

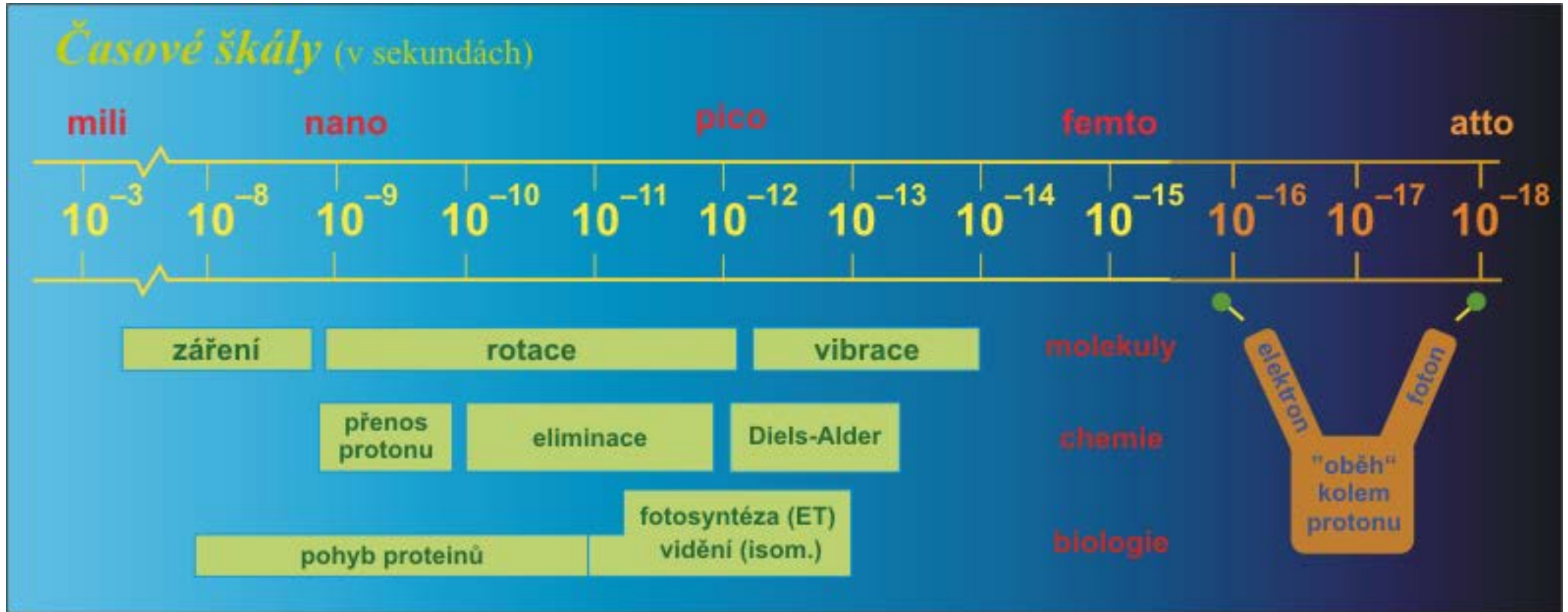
Tranzitní stav

Science is a cemetery of dead ideas.

Miguel De Unamuno

11.

**Závislost reakční rychlosti na teplotě.
Teorie tranzitního stavu,
srážková teorie,
PES a reakční koordináta,
aktivovaný komplex a tranzitní stav,
Eyringova rovnice.**



mono i bimolekulární elementární kroky reakcí probíhají v čase $t < 10^{-9}$ s

makroskopická pomalost:

monomolekulární ... aktivace

bimolekulární ... setkání

experiment: do 10^{-15} s



řešení časově závislé Schrödingerovy rovnice je neschůdné

stážková teorie

teorie aktivovaného komplexu

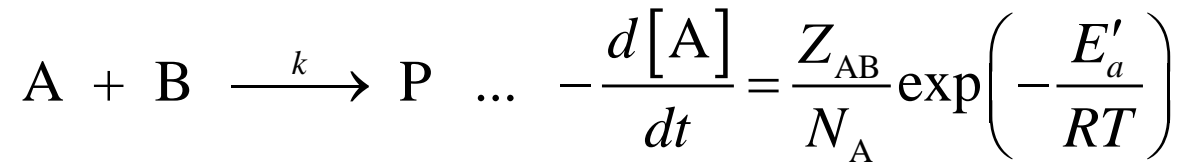
$$k \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{kT}\right)$$

- Boltzmannovská závislost na energetických nárocích
- překonává se reakční bariéra
- vysvětlení teplotní závislosti k

Arrheniova (van't Hoff :-) rovnice

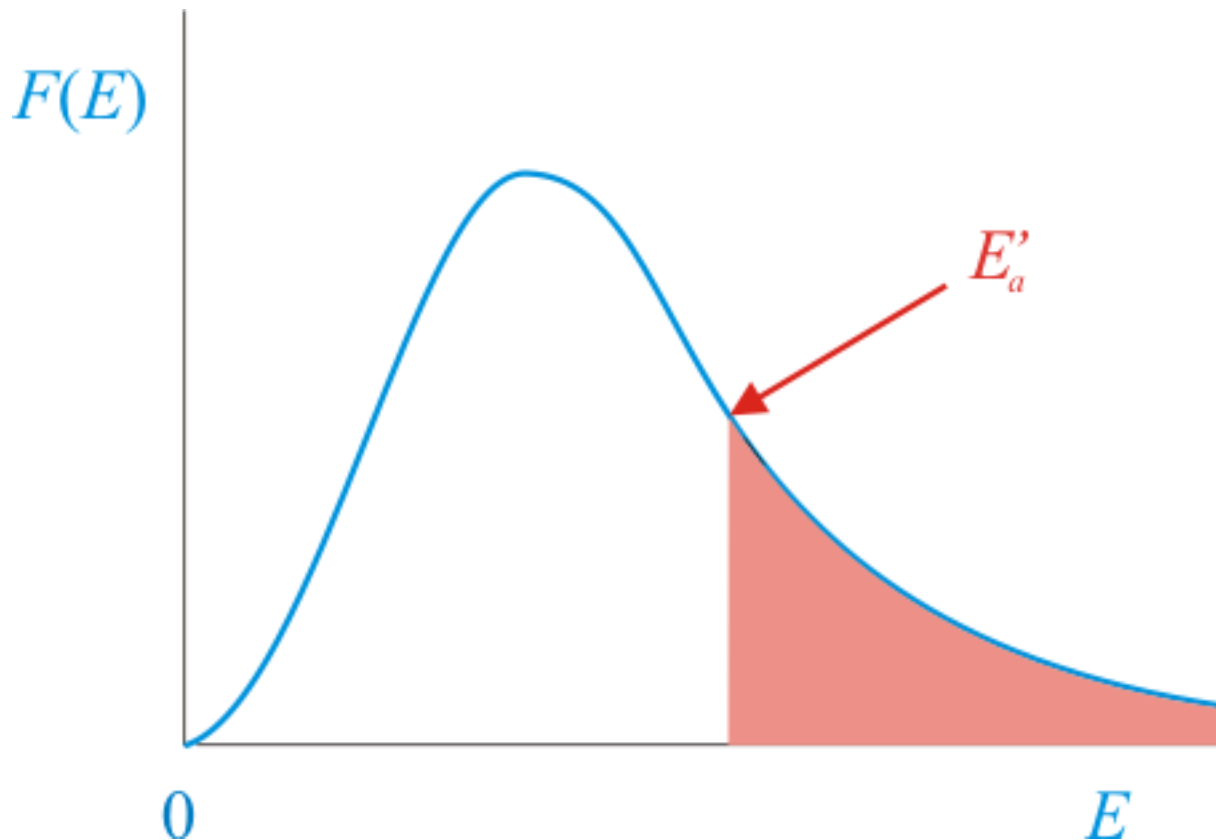
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

SRÁŽKOVÁ TEORIE



Z_{AB} ... frekvence srážek

E' ... minimální energie účinné srážky (prahová hodnota)



$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A^2 [A][B], \quad \sigma \approx \pi (R_A + R_B)^2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A [A][B] \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) = k[A][B]$$

$$k = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) \quad \Leftrightarrow \quad \text{Arrhenius} \quad k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$k^{\text{teorie}} > k^{\text{experiment}} \quad \dots \quad \sigma \rightarrow \sigma^* = P\sigma, \quad P \ll 1 \quad \dots \quad \text{stérický faktor}$$

$$E'_a + \frac{1}{2}RT = E_a \quad \left(R \times 298 \text{ K} \approx 2.5 \text{ kJ mol}^{-1} \right)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

graf závislosti $\ln k$ na $\frac{1}{T}$... $-\frac{E_a}{R} = \frac{\partial \ln k}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \Rightarrow E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T}$

$$\frac{d}{dT} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \Rightarrow d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2} dT$$

srážková teorie: $\ln k = \ln \left\{ \sigma \left(\frac{8k}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A \right\} + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E'_a}{RT}$

$$E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T} = RT^2 \left(0 + \frac{1}{2} \frac{1}{T} + \frac{E'_a}{R} \frac{1}{T^2} \right) = E'_a + \frac{1}{2} RT$$



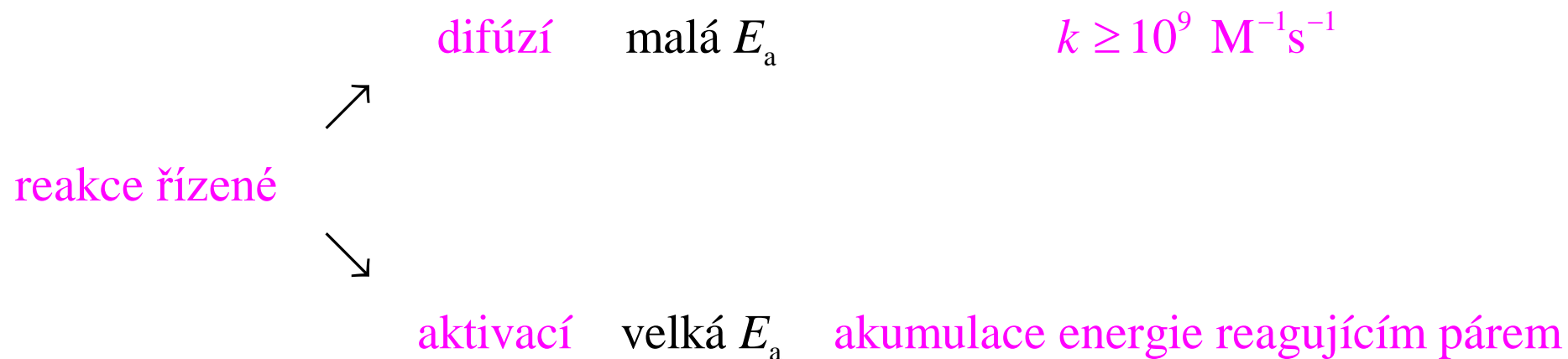
$$k = \underbrace{P}_{\text{STERICKÝ FAKTOR}} \underbrace{\sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A}_{\text{TRANSPORT}} \underbrace{\exp \left(-\frac{E'_a}{RT} \right)}_{\text{ENERGETICKÝ PRÁH}}$$

$$E_a = E'_a + \frac{1}{2}RT$$

	A^{EXP}	A^{TEOR}	E_a	P
	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	kJ mol^{-1}	
$2\text{NOCl} \longrightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}$	9.4×10^9	5.9×10^{10}	102.0	1.6×10^{-1}
$2\text{ClO} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	0.0	2.5×10^{-3}
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.2×10^6	7.3×10^{11}	180.0	1.7×10^{-6}
$\text{K} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8

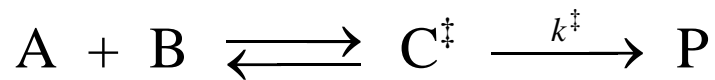
(g) → roztok

- molekuly rozpouštědla → frekvence setkání A...B je podstatně nižší
- částice migrují na malou vzdálenost → zůstávají u sebe déle
- aktivační energie v roztoku je komplikovanější veličina (solvatace) než v (g)



TEORIE TRANSITNÍHO STAVU - TTS (Eyring)

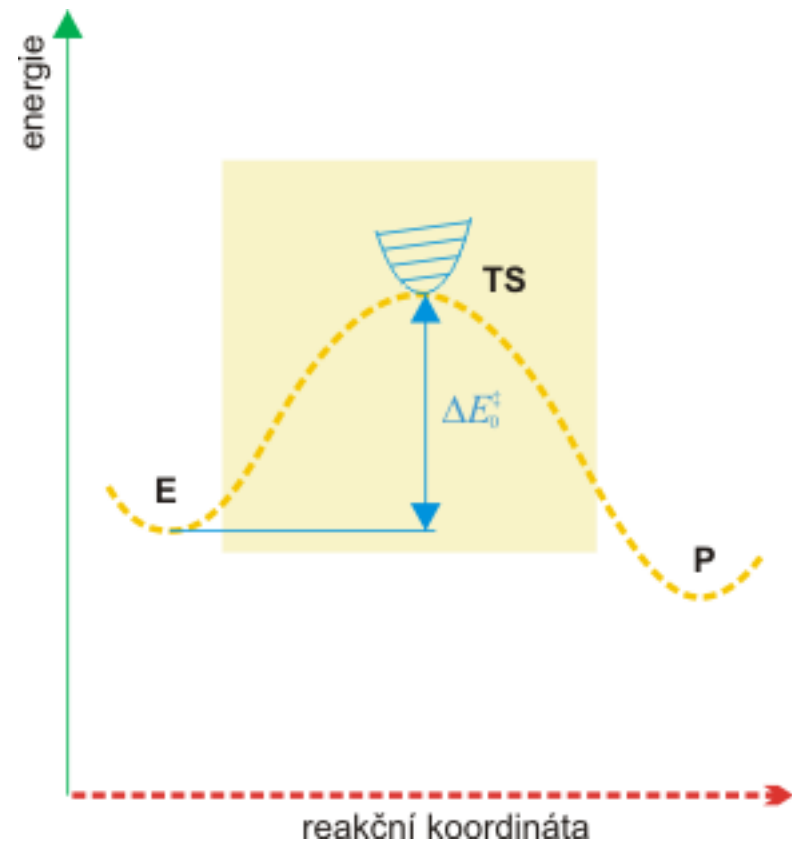
- statisticko-termodynamický popis elementární reakce
- sterický faktor je součástí teorie
- je možný kvantitativní výpočet v (g)
- **koncept**

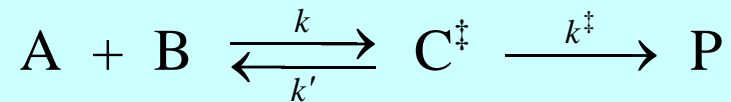


$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger [C^\ddagger] = k_{\text{ef}} [A][B]$$

2 problémy: $k^\ddagger \text{ \& } [C^\ddagger] = K^\ddagger [A][B]$

$$k_{\text{ef}} = \frac{k^\ddagger [C^\ddagger]}{[A][B]} = k^\ddagger K^\ddagger$$





$$\dots K^\ddagger = \frac{k}{k'}$$

$$\text{stacionární stav: } \frac{d[\text{C}^\ddagger]}{dt} = 0 = k[\text{A}][\text{B}] - k'[\text{C}^\ddagger] - k^\ddagger[\text{C}^\ddagger]$$

$$\Rightarrow (k' + k^\ddagger)[\text{C}^\ddagger] = k[\text{A}][\text{B}] \Rightarrow [\text{C}^\ddagger] = \frac{k}{(k' + k^\ddagger)}[\text{A}][\text{B}]$$

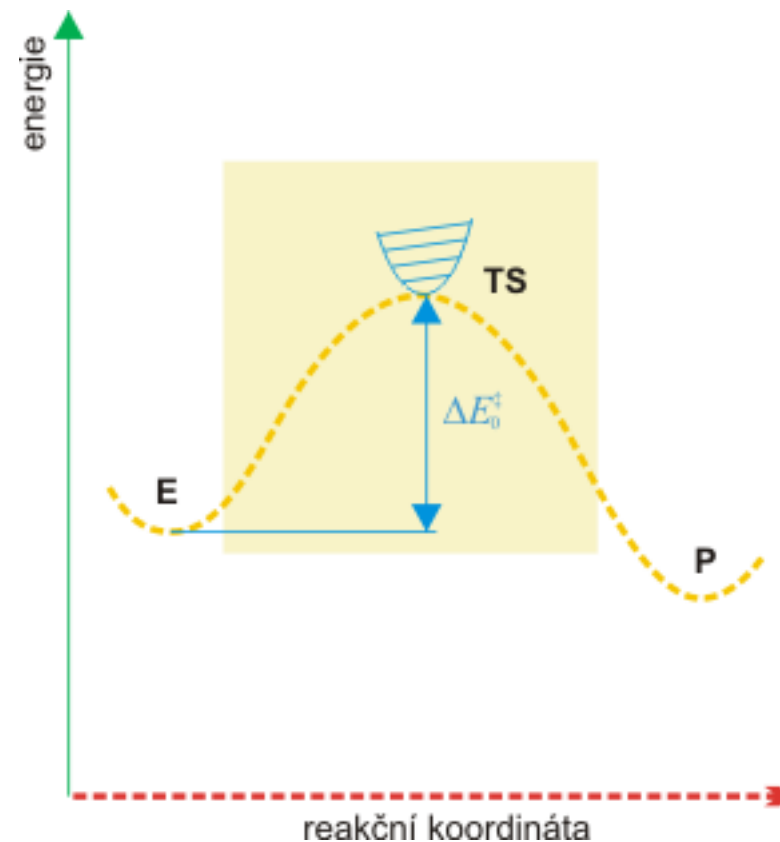
$$k' \gg k^\ddagger \Rightarrow [\text{C}^\ddagger] \approx K^\ddagger[\text{A}][\text{B}] \quad (\text{preekvilibrum})$$

REAKČNÍ KOORDINÁTA

- energeticky nejvýhodnější (nejpravděpodobnější) cesta od eduktů k produktům
- detailní popis synchronního pohybu jader
- mechanismus
- vnitřní souřadnice C^\ddagger

AKTIVOVANÝ KOMPLEX

- $C^\ddagger \dots (A \cdots B)^\ddagger$
- konfigurace jader odpovídající maximu energie podél r.k.



$$k^\ddagger$$

rozměr k ... rozměr frekvence, $\frac{1}{k} = t_s$... střední doba života

$$\int_0^{\infty} e^{-kt} dt = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{1}{k}$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \exp(-kt), \quad \text{pro } t = t_s = \frac{1}{k} \quad \dots \quad \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-1} = \frac{1}{2.71828\dots} = 0.367879\dots$$

k ... kolikrát by se molekula rozpadla za jednotku času

kdyby byl její rozpad opakovatelný

nelineární molekula má $3N - 6$ vnitřních stupňů volnosti

(souřadnic ... normálních vibrací ... frekvence)

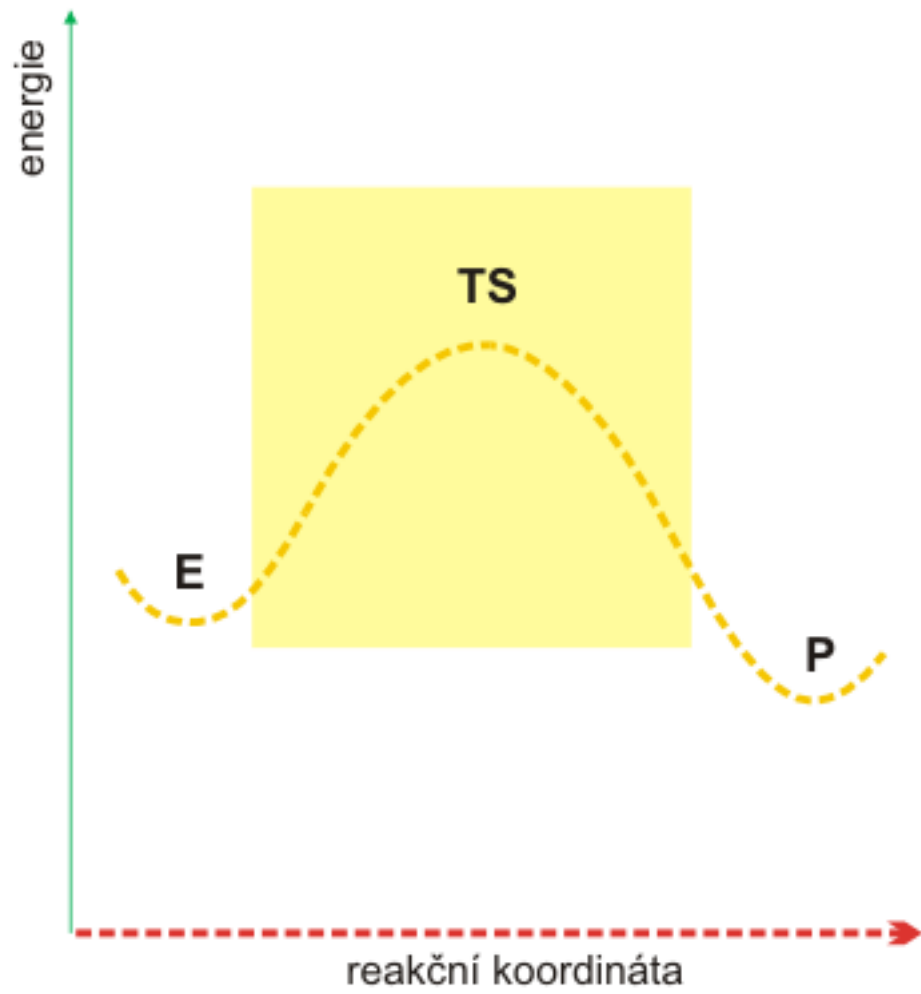
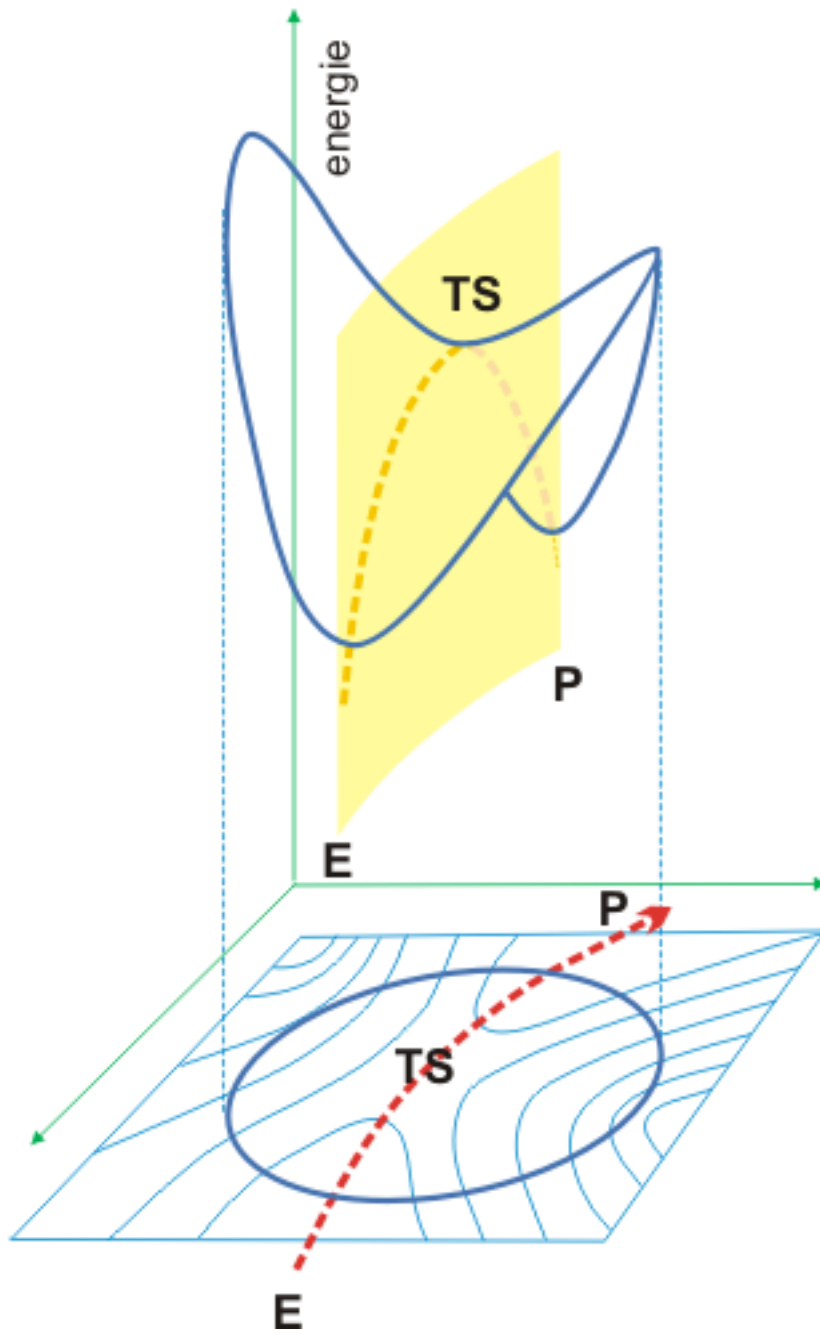
Eyringův model předpokládá $k^\ddagger \propto$ frekvenci podél r.k.

$$k^\ddagger = \kappa \nu_{\text{r.k.}}$$

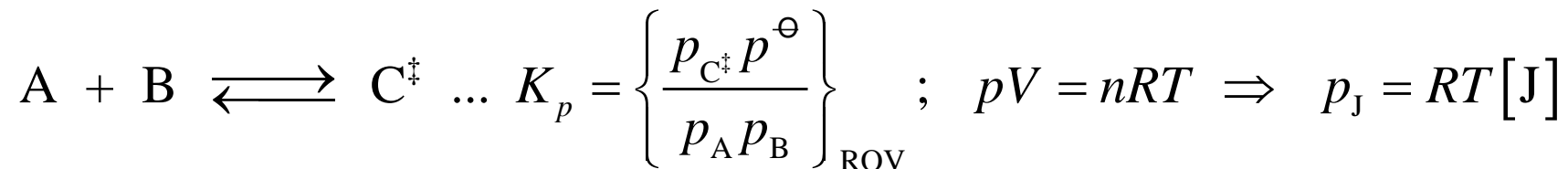
TAK ← čas

κ ... transmisní koeficient (rotace; často: $\kappa = 1$)

3N-5(4) PES



K^\ddagger pro bimolekulární elementární krok



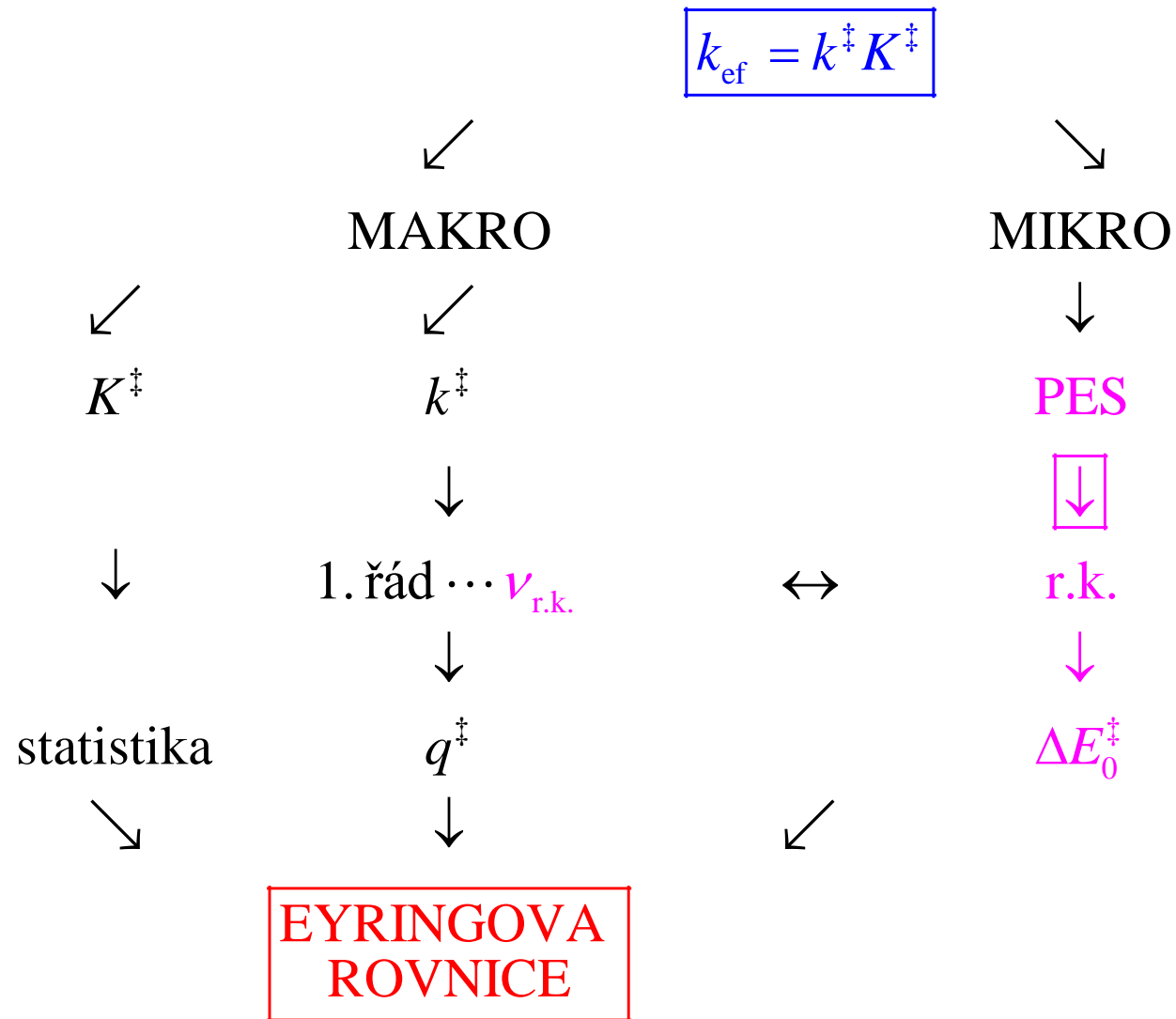
$$\Rightarrow [C^\ddagger] = \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) K_p [A][B] \Rightarrow K^\ddagger = \frac{RT}{p^\ominus} K_p$$

$$\text{statistika: } K_p = \frac{N_A q_{C^\ddagger, m}^\ominus}{q_{A, m}^\ominus q_{B, m}^\ominus} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}\right), \quad \Delta E_0^\ddagger = E_0^{C^\ddagger} - E_0^A - E_0^B$$

E_0^J ... energie základního stavu (nulový bod)

$q_{J, m}^\ominus$... standardní molární molekulární partiční funkce

$$K_p = f(q_{J, m}^\ominus, \Delta E_0^\ddagger)$$



partiční funkce jednoho vibračního stupně volnosti (LHO): $\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$

frekvence "vibrace" podél r.k. je nízká ("slabá vazba" A...B):

$$e^{-x} \approx 1 - x \rightarrow \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \approx \frac{1}{1 - (1 - h\nu/kT)} = \frac{kT}{h\nu}; \quad q = q_1 \times q_2 \times q_3 \times \dots$$

$$q_{C^\ddagger, m}^\ominus = \frac{kT}{h\nu} \bar{q}_{C^\ddagger, m}^\ominus, \quad \bar{q}_{C^\ddagger, m}^\ominus \dots \text{všechny ostatní stupně volnosti (kromě r.k.)}$$

$$K^\ddagger = \frac{RT}{p^\ominus} \frac{kT}{h\nu} \bar{K}_p = \frac{kT}{h\nu} K, \quad K \equiv \frac{RT}{p^\ominus} \bar{K}_p; \quad \bar{K}_p = \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger, m}^\ominus}{q_{A, m}^\ominus q_{B, m}^\ominus} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{bez 1 vib. st. vol.})$$

$$\boxed{k_{\text{ef}} = k^\ddagger K^\ddagger} = \kappa \cancel{\nu_{\text{r.k.}}} \times \frac{kT}{h \cancel{\nu_{\text{r.k.}}}} K \dots \nu_{\text{r.k.}} \text{ "meziproduct" odvození}$$

$$\boxed{k_{\text{ef}} = \kappa \frac{kT}{h} K} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger, m}^\ominus}{q_{A, m}^\ominus q_{B, m}^\ominus} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}\right)$$

LINEÁRNÍ HARMONICKÝ OSCILÁTOR:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\psi = E\psi$$

Z řešení této rovnice vyplývá, že energetické hladiny LHO jsou **nedegenerované** a **ekvidistantní** (sousední příčky energetického žebříku jsou stejně vzdálené). LHO vibruje i na nejnižší hladině (základní stav, energie nulového bodu). Vztáhneme-li energii stavů k základnímu stavu ($\varepsilon_0 \equiv 0$) a rozdíl mezi sousedními hladinami označíme ε , můžeme partiční funkci q pro LHO vyjádřit takto:

$$\begin{aligned} q &= \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon} = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon} + e^{-5\beta\varepsilon} + \dots = \\ &= (e^{-\beta\varepsilon})^0 + (e^{-\beta\varepsilon})^1 + (e^{-\beta\varepsilon})^2 + (e^{-\beta\varepsilon})^3 + (e^{-\beta\varepsilon})^4 + (e^{-\beta\varepsilon})^5 + \dots \\ \sum_{i=0}^{\infty} x^i &= \frac{1}{1-x} \quad \text{pro } x < 1 \text{ (vzorec pro součet geometrické řady)} \end{aligned}$$

$$x = e^{-\beta\varepsilon} < 1 \iff -\beta\varepsilon < \ln 1 = 0 \iff \varepsilon > 0, \quad \beta = \frac{1}{kT} > 0 \text{ pro } T > 0$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x} = \boxed{q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}}$$

$$\boxed{k_{\text{ef}} = \kappa \frac{kT}{h} K} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \frac{N_A \bar{q}_{\text{C}^\ddagger, \text{m}}^\ominus}{q_{\text{A}, \text{m}}^\ominus q_{\text{B}, \text{m}}^\ominus} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}\right)$$

- z vlastností A, B a C[‡] (**energie a partiční funkce**) → *k* (bimolekulární reakce)
- A, B ... výpočet (teorie) nebo spektroskopie (experiment)
- C[‡] ... **experimentem nepřístupný**; problém strukturních předpokladů; jen výpočet
- A předexponenciální faktor v Arrheniově rovnici ... partiční funkce
- hodně "k": $k_{\text{ef}}, k, k', k^\ddagger, K_p, \bar{K}_p, K^\ddagger, K, k = k_B$
- **PES** v $3N - 5(4)$ rozměrech → 2D-problém: $E = f(\text{r.k.}) \rightarrow \Delta E_0^\ddagger \rightarrow k_{\text{ef}}$
- v TTS nezáleží na produktech
- **dva body PES rozhodují o kinetice**
- **dva body PES rozhodují o rovnováze**
- $r_{\text{JJ}} \rightarrow 0$... (téměř) nekonečně vysoké kopce energie
- $r_{\text{JJ}} \rightarrow \infty$... translační údolí s $E_{\text{pot}} = \text{konst.}$

KINETICKÝ IZOTOPOVÝ EFEKT

největší u X–H vazeb

substituce H za D mění elektronovou strukturu nepatrně

vibrační energie X–H a X–D

$$\Delta E_0^\ddagger(\text{X–D}) - \Delta E_0^\ddagger(\text{X–H}) =$$

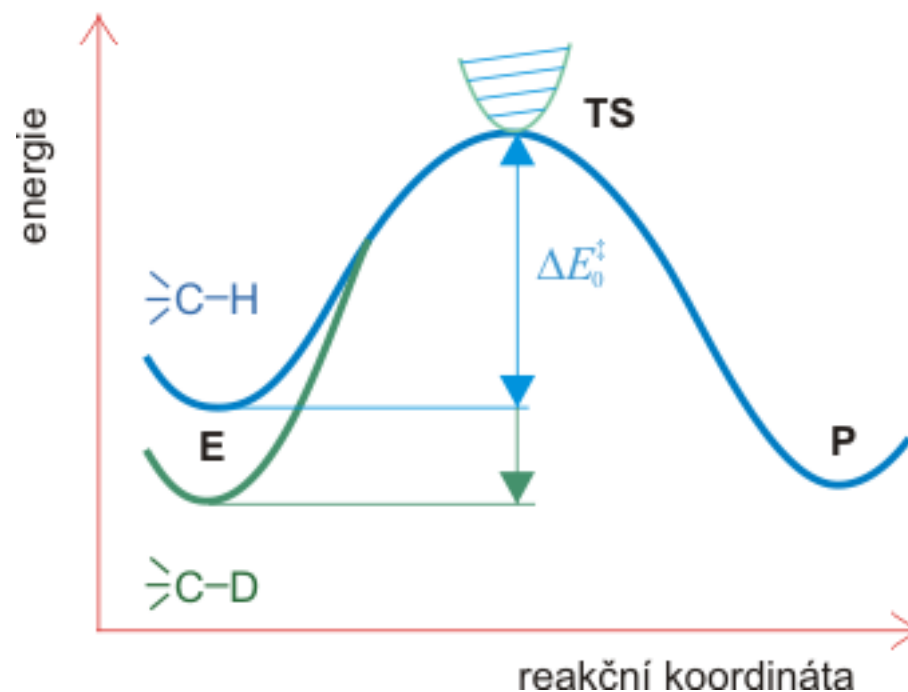
$$\frac{1}{2} h\nu(\text{X–D}) - \frac{1}{2} h\nu(\text{X–H})$$

$$\nu_{\text{XH}} \propto \left(\frac{1}{\mu_{\text{XH}}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \mu_{\text{XH}} = \frac{m_{\text{X}} m_{\text{H}}}{m_{\text{X}} + m_{\text{H}}}$$

př: C–H \leftrightarrow C–D

$$\mu_{\text{CH}} < \mu_{\text{CD}} \Rightarrow \frac{1}{\mu_{\text{CH}}} > \frac{1}{\mu_{\text{CD}}}$$

→ reakce C–H je ca **7× rychlejší** než C–D



$-\log K_w$

	H ₂ O	D ₂ O
0 °C	14.938	15.972
25 °C	13.995	14.951
100 °C	12.265	13.099

TTS & TERMODYNAMIKA

[platí pro id(g) & bimolekulární reakce]

$$\Delta_r G^{\ddagger\ominus} = -RT \ln \bar{K}_p \Rightarrow \bar{K}_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ddagger\ominus}}{RT}\right)$$

$$k_{\text{ef}} = \kappa \frac{kT}{h} K = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \bar{K}_p = \kappa \frac{kT}{h} V_m^\ominus \bar{K}_p = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ddagger\ominus}}{RT}\right)$$

$$\Delta_r G^{\ddagger\ominus} = \Delta_r H^{\ddagger\ominus} - T \Delta_r S^{\ddagger\ominus}$$

$$k_{\text{ef}} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\ddagger\ominus}}{RT}\right)$$

porovnání s Arrheniovou rovnicí:

$$\Delta_r H^{\ddagger\ominus} = E_a - 2RT, \quad A = e^2 \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger\ominus}}{R}\right)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

graf závislosti $\ln k$ na $\frac{1}{T}$... $-\frac{E_a}{R} = \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \Rightarrow E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T}$

TAK: $k_{\text{ef}} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}\right)$

TAK: $\ln k_{\text{ef}} = \ln \left\{ \kappa \frac{k}{h} \frac{R}{p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right) \right\} + 2 \ln T - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}$

$$E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T} = RT^2 \left(0 + 2 \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \frac{1}{T^2} \right) = 2RT + \Delta_r H^\ddagger \Rightarrow \Delta_r H^\ddagger = E_a - 2RT$$

$$k_{\text{ef}} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}\right) \Rightarrow A = e^2 \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right)$$

A ... $\Delta_r S^\ddagger$... měřitelné

LEFR ("lineární vztah volné energie")

In rovnovážné konstanty (přesný termodynamický vztah - přímá úměra):

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} \quad \boxed{\text{BILANCE}}$$

In rychlostního koeficientu (vztahy různé úrovně přibližnosti - lineární funkce):

empirický: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ $\boxed{\text{BARIÉRA}}$

ST: $\ln k = \ln \left\{ \sigma \left(\frac{8k}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A T^{\frac{1}{2}} \right\} - \frac{E'_a}{RT}$

TTS: $\ln k_{\text{ef}} = \ln \left\{ \frac{\kappa k R}{h p^\ominus} \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger, m}^\ominus}{q_{A, m}^\ominus q_{B, m}^\ominus} T^2 \right\} - \frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}$

LEFR: závislost $\ln k - \ln K$ je často lineární (pro podobné reakce :-)

(podobné PES ... "podobné horské masivy" :-)

ROZMĚRY

$$[k_{\text{ef}}] = \text{s}^{-1} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$[k = k_{\text{B}}] = \text{J K}^{-1}$$

$$[h] = \text{J s}$$

$$[RT] = \text{J mol}^{-1}$$

$$\left[\frac{RT}{p^{\ominus}} \right] = \frac{\text{J m}^2}{\text{mol N}} = \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\left[\frac{kT}{h} \right] = \frac{\text{J K}}{\text{K J s}} = \text{s}^{-1}$$

HORNÍ HRANICE

$$\left[\frac{kT}{h} \right] = \frac{\text{J K}}{\text{K J s}} = \text{s}^{-1}; \quad \frac{kT}{h} = 2.0837 \times 10^{10} T \quad (T = 298 \text{ K} \dots 6.21 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})$$

(určuje limit pro rychlostní koeficient)

$$A = e^2 \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right)$$

$$\begin{aligned} e^2 \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} &\approx 7.389 \times 1 \times \frac{1.381 \times 10^{-23} / \text{J K}^{-1} \times 298 / \text{K}}{6.626 \times 10^{-34} / \text{J s}} \times \frac{2.479 \times 10^3 / \text{J mol}^{-1}}{1 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}} = \\ &= 1.137 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 1.137 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \end{aligned}$$

[pro reakci 2. řádu v (g)]

TTS - SR

pro reakce atomů vede TTS i SR ke stejné rovnici



srážka $A \cdots B$... snížení neuspořádanosti ... pokles entropie

$\Delta_r S^{\ddagger\ominus} < 0$ svědčí o srážkách

pro orientovanou srážku musí $\Delta_r S^{\ddagger\ominus}$ dále poklesnout ... vysvětlení P

TTS V ROZTOCÍCH

komplikováno solvatací

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k^\ddagger [\text{C}^\ddagger], \quad K_a^\ddagger = \left\{ \frac{a_{\text{C}^\ddagger}}{a_{\text{A}} a_{\text{B}}} \right\}_{\text{ROV}} = K_\gamma^\ddagger K_a^\ddagger c^\ominus$$

$$K_\gamma^\ddagger = \frac{\gamma_{\text{C}^\ddagger}}{\gamma_{\text{A}} \gamma_{\text{B}}}; \quad K^\ddagger = \left\{ \frac{[\text{C}^\ddagger]}{[\text{A}][\text{B}]} \right\}_{\text{ROV}}; \quad K_a^\ddagger = c^\ominus \left\{ \frac{\gamma_{\text{C}^\ddagger} [\text{C}^\ddagger]}{\gamma_{\text{A}} \gamma_{\text{B}} [\text{A}][\text{B}]} \right\}_{\text{ROV}}$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_{\text{ef}} [\text{A}][\text{B}], \quad k_{\text{ef}} = k^\ddagger K^\ddagger = k^\ddagger \frac{K_a^\ddagger}{c^\ominus K_\gamma^\ddagger} = \frac{k_{\text{ef}}^0}{K_\gamma^\ddagger}$$

$$\text{pro } \gamma_{\text{A}} = \gamma_{\text{B}} = \gamma_{\text{C}^\ddagger} = 1 \quad K_\gamma^\ddagger = 1 \quad \dots \quad k_{\text{ef}}^0 = k^\ddagger \frac{K_a^\ddagger}{c^\ominus}$$

Debye - Hückelův limitní zákon: $\log \gamma_j = -Az_j^2 \sqrt{I}$

$$z_{\text{C}^\ddagger} = z_{\text{A}} + z_{\text{B}}, \quad z_{\text{A}}^2 + z_{\text{B}}^2 - (z_{\text{A}} + z_{\text{B}})^2 = -2z_{\text{A}}z_{\text{B}}$$

$$k_{\text{ef}} = \frac{k_{\text{ef}}^0}{K_\gamma^\ddagger} = \frac{\gamma_{\text{A}} \gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{C}^\ddagger}} k_{\text{ef}}^0 \quad \dots \quad \log k_{\text{ef}} = \log k_{\text{ef}}^0 + 2Az_{\text{A}}z_{\text{B}} \sqrt{I}$$

pro elementární reakci jsou důležité
3 body PES

