https://doi.org/10.1016/S0022-5193(75)80037-3)
8. Voit E. O. Biochemical systems theory: A review. *Biomathematics*, 2013, vol. 2013, no. 1, pp. 1–53. <https://doi.org/10.1155/2013/897658>
9. Shtykov S. N. Organized media as an alternative to conventional solvents in chemical analysis. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2005, vol. 5, iss. 1, pp. 47–52 (in Russian).
10. Michaelides E. Exergy in biological systems. In: *Exergy analysis for energy conversion systems*. Cambridge, Cambridge University Press, 2021, pp. 201–250. <https://doi.org/10.1017/9781108635684.006>
11. Shilov N. A. *O sopriazhennykh reaktsiyakh okisleniia* [About Coupled Reactions of Oxidation]. Moscow, Tipografiya Mamontova, 1905. 304 p. (in Russian).
12. Nagiev T. M. The coupled reactions of oxidation by hydrogen peroxide. *Russian Chemical Reviews*, 1985, vol. 54, no. 10, pp. 974–985 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RC1985v054n10ABEH003152>
13. Брук Л. Г., Темкин О. Н. Conjugate reactions: New potentials of an old idea. *Kinetics and Catalysis*, 2016, vol. 57, no. 3, pp. 277–296 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0453881116030023>
14. Nicolis G., Portnow J. Chemical oscillations. *Chem. Rev.*, 1973, vol. 73, no. 4, pp. 365–384. <https://doi.org/10.1021/cr60284a003>
15. Povarov V. G. About some mistakes of modern modeling of chemical periodic processes. *Izvestiya of Saint Petersburg University. Series 4: Chemistry*, 2007, no. 3, pp. 75–87 (in Russian).
16. Ryzowicz C. J., Bertram R., Karamched B. R. Oscillations in delayed positive feedback systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, vol. 26, no. 38, pp. 24861–24869. <https://doi.org/10.1039/d4cp01867b>

References

1. Alberty R. A. Equilibrium compositions of solutions of biochemical species and heats of biochemical reactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1991, vol. 88, no. 8, pp. 3268–3271. <https://doi.org/10.1073/pnas.88.8.3268>
2. Quan H., Beard D. A. Thermodynamics of stoichiometric biochemical networks in living systems far from equilibrium. *Biophys. Chem.*, 2005, vol. 114, no. 2-3, pp. 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2004.12.001>



17. Yutaka H., Takada M., Hara S. Biochemical oscillations in delayed negative cyclic feedback: Existence and profiles. *Automatica*, 2013, vol. 49, no. 9, pp. 2581–2590. <https://doi.org/10.1016/j.automatica.2013.04.020>
18. Bharath A., Herzel H., Thattai M. Positive feedback promotes oscillations in negative feedback loops. *PLoS ONE*, 2014, vol. 9, no. 8, pp. e104761–e104761-11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0104761>
19. Marsland R., Wenping C., Horowitz J. The thermodynamic uncertainty relation in biochemical oscillations. *Journal of The Royal Society Interface*, 2019, vol. 16, no. 154, pp. 20190098-1–20190098-12. <https://doi.org/10.1098/rsif.2019.0098>
20. Kurin-Csörgei K., Epstein I., Orbán M. Systematic design of chemical oscillators using complexation and precipitation equilibria. *Nature*, 2005, vol. 433, iss. 7022, pp. 139–142. <https://doi.org/10.1038/nature03214>
21. Krupenin V. L. Autooscillatory processes in strongly nonlinear systems in presence of accidental perturbations. *Vestnik nauchno-tekhnicheskogo razvitiya*, 2008, vol. 14, no. 10, pp. 54–59 (in Russian).

Поступила в редакцию 01.12.2025; одобрена после рецензирования 30.01.2026; принята к публикации 04.02.2026
The article was submitted 01.12.2025; approved after reviewing 30.01.2026; accepted for publication 04.02.2026