

**TS3 - PHYSIQUE-CHIMIE - SPÉCIALITÉ
MATERIAUX - SÉANCE 5/9**

Domaine d'étude : structure et propriétés
Mots-clefs : cristaux liquides

LES CRYSTALS LIQUIDES

CONTEXTE DU SUJET

En 1971, la société suisse Hoffmann-Laroche met au point le premier panneau à cristaux liquides. Puis ces cristaux liquides font leur apparition dans les montres et les calculatrices. Il faut attendre 1985 pour que soit présenté le premier écran plat (Liquid Cristal Display ou LCD) utilisable dans un micro-ordinateur.

PREMIÈRE PARTIE : ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES CRYSTALS LIQUIDES

On s'aidera des documents I à IV pour répondre aux questions suivantes.

QUESTIONS SUR LA PREMIÈRE PARTIE :

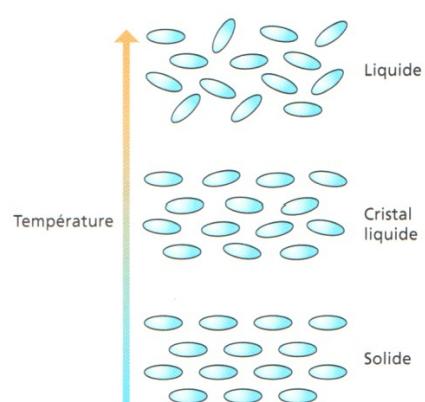
1. Pourquoi les cristaux liquides sont-ils nommés ainsi ?
2. Quand et par qui les cristaux liquides ont-ils été découverts ?
3. Quel physicien français a reçu le prix Nobel pour ses travaux sur les cristaux liquides ?
4. Définir le terme « anisotropie ».
5. Expliquer le terme « anisotropie » dans le cas particulier des cristaux liquides.
6. Donner des applications courantes des cristaux liquides et discuter les propriétés physiques des cristaux liquides mises en jeu dans ces applications.

DOCUMENT I : UN ÉTRANGE ÉTAT DE LA MATIÈRE

La matière existe habituellement sous trois états : solide, liquide et gazeux. En 1888, le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer découvre un curieux effet dans le benzoate de cholestérol et, avec l'aide du cristallographe allemand Otto Lehmann, il met en évidence l'existence, pour certains composés, d'un quatrième état de la matière : le cristal liquide. Même si les applications viennent davantage des États-Unis, du Japon ou de Suisse, le nom de Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) reste attaché aux cristaux liquides. Vers la fin des années soixante, en effet, le physicien français se passionne pour cette branche de la « matière molle » et y imprime sa marque : le prix Nobel qui lui a été décerné en 1991 récompense d'ailleurs en partie ses résultats majeurs dans le domaine.

Ainsi, tandis que la plupart des corps passent directement de l'état solide à l'état liquide à une température donnée, certaines substances transitent par

un état intermédiaire stable que l'on appelle cristal liquide. La figure ci-contre propose une représentation schématique des différents états physiques de ces substances en fonction de la température.



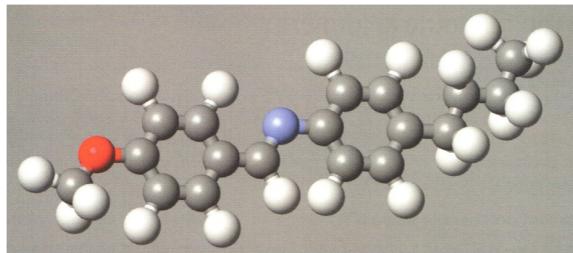
D'après **RAY, C. – POIZAT, J.-C.** *La physique par les objets quotidiens*. Belin - Pour la science, 2007.
Chap. 10, Les écrans à cristaux liquides, p.91. ISBN 978-2-7011-4552-5

DOCUMENT II : DES MOLÉCULES EN FORME DE BÂTONNETS

Les molécules de cristaux liquides présentent toujours une forme de bâtonnet, composée d'un cœur rigide et de deux chaînes flexibles de part et d'autre, qui définissent une direction privilégiée. Leurs propriétés de symétrie ne sont pas les mêmes dans toutes les directions : on parle d'anisotropie. La particularité des cristaux liquides est de se comporter comme des liquides tout en conservant globalement les propriétés de symétrie des solides cristallins, c'est-à-dire que leur structure reste à peu près ordonnée. Les cristaux liquides, tels ceux que l'on peut extraire de l'afficheur d'une montre à quartz, se présentent comme une couche huileuse et grisâtre sans beaucoup d'intérêt pour tout expérimentateur en herbe. En effet, la quantité de cristaux liquides scellée entre les deux plaques de verre est minime et ce matériau n'a, à première vue, rien d'extraordinaire.

D'après **RAY, C. – POIZAT, J.-C.** *La physique par les objets quotidiens*. Belin - Pour la science, 2007. Chap. 10, Les écrans à cristaux liquides, p.91. ISBN 978-2-7011-4552-5

La figure suivante représente une molécule de cristal liquide (le méthoxy-4-benzylidène-butyl-4'-aniline ou MBBA), la première pour laquelle des propriétés de cristal liquide ont été observées à température ambiante. Notez la forme allongée de cette molécule dont la formule chimique s'écrit : $\text{CH}_3 - \text{O} - \varphi - \text{CH} = \text{N} - \varphi - \text{C}_4\text{H}_9$ où φ représente un noyau benzénique.



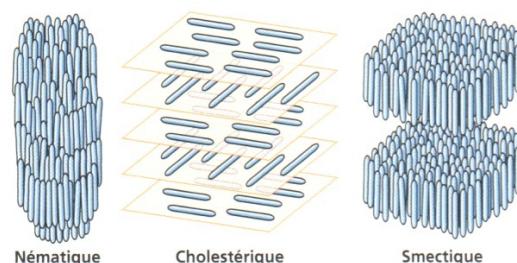
DOCUMENT III : LES DIFFÉRENTES PHASES

Les cristaux liquides existent sous trois états principaux appelés « phases », selon la façon dont s'ordonnent les bâtonnets. Une même molécule passe en général d'une phase à une autre lors d'une variation de température. On distingue :

- la phase **nématique** (du grec « nématos », fil) qui présente une orientation moyenne dans tout le volume. C'est la seule phase qui nous intéressera ici ;
- la phase **cholestérique** obtenue, comme son nom l'indique, avec des dérivés du cholestérol. L'orientation des bâtonnets est unique dans un plan donné et varie lentement d'un plan à l'autre, formant ainsi une structure en hélice ;
- la phase **smectique**, aux propriétés mécaniques proches de celles d'un film savonneux (« smect-

tos » signifie savon en grec), et qui possède une structure en couches.

L'une des propriétés essentielles des cristaux liquides, celle qui nous intéresse particulièrement ici, est leur façon très particulière d'interagir avec la lumière.



D'après **RAY, C. – POIZAT, J.-C.** *La physique par les objets quotidiens*. Belin - Pour la science, 2007. Chap. 10, Les écrans à cristaux liquides, p.92. ISBN 978-2-7011-4552-5

DOCUMENT IV : PEUT-ON RANGER LES CRISTAUX LIQUIDES PAR FAMILLES ?

En 1957, G.H. Brown et W.G. Shaw précisent, en se fondant sur les travaux de G. Friedel, A.S. Lawrence et E.E. Jelley, une classification qui se rapporte aux conditions expérimentales permettant d'observer les phases cristal liquide. Ils distinguent les thermotropes, pour lesquels les mésophases sont révélées lorsque l'on chauffe ou que l'on refroidit la substance, des lyotropes, nécessitant la dilution d'un composé dans un solvant. On parle d'amphotropes lorsque les deux processus sont cumulés au sein d'une même substance.

De son côté, Friedel avait établi une classification reposant sur des critères d'ordre et de symétrie dans les arrangements moléculaires. C'est lors d'un après-midi de jeux avec ses filles, bonnes hellénistes, qu'il baptisa les trois grandes classes de cristaux liquides des noms de nématische, cholestérique et smectique. La phase nématische est la moins ordonnée. Les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres. Observée au microscope à lumière polarisée, cette phase présente souvent des défauts ressemblant à des fils (nêmatos en grec).

La phase cholestérique doit son nom à sa découverte

dans des dérivés du cholestérol. Elle est faite d'un arrangement en hélice de molécules chirales. On peut la décrire comme un empilement continu de plans dans chacun desquels règne un ordre nématiche. Lorsque l'on se déplace le long d'un axe perpendiculaire aux plans, l'orientation des molécules tourne régulièrement. Cette construction vaut à la phase cholestérique l'autre nom de « nématische chiral », d'autant plus justifié que la phase existe dans des substances étrangères au cholestérol. Friedel présentait élégamment la phase cholestérique comme « une manière d'être spéciale de la phase nématische ».

La phase smectique, enfin, a été nommée ainsi à cause de propriétés mécaniques proches de celles d'un film savonneux (savon se dit smectos en grec). Il existe en fait de nombreuses sous-familles de smectiques. Dans le cas le plus simple, le smectique A, les molécules sont alignées parallèlement les unes aux autres comme dans les nématisques, mais en étant regroupées en couches parallèles régulièrement espacées. Au sein de chaque couche les molécules sont disposées aléatoirement.

D'après :

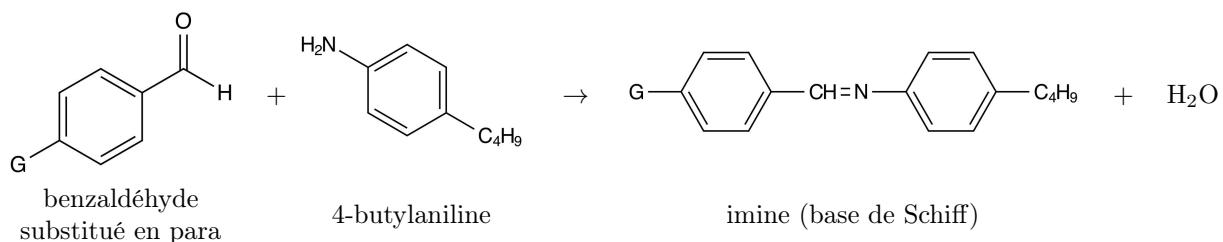
Mitov, Michel *Les cristaux liquides / La Recherche*. Sophia Publications, 2013. [consulté le 02-IV-2013].
Dispo. sur : <http://www.larecherche.fr/idees/back-to-basic/cristaux-liquides-01-04-2002-74832>

DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DES CRISTAUX LIQUIDES

Les espèces chimiques possédant les propriétés de cristal liquide sont souvent constituées de molécules d'au moins 1 nm de longueur et possédant, sur le même squelette, une partie rigide et une partie flexible.

On se propose d'étudier la synthèse d'une imine (appelée également base de Schiff) présentant les propriétés d'un cristal liquide. L'imine est préparée par une réaction de condensation d'un benzaldéhyde substitué en para (groupe G ci-dessous) avec la 4-butylaniline.

DOCUMENT I : ÉQUATION GÉNÉRALE DE LA RÉACTION DE SYNTHÈSE D'UN CRISTAL LIQUIDE



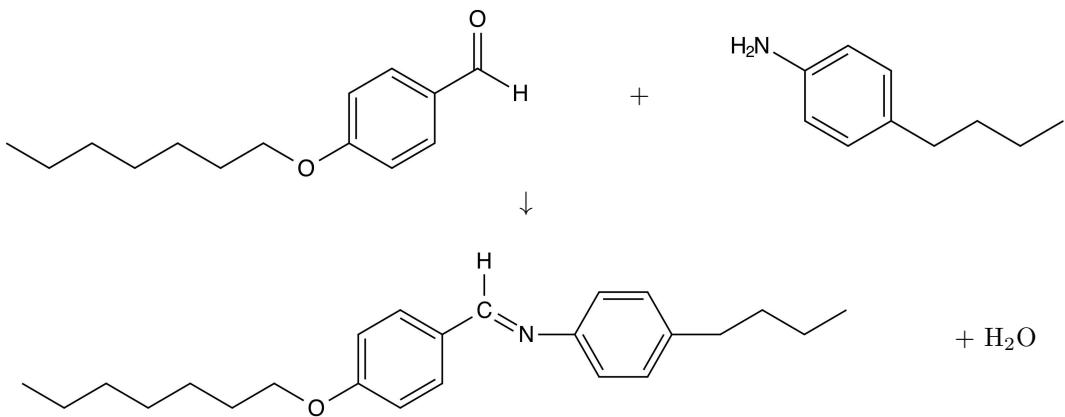
Nom du groupe G	Formule du groupe G	Nom de l'aldéhyde	Formule de l'aldéhyde	Nom de l'imine
méthoxy	CH ₃ – O –	4-méthoxybenzaldéhyde (ou p-anisaldéhyde)		N-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline ou MBBA
formyl	– CH = O	téréphtalaldéhyde		téréphtal-bis-butylaniline ou TBBA

Dans la synthèse étudiée, on prendra un réactif analogue au 4-méthoxybenzaldéhyde mais avec un autre groupe étheroxyde, à savoir le 4-heptyloxybenzaldéhyde (voir ci-dessous).

Nom du groupe G	Formule du groupe G	Nom de l'aldéhyde	Formule de l'aldéhyde	Nom de l'imine
heptyloxy	– O – C ₇ H ₁₅	4-heptyloxybenzaldéhyde		N-(4-heptyloxybenzylidène)-4-butylaniline

DOCUMENT II : SYNTHÈSE D'UN CRISTAL LIQUIDE

L'équation de la réaction réalisée est donnée ci-dessous :



- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ▶ Introduire environ 5 mL d'éthanol absolu dans un ballon rodé. ▶ Sous la hotte aspirante, placer le ballon sur un valet posé sur une balance. À l'aide d'une pipette, introduire 0,44 g de 4-heptyloxybenzaldéhyde puis, à l'aide d'une autre pipette, 0,32 g de 4-butylaniline. Ajouter 4 gouttes d'acide éthanoïque pur. | <ul style="list-style-type: none"> ▶ Sur la paillasse, adapter le ballon à un montage de chauffage à reflux. Grâce à un bain-marie, chauffer à reflux pendant 30 minutes environ. ▶ Remplacer le bain-marie par un bain d'eau et de glace jusqu'à ce qu'un solide précipite. ▶ Essorer le solide sous pression réduite et le rincer par quelques millilitres d'éthanol glacé. |
|--|--|

DOCUMENT III : PURIFICATION DU SOLIDE OBTENU

- ▶ Placer le solide obtenu à l'issue de l'expérience précédente dans le ballon qui aura été préalablement nettoyé. Ajouter environ 2 mL d'éthanol et porter à reflux.
- ▶ Si tout le solide n'est pas dissous lorsque l'ébullition est atteinte, ajouter de nouveau de l'éthanol en petite quantité juste suffisante pour assurer une complète dissolution.
- ▶ Lorsque tout le solide est dissous, remplacer le bain-marie par un bain d'eau et de glace.
- ▶ Essorer le solide sous pression réduite, le recueillir puis le sécher sur un papier absorbant. Ce solide a des propriétés de cristal liquide.

DOCUMENT IV : DONNÉES DIVERSES

Masses molaires : $M_H = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ – $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ – $M_N = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ – $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

	État physique (25°C, 1 bar)	Masse molaire (en g · mol ⁻¹)	Densité	θ_{fus} (en °C)	$\theta_{\text{éb}}$ (en °C)	Solubilité dans l'éthanol
4-heptyloxybenzaldéhyde CAS : 27893-41-0	liquide	220,31	0,99	–	164	à froid
4-butylaniline CAS : 104-13-2	liquide	149,24	0,945	-14	249	à froid
Acide éthanoïque	liquide	60,0	1,05	17	118	–
Imine	solide	–	–	–	–	à chaud

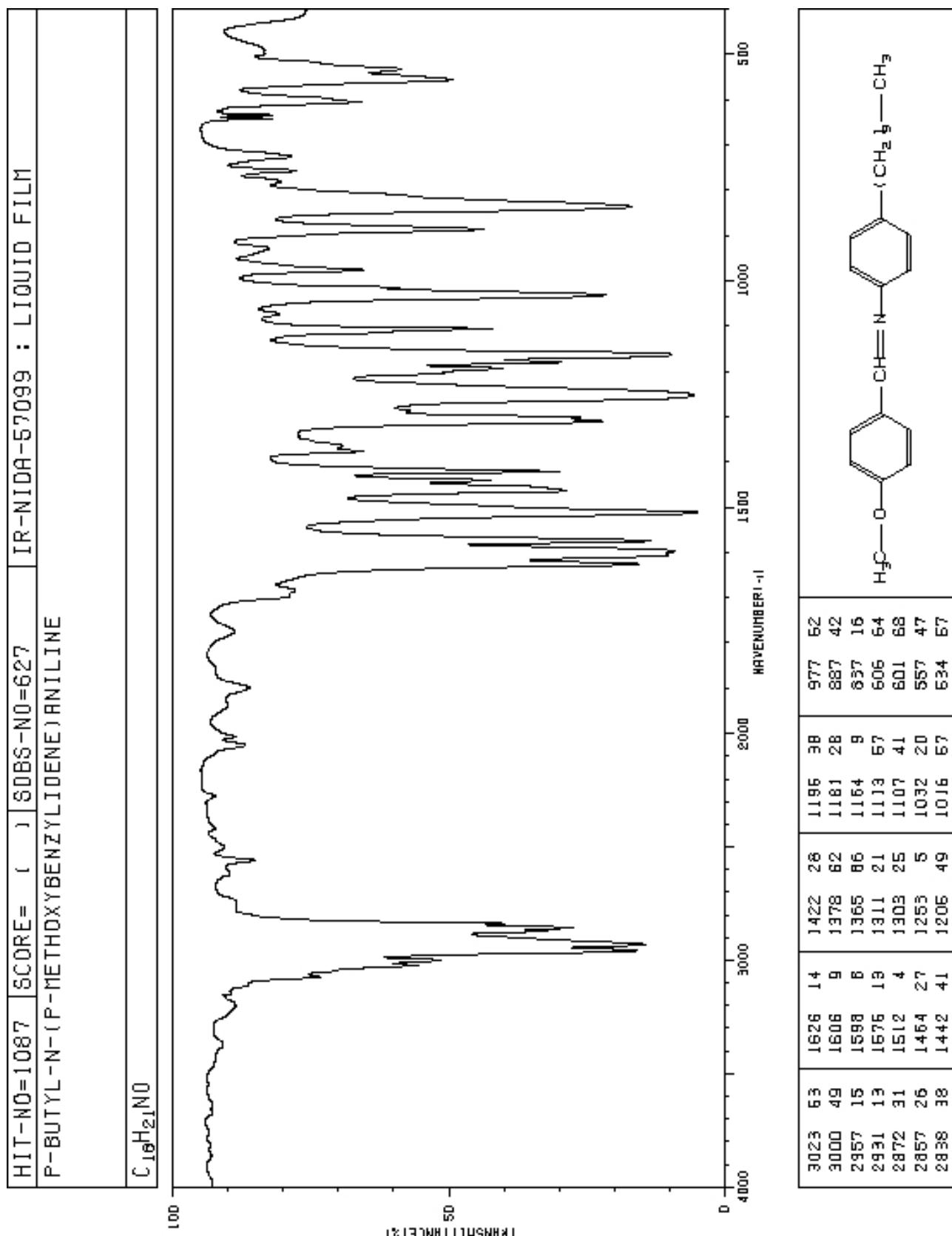
Précautions à prendre lors de la manipulation de certains réactifs :

4-heptyloxybenzaldéhyde	4-butylaniline
<p><i>Phrases R</i></p> <p>Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.</p>	<p><i>Phrases R</i></p> <p>Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.</p> <p>Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.</p>
<p><i>Phrases S</i></p> <p>Ne pas respirer les vapeurs (termes appropriés à indiquer par le fabricant).</p> <p>Éviter le contact avec la peau.</p> <p>Éviter le contact avec les yeux.</p> <p>Le produit doit être conservé au congélateur.</p>	<p><i>Phrases S</i></p> <p>Conserver hors de la portée des enfants.</p> <p>En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).</p> <p>En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste.</p> <p>Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.</p> <p>Éviter le contact avec la peau.</p>

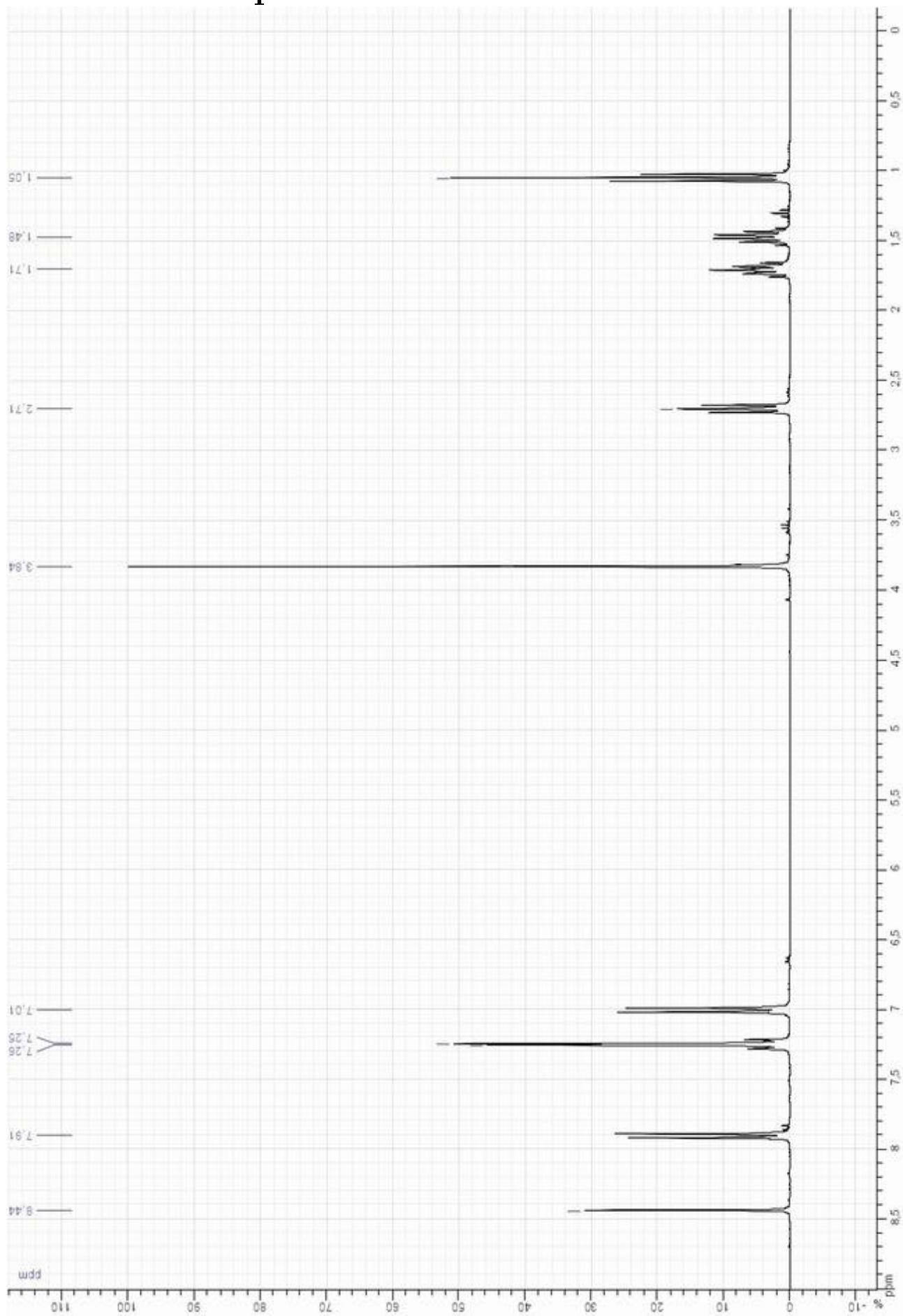
QUESTIONS SUR LA DEUXIÈME PARTIE :

1. Quels sont les groupes fonctionnels des deux réactifs utilisés dans cette synthèse ? Déterminer lequel des deux réactifs est le 4-heptyloxybenzaldéhyde.
2. Quelle est la polarisation du groupe fonctionnel du 4-heptyloxybenzaldéhyde qui réagit lors de la synthèse (un schéma est attendu) ?
3. Essayer d'interpréter en termes de mécanisme réactionnel l'attaque du groupe fonctionnel de la 4-butyylaniline par celui du 4-heptyloxybenzaldéhyde (un schéma réactionnel faisant apparaître les transferts de doublets électroniques est attendu).
4. À quelle grande catégorie de réaction appartient la réaction étudiée : élimination, addition, substitution ?
5. Schématiser le montage expérimental des trois étapes suivantes : chauffage à reflux au cours de la synthèse, purification du solide, filtration sous vide.
6. Quel est le rôle de l'éthanol ?
7. Quel est le rôle de l'acide éthanoïque ?
8. Pourquoi est-il préférable de rincer le solide avec de l'éthanol glacé plutôt que par de l'éthanol à température ambiante ?
9. Comment appelle-t-on la purification réalisée dans la seconde partie ? Justifier ce terme ainsi que l'utilisation de l'éthanol comme solvant lors de cette purification.
10. Estimer la longueur de la molécule synthétisée.
11. Quelles sont les parties de la molécule pouvant être qualifiées de « flexibles » ? Quelle est la partie de la molécule pouvant être qualifiée de « rigide » ?
12. *La partie rigide de la molécule confère à cette dernière des propriétés de cristal liquide (bâtonnet).* Interpréter cette structure rigide (géométrique) à partir de la structure électronique de la molécule.
13. Calculer la masse théorique $m_{théo}$ d'imine susceptible d'être obtenue en détaillant le raisonnement et les calculs. En supposant que la masse obtenue expérimentalement est $m_{exp} = 500$ mg, calculer le rendement de la synthèse réalisée.
14. Étude de cristaux liquides similaires à celui synthétisé
 - 14.1. Détailler les formules semi-développées du MBBA et du TBBA et préciser l'originalité de la réaction menant au TBBA.
 - 14.2. En s'aidant de tables de spectres IR et RMN, interpréter les spectres du MBBA donnés ci-après en étudiant, pour le spectre RMN, les multiplicités (étant donné que l'on ne dispose pas de la courbe d'intégration). On pourra s'aider du site web suivant :
http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi

Spectre IR du MBBA



Spectre RMN du MBBA



TROISIÈME PARTIE : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES PARTICULIÈRES

DOCUMENT I : PIERRE-GILLES DE GENNES, PENSEUR DE LA MATIÈRE MOLLE

Pierre-Gilles de Gennes est probablement la personne qui a le plus contribué au développement d'une physique de la matière molle [...], c'est bien là l'héritage principal de celui que le comité Nobel avait nommé l'« Isaac Newton de notre temps » [...]

Son admiration pour le physicien Lev Landau lui a donné le goût pour la lecture des revues scientifiques russes, et c'est dans l'une d'elles qu'il pense avoir déniché une « pépite ». Il s'agit d'un article dressant l'état des connaissances sur les cristaux liquides, état de la matière qui combine des propriétés d'un liquide conventionnel et d'un solide cristallisé.

Un cristal liquide comme le cholestérol peut ainsi s'écouler comme un fluide, alors que les longues molécules organiques qui le composent sont toutes orientées dans la même direction. Il est possible de contrôler celle-ci localement en appliquant des champs électriques ou magnétiques, ou en changeant la température du système. Sa capacité à diffuser la lumière s'en trouve alors modifiée (et c'est sur ce principe que fonctionnent les cadrants à affichage digital ou les écrans LCD).



Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007)



Cristaux liquides vus au microscope

D'après DANINOS, F. Pierre-Gilles de Gennes, penseur de la matière molle. *La Recherche*, 2008, n°415.

DOCUMENT II : LA TÉLÉVISION À CRISTAUX LIQUIDES

Il fallut attendre 1968 pour que Georges Heilmeier, alors chercheur au sein de la firme américaine RCA, s'intéresse à la possibilité de modifier l'état des cristaux liquides par un champ électrique. En utilisant du biphenyle encadré par des plaques de verre dotées d'électrodes transparentes, il montra qu'on pouvait faire apparaître des motifs correspondant à la forme des électrodes en leur appliquant une tension électrique.

Après cinq années d'optimisation, la société japonaise Seiko fut la première à utiliser le procédé pour

réaliser l'afficheur numérique d'une montre à quartz, suivie de près par la société Sharp pour une calculatrice. L'afficheur à cristaux liquides était né et son succès fut immédiat. Sa structure, fondée sur des cristaux liquides encadrés d'électrodes transparentes portées par des plaques de verre, elles-mêmes entourées de polarisants, reste proche de celle des écrans actuels. Cependant, il ne s'agissait encore que d'afficheurs numériques : les électrodes possédaient la forme de petits segments dont la disposition assurait l'affichage des chiffres.

D'après PENELET – DE LA TAILLE La télévision à cristaux liquides. *La Recherche*, 2008, n°417.

DOCUMENT III : QUELQUES POINTS DE REPÈRE

► Les cristaux liquides ont des propriétés optiques qui dépendent notamment de la valeur de la tension électrique à laquelle ils sont soumis.

► Ils sont notamment utilisés dans les écrans LCD (télévision, ordinateur, téléphone portable, tablette portable...)

DOCUMENT IV : UN ÉTAT DE LA MATIÈRE AUX MULTIPLES APPLICATIONS

Les molécules des cristaux liquides étant polaires, on peut faire varier leur orientation à l'aide d'un champ électrique, ce qui modifie leurs propriétés optiques. C'est le cas dans les écrans plats LCD.

Certains vitrages contiennent des cristaux liquides nématiques, sous forme de fines gouttelettes incluses dans un polymère maintenu entre deux plaques de verre recouvertes d'une très fine couche métallique. Ce vitrage à opacité variable passe d'un état laiteux en l'absence de tension à un état transparent lorsqu'il

est sous tension.

La lumière réfléchie par les cristaux liquides cholestériques est liée à leur couleur ; comme celle-ci dépend de la température, ces cristaux sont utilisés dans les thermomètres de contact. Afin d'éviter la contrefaçon, l'encre utilisée pour imprimer la valeur des billets de 50 euros et plus contient des cristaux cholestériques dont la couleur change avec l'angle d'incidence de la lumière.

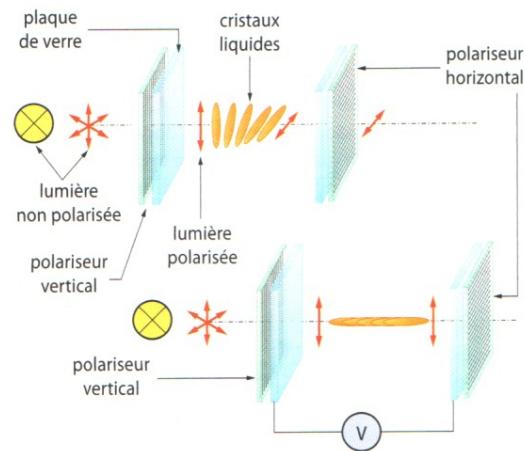
D'après : ATKINS, P. *Chimie Générale*. Inter Éditions, 1992.

DOCUMENT V : EFFET DE LA TENSION

La lumière « naturelle » (non polarisée) peut être décrite comme une onde qui vibre dans toutes les directions, perpendiculairement à sa direction de propagation. Une lumière polarisée ne vibre que dans une seule direction. Ce type de lumière peut être obtenu grâce à un polariseur, ou filtre polarisant. Un polariseur ne laisse passer la lumière que selon une certaine direction de vibration.

Les cristaux liquides ont la propriété de faire varier la direction de polarisation de la lumière selon la façon dont ils sont eux-mêmes orientés.

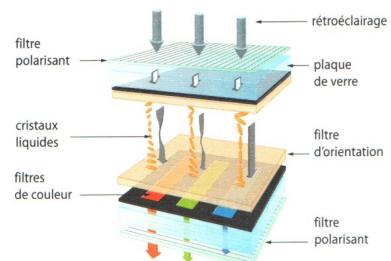
Entourés de polariseurs, ils peuvent donc laisser passer ou non la lumière comme le montre la figure ci-contre.



DOCUMENT VI : FORMATION DES PIXELS POUR UN ÉCRAN LCD

Un écran LCD couleur est constitué de pixels comportant chacun trois zones correspondant aux couleurs primaires du codage RVB.

Chaque zone est commandée par une tension électrique. Dans chaque zone, selon la tension appliquée, les cristaux liquides laissent plus ou moins passer la lumière comme le montre la figure ci-contre.



QUESTIONS SUR LA TROISIÈME PARTIE :

1. Comment est-il possible de modifier les propriétés des cristaux liquides ?
2. Quel paramètre physique influençant la structure des cristaux cholestériques est à l'origine de leur changement de couleur dans les thermomètres de contact ?
3. Quels cristaux liquides voient leurs propriétés modifiées quand ils sont soumis à une tension électrique ? Quelle propriété de ces cristaux est alors modifiée ?
4. Sur la figure du document VI, quel est la couleur dominante du pixel représenté ? Comparer l'orientation des cristaux liquides et l'intensité de la lumière transmise.
5. Quel est l'intérêt d'utiliser des cristaux liquides dans un écran LCD ?