DS n°4 – CORRECTION
CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE – CINÉTIQUE

Correction Problème n°1 : Diagramme d'orbitales moléculaires de l'oxirane

Q1.
Z(C) = 6 d'où la configuration électronique de **C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$**
Z(O) = 8 d'où la configuration électronique de **O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$**

Q2.
O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$
$n_{max} = 2$ donc O est sur la 2e ligne.
p^4 donc O est dans la 4e colonne du bloc p soit la 2+10+4 = 16e colonne
O est sur la 2e ligne et la 16e colonne de la classification.

Q3.
On considère :
- pour le fragment éthène : 2 orbitales (π et π^*)
- pour le fragment O : 4 orbitales ($2s_O$, $2p_{xO}$, $2p_{yO}$ et $2p_{zO}$)

soit **6 orbitales de fragment**.
Par combinaison, on va obtenir **6 orbitales moléculaires**.

Q4.

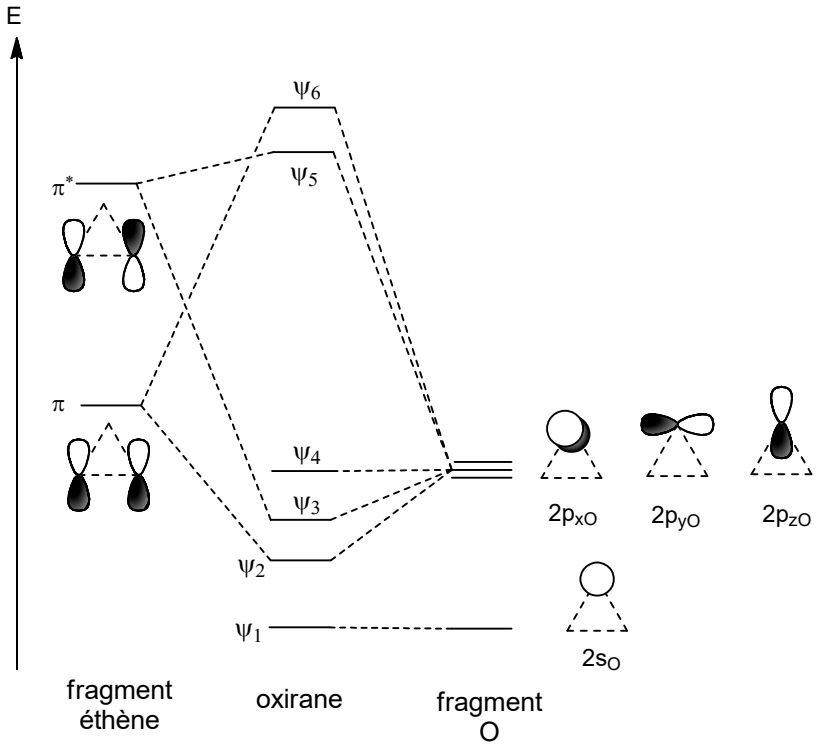
orbitales	π	π^*	$2s_O$	$2p_{xO}$	$2p_{yO}$	$2p_{zO}$
yz	S	S	S	A	S	S
xz	S	A	S	S	A	S

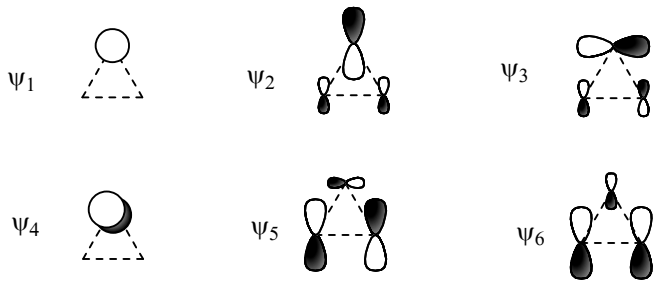
Pour interagir, deux orbitales doivent avoir les mêmes symétries.
On peut en déduire :
- **une interaction à 3 orbitales (SS) : π / $2s_O$ / $2p_{zO}$**
- **une interaction à 2 orbitales (SA) : π^* / $2p_{yO}$**
- **une orbitale sans interaction (AS) : $2p_{xO}$**

Q5.
L'interaction entre 2 orbitales est d'autant plus forte que l'écart énergétique entre ces deux orbitales est faible.
L'orbitale π (– 10,55 eV) est proche en énergie de l'orbitale $2p_{zO}$ (– 13,62 eV) et éloignée de l'orbitale $2s_O$ (– 28,72 eV).
On peut donc négliger l'interaction $\pi/2s_O$.

L'interaction à 3 orbitales se simplifie par une interaction à 2 orbitales $\pi/2p_{zO}$ et une orbitale $2s_O$ sans interaction.

Q6.

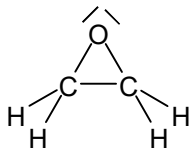




Q7.
Le fragment éthène apporte 2 électrons, le fragment O en apporte 6, soit 8 électrons.
La configuration électronique est donc $\psi_1^2\ \psi_2^2\ \psi_3^2\ \psi_4^2$.

Les orbitales frontières sont ψ_4 (HO plus Haute Occupée) et ψ_5 (BV plus basse vacante).

Q8.

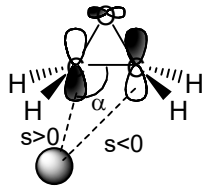


oxirane

ψ_1 et ψ_4 correspondent chacun à un doublet non-liant de O.
ψ_2 et ψ_3 correspondent aux deux liaisons C-O du cycle.

Q9.
Le caractère nucléophile est donné par la **HO (ψ_4)**, qui est développée sur l'oxygène.
C'est l'oxygène qui est le site nucléophile.

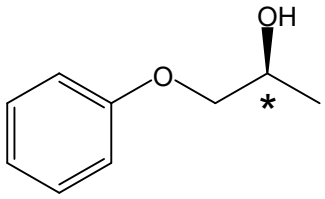
Le caractère électrophile est donné par la **BV (ψ_5)**, qui est développée sur les carbones.
Ce sont les carbones du cycle qui sont les sites électrophiles.



Afin de maximiser le recouvrement, le nucléophile doit approcher le C avec un angle α supérieur à 90°.

Correction Problème n°2 : Synthèse d'un éther-couronne pour extraire l'ion lithium

Q1.

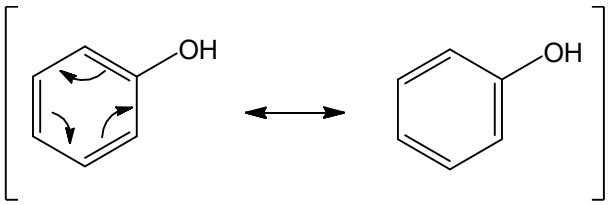


A

ordre de priorité CIP : O > C(OHH) > C(HHH) > H
d'où stéréodescripteur **S**

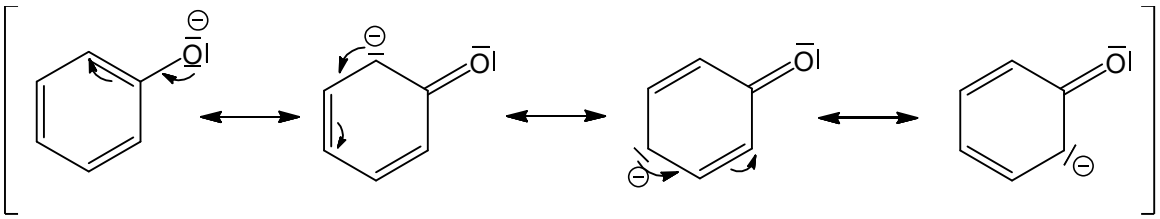
Cette molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir plan, **elle est donc chirale**.

Q2.



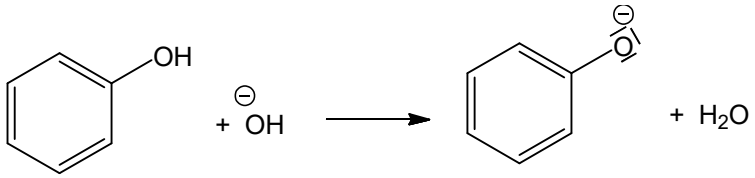
Q3.
Les alcools aliphatiques ont un pK_a proche de 16.
Le phénol, ayant un pK_a plus faible, est donc un acide plus fort que l'éthanol.

La base conjuguée du phénol, l'ion phénolate, est **stabilisée par délocalisation de la charge –**. C'est donc une base moins forte que les alcoolates d'où le pK_a plus faible.

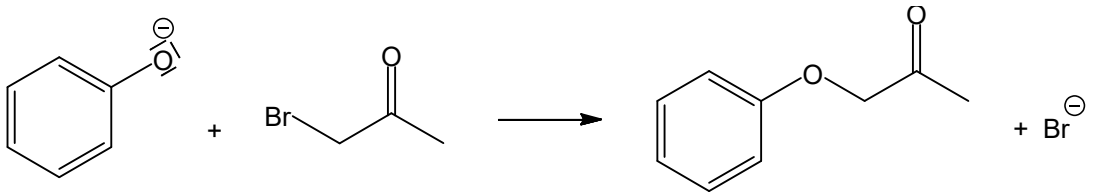


Q4.
Les espèces étant toxiques par inhalation, **on se place sous hotte**.
Comme ils sont aussi toxiques car contact cutané, **on porte des gants et des lunettes**.

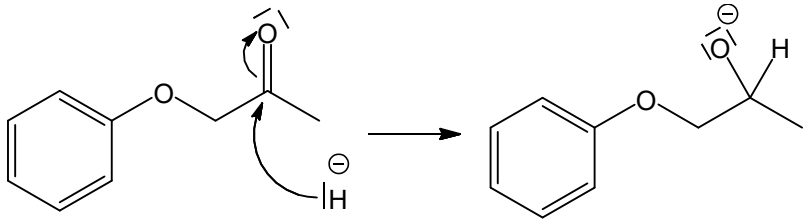
<u>1re étape : formation du phénolate par réaction acide-base</u>
On ajoute 1 équivalent d'hydroxyde de sodium NaOH (pK_a = 14 qui est une base suffisamment forte pour former l'ion phénolate)



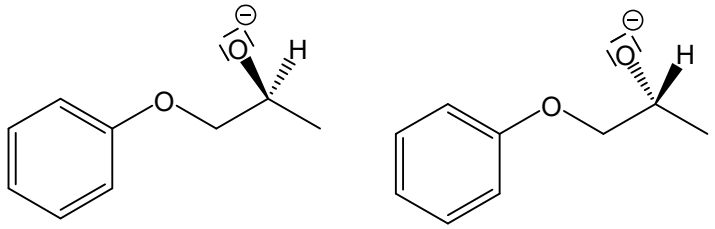
2e étape : formation de l'éther B
On ajoute 1 équivalent de 1-bromopropanone.



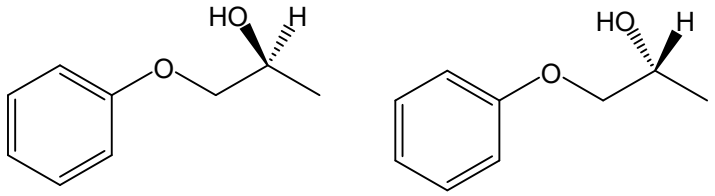
Q5.
mécanisme de l'addition nucléophile :



Q6.
Lors de l'addition nucléophile de H^- sur C=O, **comme l'environnement autour du C est plan, l'attaque de H^- est équiprobable sur chacune des deux faces**. On forme alors deux alcoolates énantiomères en proportion 50/50 :



Lors de l'hydrolyse acide, les deux alcoolates sont protonés ($RO^- + H^+ = ROH$).
On obtient un mélange racémique (50/50) de **A** et de son énantiomère :



Q7.
Le rendement r est défini comme la quantité obtenue de **A** sur la quantité maximale de **A** qu'il est possible d'obtenir.

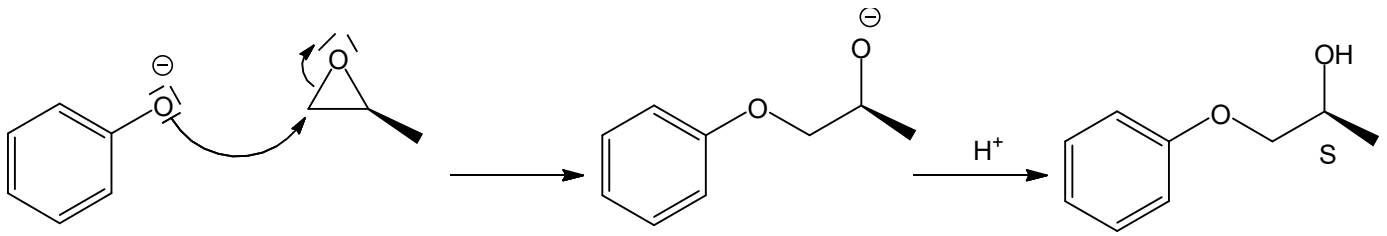
A : $C_9H_{12}O_2$ (M_A = 152 g.mol^{-1})
$n_A = m_2/M_A = 0,75/152 = 4,93.10^{-3}$ mol

réactif limitant bromoacétone : C_3H_5OBr (M = 136,9 g.mol^{-1})
$n = m_1/M = 1,50/137 = 1,10.10^{-2}$ mol

Comme **A** correspond à un seul de deux énantiomères, $n_{Amax} = n/2 = 5{,}48.10^{-3}$ mol
$r = 4{,}93.10^{-3} / 5{,}48.10^{-3}$
$r = 0{,}90$

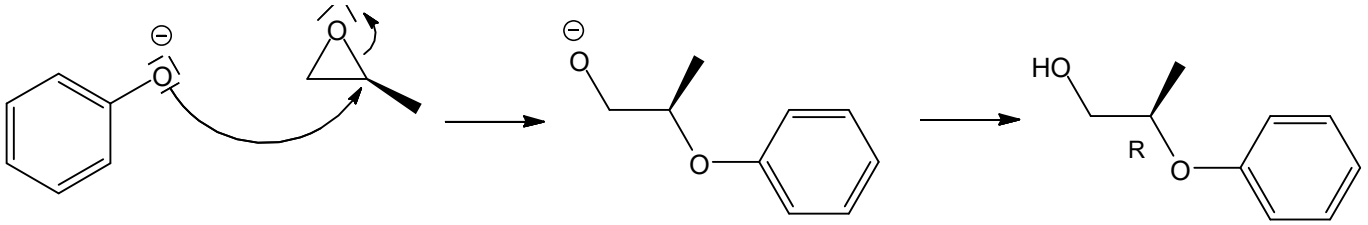
Le rendement de la synthèse de A est de 90 %.
Toutefois, **l'autre alcoolate est aussi formé et perdu**. On peut aussi considérer que le rendement n'est que de 45 %.

Q8.
<u>mécanisme 1 :</u>



ordre de priorité CIP : O > C(OHH) > C(HHH) > H d'où **S**

<u>mécanisme 2 :</u>



ordre de priorité CIP : O > C(OHH) > C(HHH) > H d'où **R**

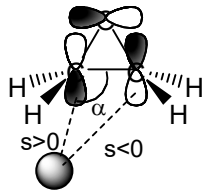
Pour respecter la position du groupe -CH_3, c'est le mécanisme 1 qui mène à A.

Q9.
L'attaque du phénolate sur l'époxyde est qualifiée de **régiosélective** (davantage sur un C du cycle que sur l'autre).

Q10.
Lors de l'attaque sur l'époxyde, l'ion phénolate est le nucléophile, **l'époxyde C est l'électrophile**.
Il faut donc considérer la BV de C.

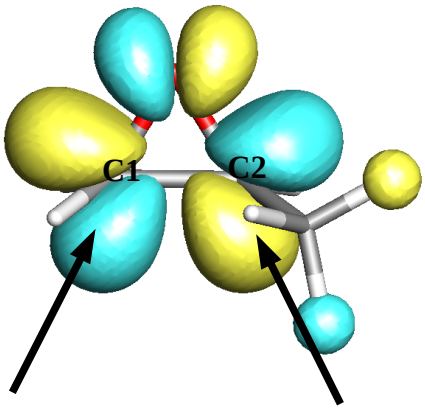
Q11.
Dans le cas d'un contrôle orbitalaire, il faut maximiser le recouvrement lors de l'approche du nucléophile sur l'électrophile.
La BV est développée sur les C du cycle donc l'ion phénolate attaque les C du cycle.
Néanmoins, les valeurs des coefficients des OA sur C1 et C2 dans la BV sont similaires.
Le recouvrement sera le même que l'ion phénolate attaque C1 ou C2.
Le contrôle orbitalaire ne permet donc pas d'expliquer la forte sélectivité de la réaction.

Q12.



Afin d'optimiser le recouvrement, le nucléophile doit arriver sur le C avec un angle supérieur à 90°.

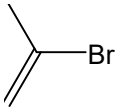
Q13.
Dans le cas de l'époxyde **C**, on représente les deux angles d'attaque possibles :



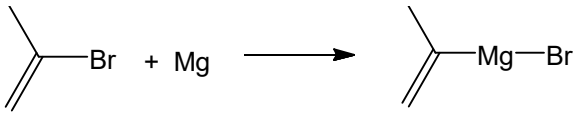
On remarque que l'attaque sur C2 est rendue difficile à cause du groupe $-CH_3$ qui gêne l'arrivée du nucléophile.

L'attaque du nucléophile sur l'époxyde est donc sous contrôle stérique.

Q14.
Il faut utiliser du **magnésium** solide et le **2-bromopropène**.

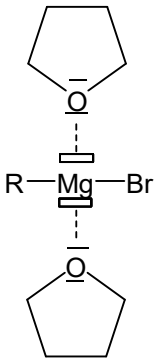


Équation bilan :



2

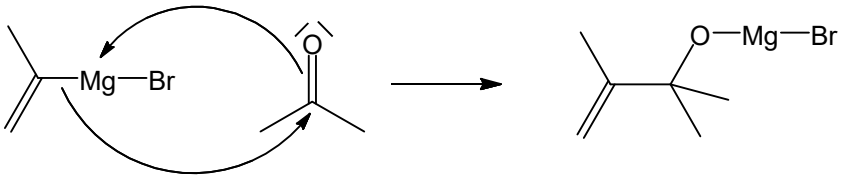
Q15.
Pour une synthèse magnésienne, il faut utiliser un solvant apolaire, polaire et base de Lewis.
aprotique : pour ne pas détruire l'organomagnésien par réaction acido-basique
polaire : pour solubiliser les espèces organiques qui sont polaires
base de Lewis : pour bien solvater l'organomagnésien qui est un acide de Lewis.



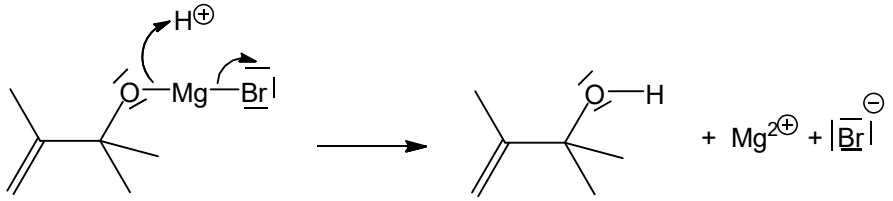
Il faut exclure toute présence d'eau (et d'espèces protiques) sinon **on détruit l'organomagnésien par réaction acido-basique :**
R-Mg-Br + H_2O → R-H + Mg(OH)Br

Q16.

Mécanisme 1 → 3 :



Mécanisme 3 → 4 :



Q17.

On peut utiliser un acide faible comme l'ion ammonium NH_4^+ à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4^+ ; Cl^-).

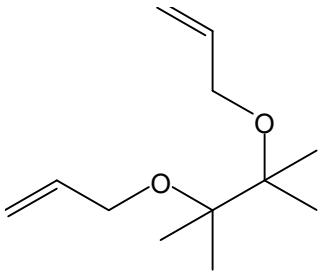
Q18.

H_2SO_4 est l'acide sulfurique.

Q19.

5 est le 2,3-diméthylbutane-2,3-diol.

Q20.



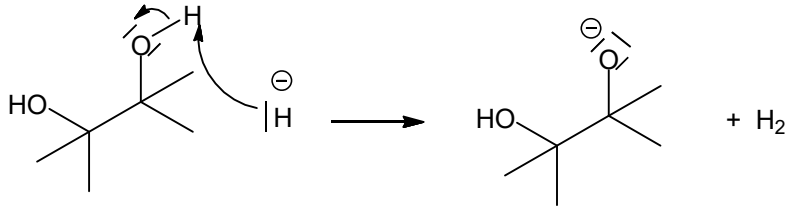
6

6 correspond bien à la formule brute $C_{12}H_{22}O_2$.

Q21.

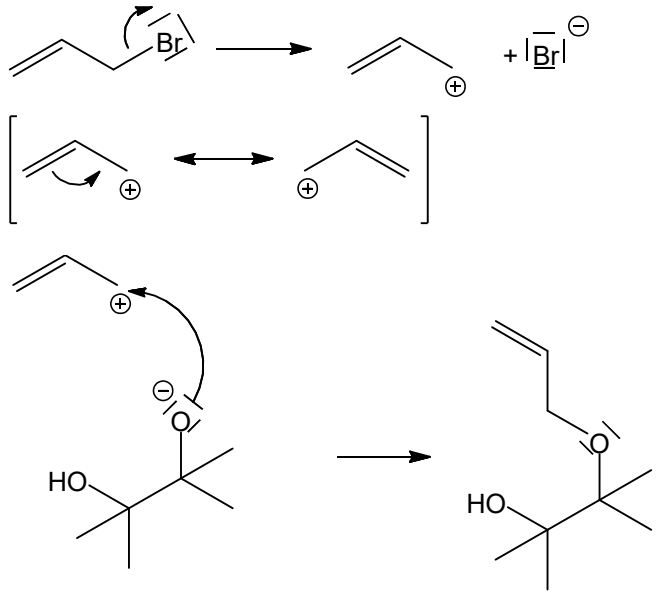
C'est une réaction de **Williamson**.

1re étape : formation de l'alcoolate



2e étape : substitution nucléophile

La substitution nucléophile est de type SN_1 car le carbocation formé est stabilisé par délocalisation de la charge + :



Il se produit la même chose sur l'autre fonction alcool.

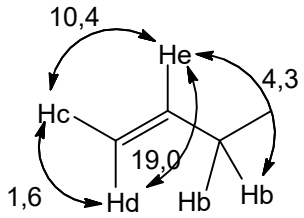
Q22.

La molécule présente un plan de symétrie.

Ha : les 12 H des 4 $-CH_3$ qui sont équivalents, sans voisin donc singulet.

Hb : les 4 H des 2 CH_2, déblindé par la présence de O, couplent avec 1 He d'où le doublet

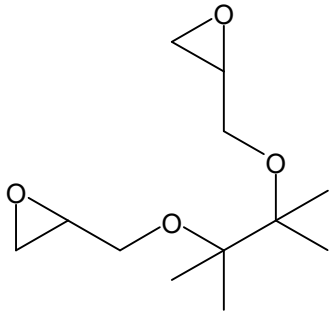
Il reste les H éthyléniques. À l'aide des constantes de couplages :



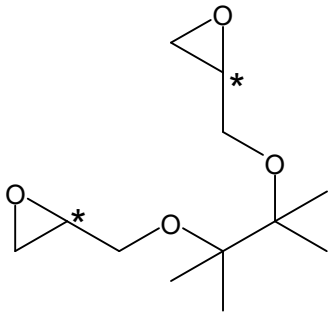
d'où les doublets de doublets pour Hc et Hd
et le multiplet complexe pour He

Q23.

On époxyde les deux fonctions alcènes avec les 2 équivalents de mCPBA :

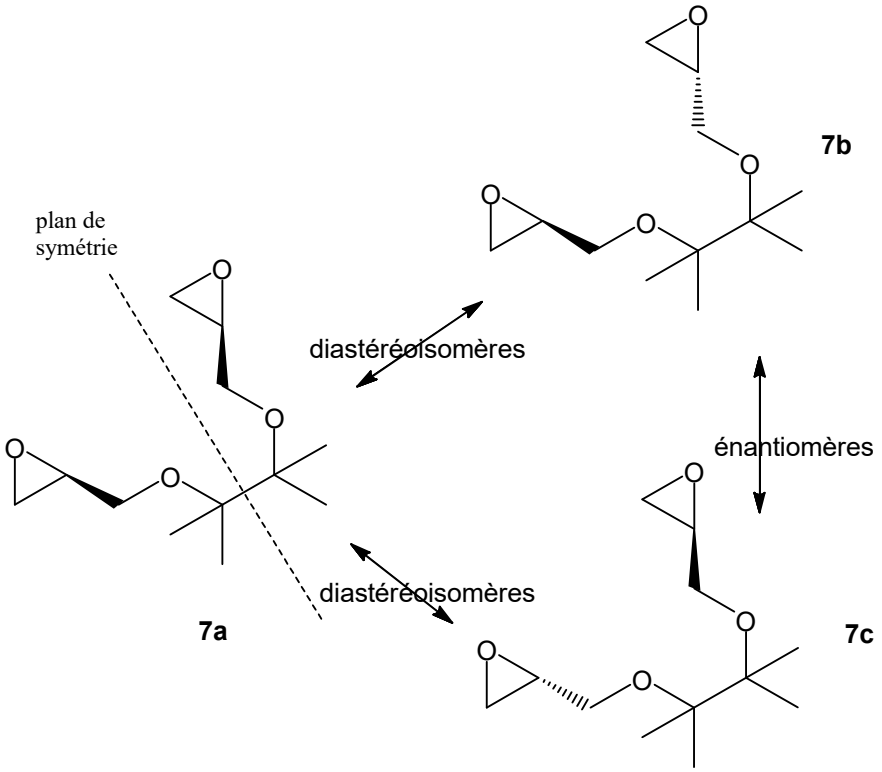


Q24.
Il y a deux carbones asymétriques (*) :



7

À cause du plan de symétrie dans la molécule, il n'y a que $2^2 - 1$ = **3 stéréoisomères**

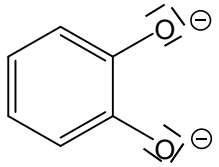


Le réactif mCPBA étant achiral, on obtient forcément **le mélange des deux énantiomères sous forme d'un racémique (7b et 7c sont en même proportion)**.
7a étant un diastéréoisomère de **7b** et **7c**, **il n'y a aucune raison qu'il se forme en même proportion**.

Mais **7a** est un composé méso donc achiral.

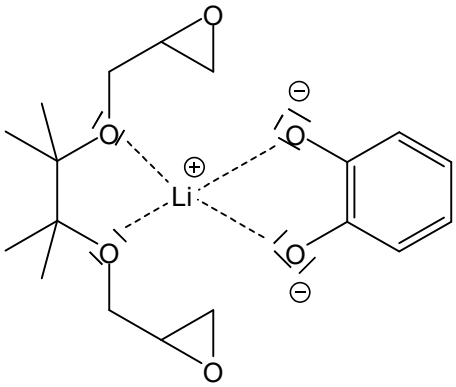
Le mélange final constitué d'un racémique 7b/7c et d'une espèce achirale 7a n'a donc pas d'activité optique.

Q25.
À l'aide des pK_a donnés (9,5 et 12,8), le catéchol est sous forme de sa **dibase** en présence de OH^- (pK_a = 14).



Q26.
Le cation lithium Li^+ peut réaliser simultanément :

- des **interactions électrostatiques (cation/anion)** avec les O chargés – du catéchol
- des **interactions électrostatiques (ion/dipôle)** avec les atomes centraux d'O de **7**

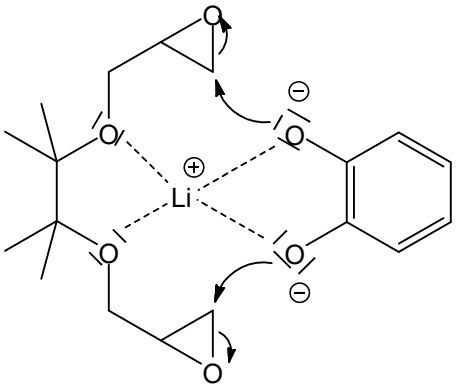


Q27.
Les ions Li^+, Na^+ et K^+ appartiennent à la famille des alcalins, ce qui correspond à la 1re colonne d'où la formation de monocations.

Quand on descend dans une colonne, le rayon de l'atome augmente car les électrons de valence sont sur une **couche n de plus en plus éloignée du noyau**.
Il en est de même que les cations correspondants d'où **$R(Li^+) < R(Na^+) < R(K^+)$**.

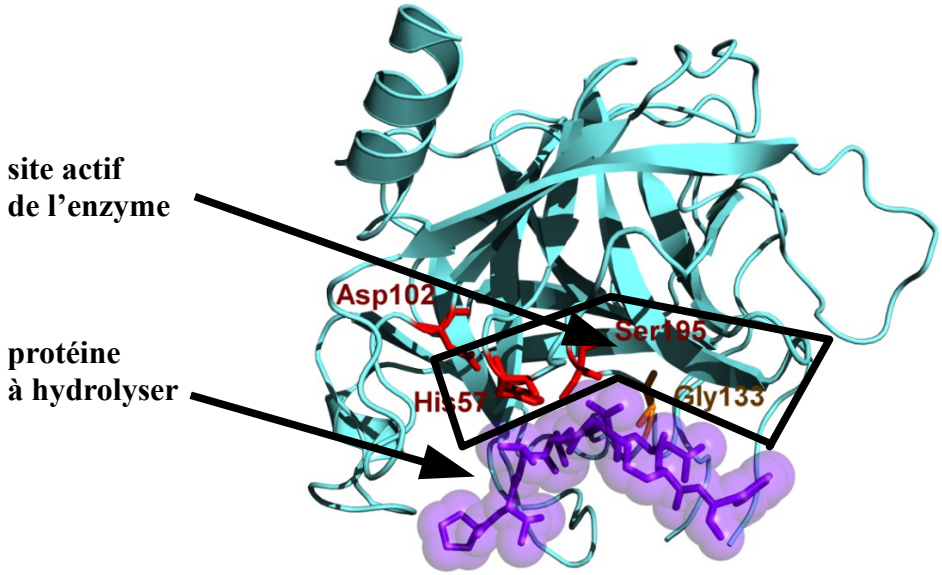
Q28.
On constate que **seul l'ion lithium peut entrer dans la cavité de l'éther-couronne 9**. Les différents cations étant placés à égale distance des quatre atomes O (vu du dessus), on constate sur la vue de profil que les ions Na^+, et surtout K^+, sont trop gros et sont situés en-dehors de la cavité.
En revanche, l'ion Li^+ a la bonne taille pour être au centre du rectangle formé par les quatre atomes O. et peut ainsi bien pré-organiser les deux molécules.
Or cette disposition, que l'on a dessinée à la question **Q26.**, est cruciale pour la réaction de cyclisation entre **7** et **8**, qui consiste en une ouverture simultanée des deux époxydes par la base conjuguée du catéchol (réaction vue en **Q8.**, mécanisme 1)

Avec Na^+ et K^+ la distance entre les groupes phénolates et les fonctions époxydes est trop grande : le cycle ne se forme pas.



Correction Problème n°3 : Étude du mode d'action d'une enzyme digestive

Q1.



poche hydrophobe : c'est une zone de l'enzyme qui doit être aprotique et apolaire (absence de fonction O-H sur les acides aminés dans cette zone) et qui permet de réaliser des interactions de Van der Waals avec la protéine à hydrolyser afin de bien la fixer sur le site actif.

Q2.
Conservation de la matière sur l'enzyme :
$\mathbf{[E]_0 = [E] + [ES] + [ES']}$

Conservation de la matière sur le substrat :
$\mathbf{[S]_0 = [S] + [ES] + [ES'] + [P]}$
comme on étudie la vitesse initiale : [S] >> [P]
comme il y a un excès de substrat : [S] >> [ES] et [S] >> [ES']
on obtient : $\mathbf{[S] = [S]_0}$

Q3.
$v_0 = + d[P]/dt$
$v_0 = v_c = k_c.[ES']$

Comme le complexe ES' est très réactif et ne s'accumule pas, on peut lui appliquer l'AEQS :
$d[ES']/dt = 0 = v_b - v_c$
$v_c = v_b$
$k_c.[ES'] = k_b.[ES]$
$[ES'] = k_b/k_c \,.\, [ES]$

ES intervient dans un équilibre rapide d'où $K = [ES]/([S].[E])$
$[E] = [ES]/(K.[S])$

On a donc $v_0 = v_c = v_b = k_b.[ES]$

On cherche à exprimer [ES].

À l'aide de l'équation de conservation de la matière sur l'enzyme :
$[E]_0 = [E] + [ES] + [ES']$
$[E]_0 = [ES]/(K.[S]) + [ES] + k_b/k_c \,.\, [ES]$

On a aussi $[S] = [S]_0$.

$$[E]_0 = [ES].\left(\frac{1}{K.[S]_0} + 1 + \frac{k_b}{k_c}\right)$$
$$[ES] = \frac{[E]_0}{\frac{1}{K.[S]_0} + 1 + \frac{k_b}{k_c}}$$

$v_0 = k_b.[ES]$
$$v_0 = \frac{k_b.[E]_0}{\frac{1}{K.[S]_0} + 1 + \frac{k_b}{k_c}}$$

En multipliant numérateur et dénominateur par $[S]_0$:
$$v_0 = \frac{k_b.[E]_0.[S]_0}{\frac{1}{K} + [S]_0.\frac{k_c + k_b}{k_c}}$$
En divisant numérateur et dénominateur par $(k_c + k_b)/k_b$:
$$v_0 = \frac{\frac{k_b.k_c}{k_b + k_c}.[E]_0.[S]_0}{\frac{k_c}{K.(k_b + k_c)} + [S]_0}$$

On obtient la forme demandée :
$$\mathbf{v_0 = \frac{k_{cat}.[E]_0.[S]_0}{[S]_0 + K_M}}$$
avec $\mathbf{k_{cat} = \frac{k_b.k_c}{k_b + k_c}}$ **et** $\mathbf{K_M = \frac{k_c}{K.(k_b + k_c)}}$

Q4.
En excès le substrat : $[S]_0 >> K_M$, on obtient $v_{max} = k_{cat}.[E].[S]_0/[S_0]$ soit :
$\mathbf{v_{max} = k_{cat}.[E]_0}$

Cette situation traduit la **saturation de l'enzyme en substrat** (il n'y a plus d'enzyme libre).
La vitesse est alors limitée par la concentration initiale en enzyme.

Q5.
K_M est la constante de Michaelis.

$v_0 = v_{max}/2$:

$$v_0 = \frac{k_{cat}.[E]_0.[S]_0}{[S]_0 + K_M} = \frac{k_{cat}.[E]_0}{2}$$

cela donne $([S]_0 + K_M)/[S]_0 = 2$
$[S]_0 + K_M = 2.[S]_0$
soit $\mathbf{[S]_0 = K_M}$

$$K_M = \frac{k_c}{K.(k_b + k_c)} = \frac{1}{K.\left(\frac{k_b}{k_c} + 1\right)}$$

or $K = [ES]/([S].[E])$ et $k_c.[ES'] = k_b.[ES]$ soit $k_b/k_c = [ES']/[ES]$

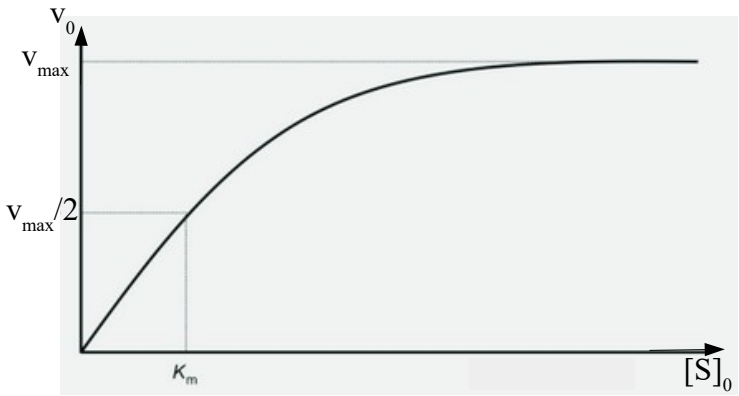
$$K_M = \frac{1}{\frac{[ES]}{[S].[E]}.\left(\frac{[ES']}{[ES]} + 1\right)}$$

$$\mathbf{K_M = \frac{[S].[E]}{[ES'] + [ES]}}$$

Plus l'enzyme a tendance à s'associer au substrat plutôt qu'à rester libre, plus le dénominateur [ES'] + [ES] est grand devant terme du numérateur [E].

Plus K_M est petit, plus l'enzyme a une affinité élevée avec le substrat et plus v_{max} sera atteint pour des concentrations faibles en substrat.

Q6.



Q7.

$$k_{cat} = \frac{k_b.k_c}{k_b + k_c}$$

si $k_b >> k_c$ alors :
$k_{cat} = k_b.k_c/k_b = k_c$

d'où $\mathbf{v_{max} = k_c.[E]_0}$
Cela traduit que l'**étape 3**, c'est à dire l'hydrolyse de la fonction ester, impose sa vitesse et **est donc l'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme**.

Correction Problème n°4 : Étude cinétique de l'oxydation de l'ion azoture

Q1.
CS_2 **n'intervient pas dans le bilan** et **accélère la vitesse de la réaction**, c'est donc un **catalyseur**.

Q2.
$v = k.[N_3^-]^p.[I_3^-]^q.[CS_2]^r$
On étudie la vitesse initiale, on a donc $v_0 = k.[N_3^-]_0^p.[I_3^-]_0^q.[CS_2]_0^r$
Pour chaque expérience la concentration initiale en N_3^- et I_3^- est la même.
$v_0 = k'.[CS_2]_0^r$

Expérimentalement, on constate que **v_0 est proportionnelle à $[CS_2]_0$ soit $v_0 = k'.[CS_2]_0$.**
L'ordre partiel vis à vis de CS_2 vaut donc r = 1.

Q3.
On se place dans des proportions stœchiométriques car $[I_3^-]_0/1 = [N_3^-]_0/2$.
On a donc $[I_3^-]/1 = [N_3^-]/2$ à chaque instant.
$[N_3^-] = 2.[I_3^-]$

$v = k.[N_3^-]^p.[I_3^-]^q.[CS_2]^r$
$v = 2^p.k.[I_3^-]^{p+q}.[CS_2]^r$
CS_2 étant un catalyseur, il est sans cesse régénéré et on considère $[CS_2] = [CS_2]_0$.
Il vient : $v = 2^p.k.[CS_2]_0^r.[I_3^-]^{p+q}$

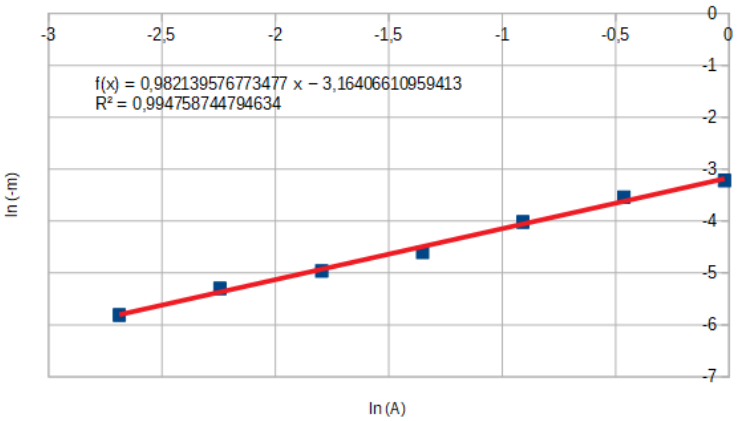
On a donc $v = k_{app}.[I_3^-]^{p+q}$ avec $k_{app} = 2^p.k.[CS_2]_0^r$

Q4.
La loi de Beer-Lambert donne : $A = \varepsilon.L.[I_3^-]$ soit $[I_3^-] = A/(\varepsilon.L)$
$v = -d[I_3^-]/dt = k_{app}.[I_3^-]^{p+q}$
$-1/(\varepsilon.L) \times dA/dt = k_{app}.(A/(\varepsilon.L))^{p+q}$
$-dA/dt = k_{app}.(\varepsilon.L)/(\varepsilon.L)^{p+q}.A^{p+q}$
soit l'expression demandée : **$-m = k_{app}.(\varepsilon.L)^{1-p-q}.A^{p+q}$**.

Q5.
$-m = k_{app}.(\varepsilon.L)^{1-p-q}.A^{p+q}$
$\ln(-m) = \ln(k_{app}.(\varepsilon.L)^{1-p-q}) + (p+q).\ln A$

On trace ln(– m) en fonction de ln A.
La pente de la droite de régression linéaire vaut p+q.

Q6.



Les points sont globalement sur la droite de régression donc la modélisation est validée.

La pente vaut 0,98 ce qui permet de conclure que **l'ordre global p+q vaut 1**.

Q7.
On suppose p+q = 1 :
$v = -d[I_3^-]/dt = k_{app}.[I_3^-]^1$
$d[I_3^-]/[I_3^-] = -k_{app}.dt$
On intègre entre l'état initial et un état quelconque :
$\ln([I_3^-]/[I_3^-]_0) = -k_{app}.(t-0)$

$A = \varepsilon.L.[I_3^-]$
donc $[I_3^-]/[I_3^-]_0 = A/A_0$

On obtient $\mathbf{\ln A = \ln A_0 - k_{app}.t}$

On remarque que sur le tracé de ln A en fonction de t, les points sont bien alignés sur la droite de régression ce qui valide l'hypothèse p+q = 1.

La pente de la droite vaut $-k_{app}$.
$\mathbf{k_{app} = 4{,}4.10^{-2}\ min^{-1}}$

Q8.
On a désormais $[N_3^-]_0/2 >> [I_3^-]_0/1$, on se place donc en dégénérescence de l'ordre vis à vis de N_3^-.
N_3^- est en excès et on peut considérer $[N_3^-] = [N_3^-]_0$.

$v = k.[N_3^-]^p.[I_3^-]^q.[CS_2]$
avec $[N_3^-] = [N_3^-]_0$ et $[CS_2] = [CS_2]_0$
on obtient $v = k_{app}.[I_3^-]^q$

On suppose q = 0 :
$v = -d[I_3^-]/dt = k_{app}.[I_3^-]^0$
$d[I_3^-] = -k_{app}.dt$
On intègre entre l'état initial et un état quelconque :
$[I_3^-] - [I_3^-]_0 = -k_{app}.(t-0)$

$[I_3^-] = A/(\varepsilon.L)$

On obtient $\mathbf{A = A_0 - k_{app}.\ \varepsilon.L.t}$

Expérimentalement, on s'aperçoit que l'absorbance décroît linéairement avec le temps ce qui valide l'hypothèse q = 0.

On a donc q = 0.
p + q = 1 donc p = 1.

On a montré : p = 1 et q = 0.

Q9.
On a établi : $k_{app} = 2^p.k.[CS_2]_0^r$
or p = 1 et r = 1 d'où : $k = k_{app}/(2.[CS_2]_0)$
$\mathbf{k = 4{,}4\ L.mol^{-1}.min^{-1}}$

Q10.
Comme $S_2CN_3^-$ et $(S_2CN_3)_2$ sont des intermédiaires très réactifs à courte durée de vie, **ils ne s'accumulent pas dans le milieu** et il est possible de se placer dans le cadre de l'**approximation de l'état quasi-stationnaire** :
$\mathbf{d[S_2CN_3^-]/dt = 0}$ **et** $\mathbf{d[(S_2CN_3)_2]/dt = 0}$

Q11.
Si on définit v comme $\mathbf{v = -\ d[I_3^-]/dt}$ alors $v = v_2 + v_3 - v_3 = v_2$, on a $\mathbf{v = v_2}$.

$d[S_2CN_3^-]/dt = 0$ donne $0 = v_1 - 2.v_2 - 2.v_3 + 2.v_4$
$d[(S_2CN_3)_2]/dt = 0$ donne $0 = v_2 - v_4$

on a donc $v_2 = v_4$ et $v_1 = 2.v_3$

$v = v_2 = k_2.[S_2CN_3^-]^2.[I_3^-] = v_4 = k_4.[(S_2CN_3)_2].[N_3^-]^2$

$v_1 = 2.v_3$ donne $k_1.[N_3^-].[CS_2] = 2.k_3.[S_2CN_3^-]^2.[I_3^-]$
$[S_2CN_3^-]^2.[I_3^-] = k_1/(2.k_3)\ .[N_3^-].[CS_2]$
On réinjectant dans l'expression de v_2, on obtient :
$\mathbf{v = (k_1.k_2)/(2.k_3)\ .[N_3^-].[CS_2]}$

Q12.
$v = (k_1.k_2)/(2.k_3)\ .[N_3^-].[CS_2]$
$v = k.[N_3^-].[CS_2]$

soit $\mathbf{k = (k_1.k_2)/(2.k_3)}$

Q13.
Le mécanisme donne un ordre partiel de 1 pour N_3^- et CS_2 et 0 pour I_3^-.

Il est donc possible que le mécanisme proposé soit le bon (réponse b) mais ce n'est pas une certitude car un autre mécanisme pourrait tout aussi bien donner une loi de vitesse compatible.