

## **Chapitre 5 : Les atomes à plusieurs électrons.**

[Hamiltonien et équation de Schrödinger. Approximation orbitélaire. Principe de Pauli.  
Modèle de Slater. Structure électronique des atomes]

L'existence de l'interaction coulombienne entre les électrons rend considérablement plus difficile la résolution de l'équation de Schrödinger des systèmes à plusieurs électrons.

## 5.1 L'équation de Schrödinger d'un atome à plusieurs électrons

### 5.1.1 Hamiltonien

L'opérateur hamiltonien d'un système atomique ou moléculaire à  $n$  électrons s'écrit dans l'hypothèse où la masse du noyau est supposée infiniment grande devant celle de l'électron, et en négligeant les effets liés au spin :

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_{\text{elec}}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\hat{V}_{ze}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \quad (5.1)$$

- $\hat{T}_{\text{elec}}$  représente l'énergie cinétique des électrons,
- $\hat{V}_{ze}$  représente l'énergie potentielle électrostatique noyau-électron
- $\hat{V}_{ee}$  représente l'énergie potentielle électrostatique électron-électron.

$\nabla_i$  : désignant le laplacien par rapport aux coordonnées de l'électron  $i$

$Z$  : Numéro atomique du noyau

$r_{ij}$  : désignant la distance inter électronique entre les électrons  $i$  et  $j$

$r_i$  : désigne la distance de l'électron  $i$  au noyau.

En utilisant les unités atomiques :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.2)$$

L'existence de l'interaction entre les électrons ( $\hat{V}_{ee} = \frac{1}{r_{ij}}$ ) rend la résolution de l'équation de Schrödinger considérablement plus difficile. Le terme d'interaction, inter-électronique

impose en effet le non-séparabilité des variables. Dès 2 électrons, les solutions ne peuvent être qu'approximées.

## 5.1.2 L'atome d'hélium et l'approximation orbitale

### 5.1.2.1 L'hypothèse des électrons indépendants

L'équation de Schrödinger peut être explicitée dans le cas de l'hélium ( $Z=2$ ). En négligeant le spin électronique, la fonction d'onde  $\psi(1,2)$  est une fonction des variables d'espace définissant la position de deux points représentant les électrons **1** et **2**. On peut donc écrire, en utilisant les unités atomiques :

$$H\psi(1,2) = E\psi(1,2) \quad (5.3)$$

$$-\frac{1}{2}\Delta_1\psi(1,2) - \frac{2}{r_1}\psi(1,2) - \frac{1}{2}\Delta_2\psi(1,2) - \frac{2}{r_2}\psi(1,2) + \frac{1}{r_{12}}\psi(1,2) = E\psi(1,2) \quad (5.4)$$

Nous pouvons négliger le dernier terme du membre de gauche de l'équation celle-ci s'écrit alors :

$$-\frac{1}{2}\Delta_1\psi(1,2) - \frac{2}{r_1}\psi(1,2) - \frac{1}{2}\Delta_2\psi(1,2) - \frac{2}{r_2}\psi(1,2) = E\psi(1,2) \quad (5.5)$$

Il apparaît une séparation des variables **1** et **2** et nous constatons que les solutions de l'équation (5.5) peuvent se mettre sous la forme :

$$\psi(1,2) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \quad (5.6)$$

Où  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  vérifient séparément l'équation ( $i=1$  ou  $2$ ) :

$$-\frac{1}{2}\Delta_i\varphi_i - \frac{2}{r_i}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (5.7)$$

Qui est l'équation de Schrödinger de  $He^+$ , l'énergie  $E$  valant alors :

$$E = E_1 + E_2 \quad (5.8)$$

Physiquement, l'hypothèse faite revient à supposer les électrons sans interaction entre eux. Le caractère inacceptable de cette hypothèse est facile à vérifier en comparant les résultats obtenus avec ceux de l'expérience.

L'état de plus basse énergie correspondrait au cas où  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont deux fonctions de type  $1s$ . Dans ce cas,

$$E_1 = E_2 = -2 \text{ u. a.} \quad (E_{1s} = -\frac{Z^2}{2n^2}) \quad (5.9)$$

L'énergie électronique totale de l'atome serait donc :

$$E = 2 \left( -\frac{4}{2} \right) = -4 \text{ u. a.} \text{ Soit } -108 \text{ eV}$$

Au lieu de  $-2,905 \text{ u. a.} (-79,98 \text{ e.V.})$ . On obtient pour le premier potentiel d'ionisation

$$P_I = E(\text{He}^+) - E(\text{He}) = 2 \text{ u. a.} \text{ au lieu de } 0,904 \text{ u. a.} (24,6 \text{ e.V.})$$

Il est cependant possible de considérer la fonction  $\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  définie par la relation (5.6)

$$\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi_1(\mathbf{1}) \cdot \varphi_2(\mathbf{2})$$

D'un autre point de vue : solution exacte de l'équation (5.5), on peut l'utiliser pour calculer une valeur approchée de l'énergie en utilisant l'opérateur hamiltonien complet de l'atome d'hélium, tel qu'il intervient dans l'équation (5.4).

On calcule alors :

$$\langle E \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = E_1 + E_2 + \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle \quad (5.10)$$

Avec :

$$\left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle = \int_1 \int_2 \varphi_1^*(\mathbf{1}) \varphi_2^*(\mathbf{2}) d\tau_1 d\tau_2 \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\mathbf{1}) \varphi_2(\mathbf{2}) d\tau_1 d\tau_2 = \langle V \rangle \quad (5.11)$$

$$d\tau_1 = r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1$$

Où l'intégration porte sur les 6 variables d'espace.

Les intégrales de ce type sont d'un usage courant en chimie quantique. Leur calcul, quoique long, ne présente aucune difficulté particulière lorsque les fonctions  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont exprimées en harmoniques sphériques comme c'est le cas ici.

Nous nous intéressons au cas où  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont du type **1s** correspondant à  $Z \neq 1$ , c'est-à-dire, en unités atomiques :

$$\varphi_1 = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_i}$$

On obtient alors :

$$\langle V \rangle = \frac{5}{8}$$

L'énergie totale de l'atome de vient donc, avec **Z=2** :

$$\langle E \rangle = -4 + \frac{5}{4} = -\frac{11}{4} \text{ u. a.} = -2,75 \text{ u. a.} (-74,8 \text{ e.V})$$

Et, l'énergie de l'ion  $\text{He}^+$  restant égale à **-2 u.a.** le premier potentiel d'ionisation prend la valeur :

$$P_1 = (-2+2,75) \text{ u.a.} = 2 \text{ u. a.} = (20,4 \text{ e.V})$$

C'est deux valeurs sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales.

### 5.1.2.2 Théorème des variations

Si  $\psi$  est une fonction quelconque normée et si  $E_0$  est la plus petite valeur propre d'un opérateur  $\hat{H}$ , alors  $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$ , l'égalité correspondant au cas où  $\psi$  est une fonction propre de  $\hat{H}$ .

## 5.2 L'atome à plusieurs électrons dans l'approximation orbitale

Dans le cas de l'**hélium**, nous avons choisi d'écrire la fonction d'onde approchée comme produit de deux orbitales de type **1s** et ce choix s'est révélé raisonnable puisque en fin de compte il permet de représenter de façon satisfaisante les propriétés de cet atome.

Nous pourrions recommencer le traitement en utilisant deux orbitales différentes : une **1s** et une **2s** par exemple. Le traitement serait un peu plus compliqué.

### 5.2.1 Le principe de Pauli

Les orbitales  $\psi$  sont des fonctions d'espace. Pour décrire complètement un électron, nous avons vu qu'il était nécessaire de tenir compte de son **spin**, et qu'en négligeant le couplage **spin-orbite**, le mouvement orbital et le mouvement de spin étaient indépendants, de sorte que si le mouvement de spin est décrit par une fonction d'onde  $\phi$ , la fonction d'onde complète est le produit  $\psi \phi$ . On lui donne souvent le nom de **spinorbitale**.

Dans les atomes, une spinorbitale est, comme pour l'atome d'hydrogène, entièrement définie par un ensemble de 4 nombres quantiques  $n, l, m, m_s$ , le nombre quantique de spin  $m_s$  ne prenant que deux valeurs :  $m_s(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ .

Dans un système à plusieurs électrons, deux électrons ne peuvent être décrits par une même spinorbitale.

Une orbitale est définie par  $n, l$  et  $m$ ; une orbitale peut donc être occupée par 2 électrons, à savoir un électron  $\alpha$  et un  $\beta$ . Et donc bien sûr, deux électrons de même spin ne peuvent pas être dans la même orbitale.

Une sous-couche **s** ( $l = 0$ ) ne contient qu'une orbitale ( $m = 0$ ) et ne peut donc contenir que deux électrons. Une sous-couche **p** ( $l = 1$ ) contient 3 orbitales ( $m = -1/0/1$ ) et peut donc contenir 6 électrons. Une sous-couche **d** ( $l = 2$ ) peut en contenir 10 et une sous-couche **f** ( $l = 3$ ) 14.

### 5.2.2 Configuration électronique des atomes

On cherche à trouver la configuration électronique fondamentale de l'atome, la répartition des électrons d'un atome dans les sous-couches. On commence par chercher la répartition dans les sous-couches car les orbitales d'une sous-couche sont dégénérées ( $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  par exemple). Certaines règles empiriques nous permettront ensuite de placer les électrons dans les orbitales.

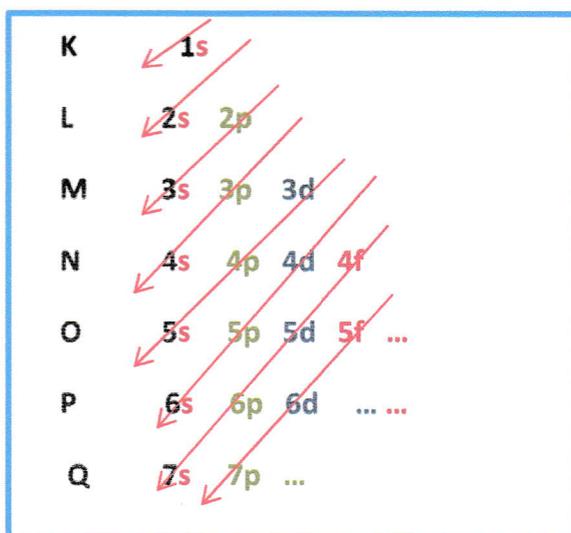
### 5.3.3 Règle de Klechkowski

Cette règle empirique nous donne l'ordre de remplissage des sous-couches pour l'état fondamental : les sous-couches se remplissent par valeurs de  $(n + l)$  croissantes ; à  $(n + l)$  constant, on remplit en premier la sous-couche de plus petit  $n$ . On trouve donc

L'ordre :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots$$

On se sert en général d'un tableau comme celui représenté **Figure 5.1** pour se rappeler cet ordre. On remplit les sous-couches en suivant les diagonales allant de en haut à droite vers en bas à gauche.



**Figure 5.1** Le remplissage des orbitales des atomes polyélectroniques (La règle de Klechkowski).

### ➤ La règle de $(n + l)$

Parmi les sous-couches encore vides, la première à se remplir est celle pour laquelle la somme des deux nombres quantiques  $n$  et  $l$  est la plus petite. Si, pour deux sous-couches encore vides, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de  $n$  se remplit la première.

**Exemple. 1** Après le remplissage de la couche  $l$ , les sous-couches des couches M et N se remplissent dans l'ordre suivant : **3s** ( $3+0=3$ ), puis **3p** ( $3+1=4$ ), puis **4s** ( $4+0=4$ ), puis **3d** ( $3+2=5$ ), etc.

➤ **Exceptions à la règle de Klechkowski.** Il existe cependant un certain nombre d'exceptions. il s'agit d'éléments dont le niveau  $d$  incomplètement rempli.

#### Exemples. 2

- le platine :  ${}_{78}\text{Pt} : [\text{Xe}] : 4f^{14}, 5d^9, 6s^1$
- le chrome :  ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$  et non pas :  $3d^4, 4s^2$
- le cuivre :  ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^1$  et non pas :  $3d^9, 4s^2$

## 5.3 Modèle de Slater

Pour simplifier les calculs, **Slater** (physicien américain, 1900-1976) a proposé un modèle dans lequel la partie radiale des OA ne dépend plus de  $l$  et s'écrit :

$$R_n(r) = N r^{n-1} e^{-\frac{Z^*}{n} r}$$

De sorte que les orbitales s'écrivent :  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

$Z^*$  est la charge effective. Ce modèle prend en compte l'effet des autres électrons en considérant que ces électrons forment un nuage autour du noyau et diminuent donc un peu la charge ressentie par l'électron considéré (électrons bleu sur **la Figure 5.2**) : on appelle cet effet **l'écrantage**. C'est particulièrement vrai pour les électrons de valence qui sont séparés du noyau par les électrons de cœur ou de manière générale pour les électrons  $n$  qui sont plus éloignés du noyau que les électrons  $n - 1$ .

Slater propose de considérer que chaque électron se trouve sous l'attraction d'un noyau de charge effective (efficace) :

$$Z^* = Z - \sigma$$

$\sigma$  étant la **constante d'écran** et représente l'**écranage** du noyau dû aux autres électrons.

$\sigma$  s'écrit :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

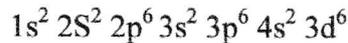
Où chaque  $\sigma_i$  représente l'écranage dû à l'électron  $i$ .

Les  $\sigma_i$  peuvent se calculer à l'aide de règles empiriques qui sont résumées dans le **tableau 5.2**

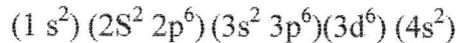
### Example

${}_{26}\text{Fe}$  :

1. procéder au remplissage des différentes sous-couches de l'élément en appliquant la règle de Klechkowski.



2. Ecrire cette configuration sans tenir compte la règle de Klechkowski, mais sans modifier la répartition électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
3. Individualise, par des parenthèses, les groupes d'électrons, selon :



4. L'écran d'un électron du groupe  $j$  sur un électron du groupe  $i$ ,  $\sigma_{j \rightarrow i}$ , est calculé comme suit :

- Si le groupe  $j$  est supérieur au groupe  $i$  :  $\sigma_{j \rightarrow i} = 0$ ;
- S'il s'agit d'électrons du même groupe :  $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,35 - (0,30 \text{ pour le groupe } 1s)$  ;
- Si le groupe  $j$  de nombre quantique  $n'$  est inférieur au groupe  $i$  et si :
  - Le groupe  $i$  est un groupe  $(ns, np)$  :  $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,85$  si  $n' = n - 1$  ;  
 $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$  si  $n' < n - 1$
  - Le groupe  $i$  est groupe  $(nd)$  ou  $(nf)$  :  $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$ , dans tous les cas.

Exemple pour  ${}_{26}\text{Fe}$

- Les énergies monoélectronique s'expriment selon :

$$E_i = -\frac{1}{2} \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^2}$$

- L'énergie totale est égale à la somme des énergies :

$$E = \sum_i E_i$$

- $\sigma_{j \rightarrow 1s} = (1 \times 0,30) = 0,30$

$$E_{1s} = -\frac{1}{2} \frac{(26-0,30)^2}{1^2} = -330,245 \text{ ua}$$

- $\sigma_{j \rightarrow 2s,2p} = (7 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 4,15$

$$E_{2s2p} = -\frac{1}{2} \frac{(26-4,15)^2}{2^2} = -59,678 \text{ ua}$$

- $\sigma_{j \rightarrow 3s,3p} = (7 \times 0,35) + (8 \times 0,85) + (2 \times 1) = 11,25$

$$E_{3s3p} = -\frac{1}{2} \frac{(26-11,25)^2}{3^2}$$

- $\sigma_{j \rightarrow 3d} = (5 \times 0,35) + (18 \times 1) = 19,75$

$$E_{3d} = -\frac{1}{2} \frac{(26-19,75)^2}{3^2} = -2,17 \text{ ua}$$

- $\sigma_{j \rightarrow 4s} = (1 \times 0,35) + (14 \times 0,85) + (10 \times 1) = 22,25;$

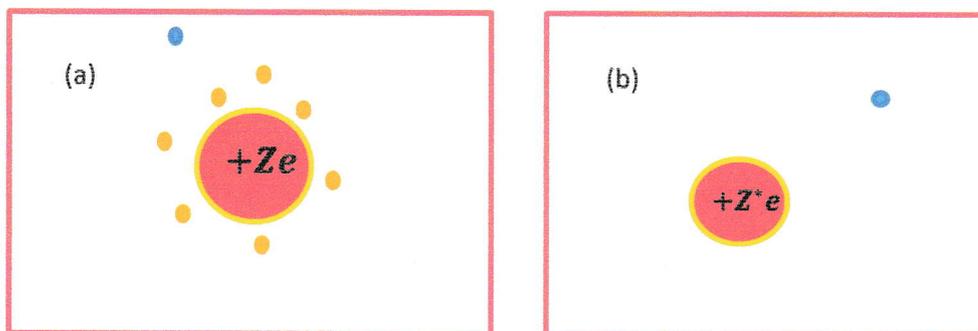
$$E_{4s} = -\frac{1}{2} \frac{(26 - 19,75)^2}{(3,7)^2} = -0,514 \text{ ua}$$

**Tableau.5.1** calcul de la constante d'écran pour un électron particulier de la couche  $n$ .

Groupe d'origine de l'électron considéré	Electrons des couches $n-2, n-3, \dots$ $n' < n - 1$	Electrons de la couche $n' = n - 1$	Autre électrons Du même groupe $n' = n$	Electrons des couches $n+1, n+2$ $n' > n$
<b>1s</b>			0,35	0
<b>ns, np</b>	1	0,85	0,35	0
<b>nd, nf</b>	1	1	0,35	0

$n^*$  est ce qu'on appelle le **nombre quantique apparent ou effectif**. Il n'est pas toujours utilisé, mais permet de se rapprocher des résultats expérimentaux (une deuxième grandeur empirique qu'on peut ajuster). Pour les grandes valeurs de  $n$ , les orbitales ont tendance à se contracter à cause des effets relativistes des électrons (ce qu'on appelle la contraction des lanthanides en est un exemple). À partir de  $n = 4$ , on diminue donc la valeur prise pour le nombre quantique principal, et on utilise  $n^*$ .  $n^*$  se trouve selon  $n$  avec la correspondance :

$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2



**Figure 5.2** (a) Atome polyélectronique (b) modélisation de Slater.

### Exemples.

Pour un électron externe **s** ou **p** du **carbone** ( $Z=6$ ), de configuration  $(1s^2), (2s, 2p)$ , l'effet d'écran est exercé par trois électrons du même groupe (**s**, **p**) et deux électrons de la couche précédente. Donc :

$$Z^* = 6 - [(3 \times 0,35) + (2 \times 0,85)] = 3,25$$

Pour l'un des électrons 4s du **zinc** ( $Z=30$ ), de configuration  $(1s^2), (2s^2, 2p^6), (3s^2, 3p^6), (3d^{10}), (4s^2)$ .

$$Z^* = 30 - [(1 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + (10 \times 1,00)] = 4,35$$

Mais pour l'un des électrons 3d du zinc, les électrons 4s n'intervenant plus, l'effet d'écran est moins important :

$$Z^* = 30 - [(9 \times 0,35) + (18 \times 1,00)] = 8,85$$

**Question** calculez, en utilisant les règles précédentes, la charge nucléaire effective des éléments de la deuxième période (de Li à Ne) et celle du sodium, pour l'un de leurs électrons de plus haute énergie.

### 5.3.1 Energie d'ionisation

L'énergie d'ionisation est l'énergie requise pour arracher un électron à un atome à l'état gazeux, dans son état fondamental.



Elle est toujours positive parce qu'il faut fournir de l'énergie pour ôter un électron de son atome, c'est -à-dire pour vaincre les forces d'attraction entre noyau et l'électron.

L'ionisation peut être provoquée par l'action du rayonnement (effet photoélectrique).

Notez qu'enlever un deuxième électron requiert plus d'énergie que pour arracher le premier, parce qu'il faut l'expulser non pas d'un atome neutre, mais d'un ion chargé positivement.

L'évolution de la charge nucléaire effective  $Z^*$  d'un élément à l'autre rend bien mieux compte que celle de la charge réelle  $Z$  des variations de l'énergie de première ionisation.

Elle augmente régulièrement de Li (1,30) à Ne (5,85), de même que les énergies d'ionisation (1<sup>er</sup> ligne du **tableau 5.2**). Mais elle retombe à 2,20 pour le sodium Na, ce qui justifie que son énergie d'ionisation soit inférieure à celle du néon, bien que la charge réelle de son noyau soit plus grande.

**Tableau 5.2** Energie d'ionisation (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup>) des éléments de la deuxième période et du premier élément de la troisième période.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
$A \rightarrow A^+$	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56	5,14
$A^+ \rightarrow A^{2+}$	75,64	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96	47,28

D'autre part, le calcul des charges effectives permet, selon le modèle de Slater la détermination des énergies de de chacun des électrons et de l'énergie totale comme somme des énergies monoélectronique. La connaissance de cette énergie totale n'offre pas d'intérêt car elle est faussée du fait qu'on attribue la même énergie aux électrons  $ns$  et  $np$ . Toutefois la différence d'énergie entre celle d'un atome et celle de l'un de ces ions permet une évaluation des potentiels d'ionisation.

Ainsi pour  $C^+$  de configuration :  $(1s^2)(2p^2 2p^1)$

$$E(C^+) = 2E^+(1s) + 3E^+(2s2p)$$

Alors que  $E(C) = 2E(1s) + 4E(2s2p)$

En fait  $E^+(1s) = E(1s)$

Car dans les deux cas, les électrons  $1s$  subissent le même potentiel nucléaire, les électrons de rang supérieur, plus externes, n'intervenant pas dans le calcul de la constante d'écran. D'où le potentiel de première ionisation du carbone :

$$I = E(C^+) - E(C) = 3E^+(2s2p) - 4E(2s2p)$$

Nous avons précédemment calculé :  $Z^* C(2s2p) = 3,25$ .

de même, on obtient pour  $C^+$  :

$$Z^*(C^+)(2s2p) = 6 - [2 \times 0,35] + (2 \times 0,85) = Z^*C(2s2p) + 0,35 = 3,6$$

soit:  $E^+(2s2p) = -A \times (3,6)^2/4$

$$E(2s2p) = -A \times (3,25)^2/4$$

$$I = 0,8425 \times A = 0,8425 \times 13,6 = 11,5 \text{ eV}$$

Résultat que l'on peut comparer à la valeur expérimentale de 11,26 eV.

### 5.3.2 Affinité électronique

Les atomes peuvent aussi gagner des électrons. Ils deviennent alors des ions négatifs, ou anions.



Un électron ajouté à un atome vient se placer sur le niveau d'énergie le plus bas. Son énergie diminue donc, puisqu'il passe du niveau  $n = \infty$  un niveau plus bas dans l'échelle des énergies.

Par conséquent, la formation d'un anion correspond en général à la libération d'une certaine quantité d'énergie (comptée, par convention, négativement), égale au travail effectué par la force d'attraction exercée sur cet électron par le noyau.

#### Exercices

1. Préciser, dans le système d'unités atomiques (u.a.), l'unité de masse, de distance, d'énergie et de charge électrique.  
La suite du problème sera traitée dans le système d'unité atomique.
2. Trouver dans l'approximation de Slater les orbitales atomiques 1s, 2s, 2p<sub>x</sub> 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub> de l'atome de carbone.
3. Montrer que les O.A. définies à la question précédente ne sont pas toutes orthogonales entre elles.
4. Calculer dans l'approximation de Slater les deux premiers potentiels d'ionisation du carbone. Comparer aux valeurs expérimentales.  
 $I_1 = 0,4141$  u.a.  
 $I_2 = 0,8960$  u.a.
5. Calculer de même l'affinité électronique du carbone que l'on comparera à la valeur expérimentale  $A = 0,0459$  u.a.
6. Que concluez-vous de ces comparaisons ?