الباب السادس
ميكانيكيـــة الحفـــز

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب السادس

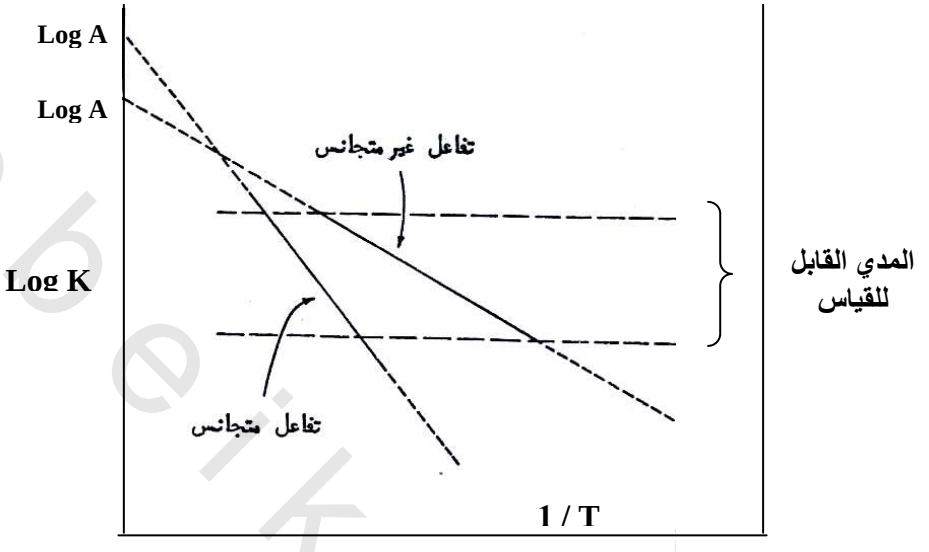
" ميكانيكيـــــة الحفـــــــز "

إن الوظيفة الطبيعية للعامل المساعد تتنـــاول تقـــديم العـــون والمـــساعدة من أجل حدوث تفاعل كيميائي خلال عدد مـــن الخطـــوات البـــسيطة المتتابعـــة . والخطوات هذه تعتبر مـــن المتطلبـــات الأساســـية للدراســـات المـــشتملة علـــى العامل المساعد .

ويمكن استخلاص فكـــرة مبـــسطة عـــن دور العامـــل المـــساعد وعـــن ميكانية الفعل المساعد من خلال مقارنـــة طاقـــات التنـــشيط لـــبعض التفـــاعلات عندما تجري بصورة متجانـــسة وعنـــد وجـــود عامـــل مـــساعد يختلـــف عـــن طور المواد المختلفة . والجـــدول التـــالي يتـــضمن المعلومـــات التـــي تـــضمن مثل هذه المقارنة .

التفاعـــــل	العامل المساعد	E تفاعل غير متجانس	E تفاعل متجانس
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	Au	25	44
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	Au	29	58.5
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	Pt	32.5	58.5
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	W	39	أكثر من 50

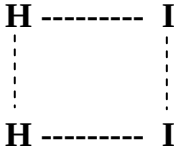
يلاحظ من المعلومات المذكورة في الجـــدول أن طاقـــة التنـــشيط تكـــون عمومًا أقل في حالة وجود عامـــل مـــساعد غيـــر متجـــانس، أي فـــي التفاعـــل غير المتجانس كما بالشكل التالي .



الفرق بين التفاعل المتجانس وغير المتجانس أي المشتمل على عامل مساعد صلب . ويعبر $\log A_2 , \log A_1$ عن لوغاريتم العامل الذي يسبق المقدار الأسى (عامل التردد A) للتفاعل المتجانس وغير المتجانس على التوالي . K هو ثابت السرعة النوعي للتفاعل و T درجة الحرارة المطلقة .

ولقد تبين أن سرعة التفاعل المتجانس تتوقف على $\rho \ Z \ e^{-E/RT}$ باعتبار **Z** عدد الاصطدامات، **E** طاقة التنشيط و $e^{-E/RT}$ كسر الاصطدامات التي تحدث بطاقة تساوي أو تزيد على **E** . أما المقدار **ρ** فإنه يعبر عن مدى الترتيب وفق نسق معين في الجزيئات المتصادمة .

وتكون قيمة **ρ** مساوية للواحد الصحيح في التفاعلات البسيطة . وتمر الجزيئات المتصادمة عند التفاعل بحالة تصبح فيها الطاقة الكامنة أقصاها، ويكون التركيب عندها وسطاً بين تركيب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل . ويمكن تصور مثل هذا التركيب عند تفكك **HI** بالصيغة التخطيطية :



والميكانيكية التي يعمل من خلالها العامل المساعد الصلب على زيادة سرعة التفاعل تشتمل على :

أولاً : زيادة عدد الاصطدامات بين الجزيئات المتفاعلة، ولهذه الزيادة أهميتها سيمًا في الضغوط المنخفضة، أي زيادة قيمة **Z** .

ثانيًا: زيادة احتمال حدوث انتظام جزيئي مناسب، وتكون هذه الخطوة مهمة عندما تكون قيمة **ρ** منخفضة بالنسبة للتفاعل المتجانس أي عند غياب العامل المساعد .

ثالثًا : تقليل طاقة التنشيط **E** ويحدث هذا عادة عندما تكون حرارة امتزاز المعقد المنشط **Activated Complex** أكبر مما للمواد المتفاعلة .

رابعًا: تجهيز التفاعل بمسار جديد للتفاعل . إذا يتم استقرار الدقائق الفعالة عن طرق امتزازها على سطح العامل المساعد بحيث أن التفاعل العام يتم من خلال عدة خطوات لا تتطلب أي منها طاقة تنشيط كبيرة .

ويمكن توضيح أهمية هذه النقطة بدلالة التفاعل غير المتجانس المشتمل على تفكك **HI** على سطح عامل مساعد صلب .

إن ذرات الهيدروجين واليود الناتجة من التفكك تعاني امتزازًا على سطح العامل المساعد، ثم تتحد ذرات الهيدروجين المتجاورة على السطح لتكوين جزيئات هيدروجين تغادر سطح العامل المساعد . وتتحد ذرات اليود المتجاورة على نفس المنوال لتكوين جزيئات يود تتحرر من سطح العامل المساعد .

ويجري تفكك جزيئتين من **HI** خلال أربع خطوات بدلاً من خطوة واحدة . وبالمثل، فإن تفكك N_2O على سطح عامل مساعد يشتمل

على تكوين غاز النتروجين بذرات أوكسجين تعاني الامتزاز على السطح . وتتحد ذرات الأوكسجين المتجاورة على السطح لتكوين جزيئات أوكسجين لا تلبث أن تغادر السطح إلى الحالة الغازية .

ويشتمل مسار التفاعل غير المتجانس عمومًا على الخطوات التالية :

1- امتزاز إحدى المواد المتفاعلة على الأقل أو جميعها على سطح العامل المساعد . ويصحب الامتزاز تفكك الجزيئات على السطح .
2- تفكك الجزيئة الممتزة، أو حدوث تفاعل بين الدقائق الممتزة . وقد يحدث تفاعل بين جزيئة، أو دقيقة ممتزة مع جزيئة من الحالة الغازية .
3- تحرر نواتج التفاعل من سطح العامل المساعد .

كما أن الطرق المستخدمة في تقدير وتشخيص مسار التفاعل غير المتجانس تتناول :

1- دراسات الامتزاز .
2- حساب أو تقدير حرارة الامتزاز .
3- دراسة كل خطوة من خطوات المسار على انفراد .
4- دراسة حركيات التفاعل .
5- إيجاد المقدار غير الأسى **(A)** في معادلة سرعة التفاعل $\mathbf{Ae^{-E/RT}}$.
6- استعمال الدلائل النظيرية **Isotopic Indicators** من أجل متابعة مسار التفاعل .

ويمكن الإستفادة من دراسات الامتزاز في الحصول على معلومات تخص توازن الامتزاز بالنسبة لمادة متفاعلة أو ناتجة من التفاعل كدالة لدرجة الحرارة والضغط . ويمكن كذلك الحصول على معلومات تخص سرع الامتزاز والابتزاز بالإضافة إلى معلومات تتعلق بحرارة الامتزاز .

وتفيد مثل هذه الدراسات في التعرف على طبيعة الدقائق التي يحتمل وجودها على سطح العامل المساعد أثناء التفاعل . كما وتفيد في معرفة ما إذا كان الامتزاز أو الابتزاز بمثابة الخطوة المقررة لسرعة التفاعل .

وتفيد حرارة الامتزاز في فهم ميكانيكية التفاعل غير المتجانس . ولغرض تبيان أهمية هذه الحسابات في فهم الميكانيكية فإنه يستعان بتفاعل هدرجة الأثيلين على سطح رق النيكل كعامل مساعد حيث تعاني جزيئات الأثيلين والهيدروجين امتزازًا على السطح .

فالسالبية الكهربائية للهيدروجين والكاربون تبلغ **2.1** و **2.5** على التوالي . أما السالبية الكهربائية للنيكل والمحسوبة من دالة شغل النيكل البالغة **4.71** إلكترون فولت للذرة الواحدة فإنها تقدر بـ **1.67** . وتبلغ طاقة الرابطة **Ni-Ni** حوالي **16.4** كيلو سعر للمول محسوبة من معلومات حرارة التصعيد . وتفيد هذه المعلومات في التوصل إلى :

$$\mathbf{E\ (\ Ni_{(S)} - H\ ) = 64.6\ Kcal / mole}$$

$$\mathbf{E\ (\ Ni_{(S)} - C\ ) = 57.2\ Kcal / mole}$$

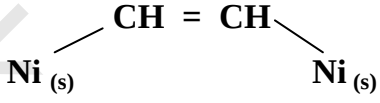
حيث $\mathbf{Ni_{(S)}}$ يشير إلى ذرة سطح النيكل .

أوضح الباحثين أن حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل تقدر بـ **31** كيلو سعر للمول وللأثيلين بـ **58** كيلو سعر للمول . وعند مقارنة هذه القيم مع القيم المحسوبة سابقًا أمكن التوصل إلى ما يلي :

(1) تدل حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل الناتجة بالطريقتين الحسابية والعملية على أن امتزاز الهيدروجين يتم على سطح النيكل مصحوبًا بالتفكك إلى ذرات .

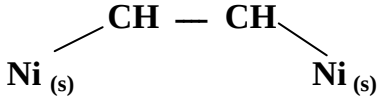
(2) لا يحدث امتزاز الأثيلين على سطح النيكل وفق النموذج .

(3) الغالب والاحتمال الكبير يكمن في امتزاز الأثيلين على النيكل عن طريق اتصال جزيئة الأثيلين بنقطتين على السطح . والحسابات النظرية وحدها لا تكفي للاستدلال على حدوث امتزاز متفكك للأثيلين مع تكوين المعقد .



مصحوبًا بذرات هيدروجين تمتز على السطح . والمعلوم أن المعقد أعلاه يصبح أكثر استقرارًا بمدى (7) كيلو سعرات للمول المواد من خلال الرنين مع التركيب الآخر :

وبهذه العملية ترتفع حرارة الامتزاز إلى **70** كيلو سعر للمول . والقيمة هذه قريبة من القيمة المحسوبة للتركيب :



(4) إن بلمرة المعقد الناتج من الامتزاز إلى نواتج مشبعة ترتبط بسطح النيكل من خلال عدة روابط تعتبر عملية مصحوبة بانبعاث حرارة، شريطة عدم حدوث توتر وإعاقة في الروابط المتكونة .

ويمكن دراسة كل خطوة من خطوات التفاعل وتبيان دورها في مجال تقدير ميكانية التفاعل . فإذا وجدت مادتان متفاعلتان مثل **A** و **B**

فإنه لابد من دراسة سلوك **A** في تماس مع جزيئات **B** الممتزة على سطح العامل المساعد .

كما ولابد من دراسة سلوك **B** مع جزيئات **A** المرتبطة بالسطح . إن إضافة الأوكسجين إلى أحادي أوكسيد الكاربون **(CO)** الممتز على **Cu_2O** تؤدي إلى حدوث تفاعل السطح الذي يسبب تكوين الكاربونات وفق المعادلة :

$$\frac{1}{2}O_2 + CO_{(ads)} + O' \rightarrow CO_3^{=}$$

وتعاني الكاربونات المتكونة تفككًا عند إضافة **CO** إليها وفق المعادلة :

$$CO_3^{=} + CO \rightarrow 2CO_2 + 2e$$

وتلعب حركيات التفاعل دورًا مهمًا في تقدير ميكانيات التفاعلات غير المتجانسة . ويمكن توضيح ذلك في الأمثلة التالية :

1- تفاعلات التفكك المشتملة على نوع واحد من الجزيئات :

وجد أن تفكك حامض الفورميك على الزجاج والبلاتين والروديوم وسطوح فلزية أخرى هو تفاعل من الرتبة الأولى، وأن التفاعل لا يشتمل على إعاقة من قبل المادة المتفاعلة أو نواتج التفاعل . وتدل هذه النتيجة على أن سطوح هذه الفلزات تغطي بجزيئات حامض الفورميك بصورة مبعثرة ومتفرقة وأن نواتج التفكك لا تبقى مرتبطة بالسطح، بل إنها تترك السطح حال تكونها .

كما وجد أن تفكك الأمونيا على البلاتين في **1000 ^oC** مئوية يعاني إعاقة من قبل الهيدروجين الناتج من التفكك، وتتناسب سرعة تفكك الأمونيا طرديًا مع ضغط الأمونيا وعكسيًا مع ضغط الهيدروجين المعيق .

وتفسر هذه النتيجة ميل الهيدروجين الناتج من التفكك على تغطية الجزء الأعظم من سطح البلاتين، بينما تتغطى النقاط القليلة المبعثرة على

سطح البلاتين بجزيئات الأمونيا وبذا تتناسب سرعة التفكك مع تركيز الأمونيا الممتز على السطح .

2- التفاعلات الثنائية الجزيئة :

لقد وجد أن تفكك أوكسيد النتريك على البلاتين يتناسب مع مربع ضغط الأوكسيد وعكسيًا مع ضغط الأوكسجين الناتج من التفكك . ويستدل من هذه النتيجة على أن سرعة التفاعل تعتمد على تفاعل جزيئتين من أوكسيد النتريك معًا وأن السطح الصالح للامتزاز يقل نتيجة لامتزاز الأوكسجين عليه .

أما بالنسبة لتفكك الأسيتالديهايد فإن فعالية البلاتين والروديوم والذهب والتجستن تكون متشابهة . ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى في الضغوط التي تزيد على **5** ملم زئبق، بينما يصبح التفاعل من الرتبة الثانية في الضغوط المنخفضة .

ويعتقد أن اختزال مرتبة التفاعل ناجم عن حدوث التفاعل بين ذرة ممتزة، أو بين دقيقة جزيئية ممتزة، وجزيئة حرة من الحالة الغازية . وعندما يتشبع السطح بالدقائق الممتزة عند تزايد الضغط فإن عدد الاصطدامات يتناسب عندئذ مع الضغط .

3- حساب العامل غير الأسي في معادلة السرعة :

يبلغ عدد الجزيئات الغازية التي تصدم بالسنتمتر المربع الواحد من أي سطح $\mathbf{NP / (2\pi\ RTM)^{½}}$ ، حيث **N** أفوجادروا و **P** ضغط الغاز (بالداين على السنتمتر المربع) و **R** ثابت الغاز و **T** درجة الحرارة المطلقة، **M** الوزن الجزيئي . وتتوقف سرعة التفاعل على سطح على المقدار المعبر عن عدد الاصطدامات مع وحدة السطح والمقدار الأسي $\mathbf{e^{-E/RT}}$ في معادلة سرعة التفاعل . وقد وجد أن سرعة التفاعل بالنسبة لتفكك الأسيتالديهايد

تكون عمليًا أكبر بـ 10^4 مرة من السرعة المحسوبة من عدد الاصطدامات والمقدار الأسى في معادلة السرعة :

$$\text{السرعة} = \frac{N}{\sqrt{2\pi RTM}} e^{-E/RT}$$

وتفسر هذه النتيجة على أن الاصطدامات التي تحدث عند التفكك غير مرنة وتتخللها فترات تقدر كل منها بـ 10^4 بقدر الاهتزاز الجزيئي .

كما وجد أن سرعة تفكك أوكسي النتريك على سلك الذهب تخضع للعلاقة ، وعلى هذا فإن كل جزيئة من أوكسيد النتريك التي تصطدم بالسلك تكتسب منه طاقة تزيد على المقدار **E** اللازم للتفكك، فتكون قادرة عندئذ على التفكك لتكوين النتروجين مع ذرة أوكسجين التي تعاني امتزازًا على سطح السلك .

حركيات تفاعل السطح : Kinetics of Surface Reaction :

أولاً : تفاعل أحادي الجزيئة Unimolecular Reaction :

تتوقف سرعة تفاعل أحادي الجزيئة كتفاعل المادة **A** عند ثبوت درجة الحرارة على كسر سطح العامل المساعد الذي يتغطى بالمادة المتفاعلة **A** . فإذا رمز لهذا الكسر بـ θ فإن هذا المقدار يرتبط بضغط **A** في الحالة الغازية ، أي P_A ، وعليه واعتمادًا على ايزوثيرم لنجامير يكون :

$$-\frac{dP_A}{dT} = K\theta_A = \frac{Kb_A P_A}{1+b_A P_A}$$

فيكون التفاعل وفق هذه المعادلة من الرتبة الأولى عند الضغوط المنخفضة ومن الرتبة الصفرية **Zero-Order** عند الضغوط التي تصل فيها قيمة θ إلى القيمة القصوى . وتكون رتبة التفاعل كسرية **Fractional Order** بين هذين الحدين من ضغط المادة المتفاعلة . ولما كان b_A يعبر عن ثابت اتزان، ينتج أن :

$$b_A = \exp (- \Delta G_{a,A} / RT)$$
$$= \exp (\Delta S_{a,A} / R) \exp (- \Delta H_{a,A} / RT)$$

والدوال الثيرموديناميكية في المعادلتين تعود للمادة المتفاعلة **A** وعندما يكون التفاعل من المرتبة الأولى تصبح سرعة التفاعل :

$$- \frac{dP_A}{dt} = b_A P_A$$

ويكون ثابت السرعة النوعي للتفاعل k_1 (حيث $k_1 = kb_A$) كما في :

$$k_1 = A_y \exp(-E_y/RT) = kb_A = A_z \exp (\Delta S_{a,A}/R) \exp(-E_z/RT) \exp(-\Delta H_{a,A}'RT)$$

حيث A_y و A_z عاملاً التردد **Frequency Factors**

و E_y و E_z تعبران عن طاقة التنشيط الظاهرية والحقيقية على التوالي ، ولذا فإن :

$$E_y = E_z + \Delta H_{a,A}$$

ومنها يلاحظ أن طاقة التنشيط الظاهرية E_y **Apparent Activation Energy** بمقدار يساوي حرارة الامتزاز $\Delta H_{a,A}$ فإذا اختيرت ظروف التفاعل بحيث يكون $\theta_A = 1$ وأن الابتزاز معدوم في عملية الامتزاز فيكون $E_z = E_y$. وتتعقد الحالة كثيرًا عندما تعتمد حرارة الامتزاز على قيم θ_A .

وقد يكون ناتج الامتزاز مادة شديدة الامتزاز على سطح العامل المساعد كالمادة **x** فإن كسر السطح الذي يغطي بالناتج **x** (ويعبر عنه بـ θ_x) سيزداد أثناء التفاعل . ويكون جزء السطح غير المغطي بالناتج **x** هو $(1 - \theta_x)$ ويكون هذا الجزء جاهزًا لامتزاز المادة **A** ، وعليه يكون :

$$- dP_A / dt = K\theta_A = \frac{K b_A P_A}{1 + bP_A + b_X P_X}$$

وعندما يكون $b_X > b_A$ أو عندما يكون $P_X > P_A$ يصبح بالإمكان إهمال $b_A P_A$ من مقام المعادلة السابقة قياسًا بالمقدار $(1 + b_X P_X)$.

ثانيًا : تفاعل ثنائي الجزيئة Bimolecular Reaction :

ويشتمل التفاعل في هذه الحالة على جزيئتين تعانيان امتزازًا بجوار بعضهما البعض على سطح العامل المساعد . ويحدث تفاعل بين الجزيئتين الممتزتين مكونتين ناتج التفاعل الذي يترك السطح . ويعبر عن كسر السطح المغطي بجزيئات **A** بـ θ_A حيث :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

وتتناسب سرعة التفاعل مع حاصل ضرب θ_A و θ_B كما في :

$$-\frac{dP_A}{dt} = k\theta_A\theta_B = \frac{k b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

وعندما يبقى P_A أو P_B ثابتًا بحيث يتغير ضغط أحد الغازين فإن سرعة التفاعل تصل حدها الأقصى عندما يصبح $b_B P_B = b_A P_A$

وإذا كانت المادتان المتفاعلتان **A** و **B** ضعيفتي الامتزاز فإنه يصبح بالإمكان إهمال المقام في المعادلة السابقة ليستحصل عندئذ على :

$$-\frac{dP_A}{dt} = k b_A b_B P_A P_B = k' P_A P_B$$

حيث $k' = k b_A b_B$ ، ويلاحظ أن سرعة التفاعل تتناسب مع ضغطي الغازين المتفاعلين . وعندما تكون المادة **A** فقط ضعيفة الامتزاز تصبح سرعة التفاعل كما في :

$$\frac{dP_A}{dt} = \frac{k b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_B P_B)^2}$$

وعندها تتناسب سرعة التفاعل طرديًا مع ضغط الغاز وقد تسبب المادة **B** إعاقة لمسيرة التفاعل عند ازدياد ضغطها قياسًا بضغط المادة **A** . وعندما تكون المادة **B** قوية الامتزاز يمكن كتابة ما يلي :

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{kb_A P_A}{b_B P_B}$$

والدور المعيق لجزيئات المادة **B** واضح في المعادلة السابقة لأن هذه الجزيئات ستغطي غالبية سطح العامل المساعد وأن المواقع المبعثرة الباقية فقط ستكون جاهزة لاستقبال جزيئات **A** التي تعاني امتزازًا ضعيفًا عليها .

ثالثًا : العوامل الحركية وتركيب العامل المساعد :

تم دراسة تفاعلات كيميائية مختلفة على العديد من العوامل المساعدة لغرض معرفة تأثير التركيب الالكتروني والتركيب الهندسي للعوامل المساعدة في الفعل المساعد وفي مسيرة التفاعلات . وقد درست تغيرات الفعل المساعد في سلسلة من الفلزات المستخدمة كعوامل مساعدة في تفاعل كيميائي معين .

واستخدمت كذلك سلسلة من السبائك في دراسة مماثلة . كما وكان بالإمكان دراسة تفاعل كيميائي على فلز معين عند ظروف تركيبية مختلفة . والنتائج المستخلصة من هذه الدراسات تدل على أن تغيرات الفعل المساعد تنجم عن تغيرات طاقة التنشيط **E** أو من تغيرات العامل السابق للمقدار الأسي . أي المقدار **A** في معادلة السرعة ، أو من تغيرات **E** و **A** معًا .

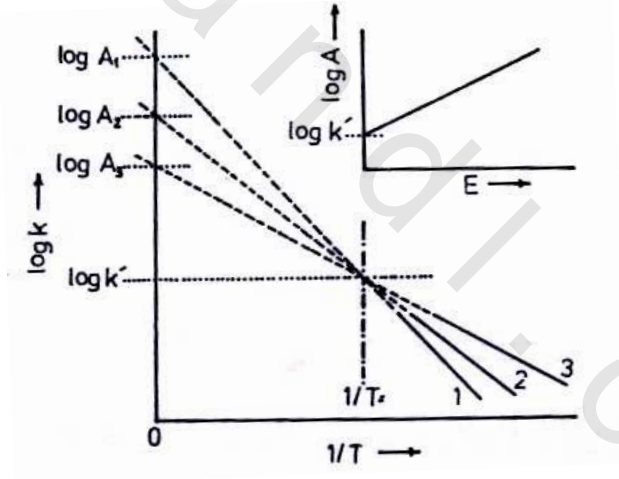
وتقاس الفعالية بدلالة ثابت السرعة النوعي للتفاعل **(k)** أو بكفاءة أقل بدلالة سرعة التفاعل عند ضغط جزئي ثابت . ويزداد مقدار عدم الدقة عند استخدام السرعة بدلاً من ثابت السرعة النوعي بسبب التغير الذي يحصل أحيانًا في مرتبة التفاعل عند درجة الحرارة . كما أن العلاقة التي تربط **E** بـ **A** بالنسبة لتفاعل معين على سلسلة مترابطة من العوامل المساعدة نحصل عليها من العلاقة : $\log A = mE + c$

وتسمى هذه العلاقة بتأثير التعويض **Compensation Effect** أو بقاعدة ثيتا **Theta Rule** . والاسم الأول أكثر دلالة لأن الزيادة في قيمة **E** عند ثبوت

log A تدل على سرعة أقل للتفاعل، بينما الزيادة في قيمة **log A** عند ثبوت قيمة **E** تشير إلى سرعة أعلى .

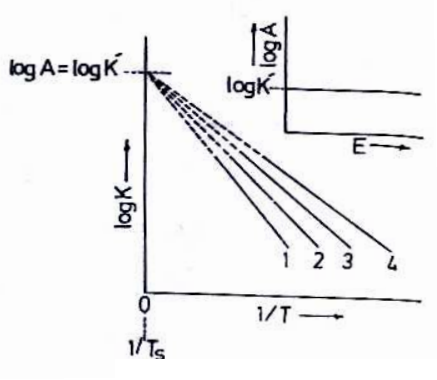
أما الزيادة أو النقصان الذي يحدث في **E** و **log A** في آن واحد ينتج عنهما التعويض . وعندما يحدث مثل هذا التعويض فإنه يصبح بالإمكان إحداث تغييرات محسوسة في **E** و **log A** في سلسلة من العوامل المساعدة دون حدوث تغير محسوس في الفعل المساعد، وتحدث تغيرات محسوسة في الفعالية عند انعدام تأثير التعويض .

وعند وجود تأثير التعويض المعبر عنه بالمعادلة السابقة فإنه لابد من وجود درجة حرارة متميزة مثل T_S التي تتساوى عندها كافة سرع التفاعل كما في الشكل التالي .

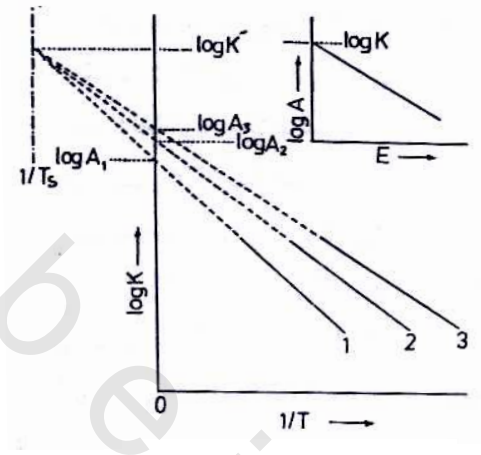


مخطط يمثل تأثير التعويض في حركية تفاعل غير متجانس برسم لوغاريتم ثابت السرعة (log k) مقابل مقلوب الدرجة الحرارية المطلقة (1/T) .
تمثل T_S الدرجة الحرارية التي تتساوي عندها السرع

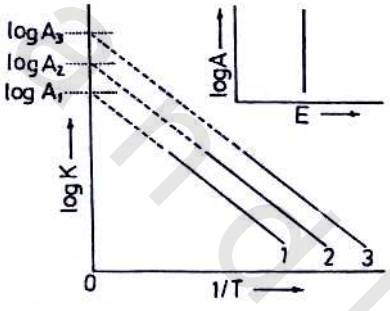
ولابد من الأخذ بنظر الاعتبار ثلاث حالات أخرى معبر عنها في الشكل التالي التي لا تشتمل على تأثير التعويض . والجدول الذي يلي الشكل يلخص حالات التعويض وغير التعويض .



مخطط يعبر عن عــدم وجــود تأثير التعويض ويلاحظ تغيــر قيم E وثبوت قيمة Log A



مخطط يعبر عن مضاد تــأثير التعــــــــــــــــــويض



مخطط يمثل عدم وجود تأثير تعويض حيث يلاحظ تغير قيم Log A وثبوت قيمة E .

العلاقة بين E و log A ، حيث E طاقة تنشيط التفاعل و A عامل التردد .

الحالــة	المقدار المتغير في معادلة التعويض	المقدار الثابت في معادلة التعويض	$\left(\frac{1}{T_S}\right)$	T_S
تعويض اعتيادي	log A , E معًا	—	$O < (1/T_S)$	$O < T_S < \infty$
لا يوجد تعويض	E فقط	log A	O	خيالي
مضاد التعويض	log A , E معًا	—	سالب	صفر
لا يوجد تعويض	log A فقط	E	ما لا نهاية	أو خيالي