

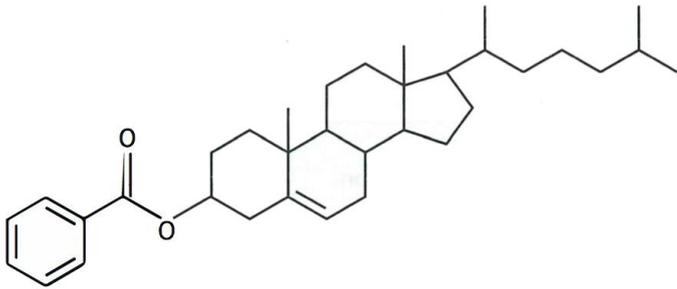
1 Cristaux liquides

L'essentiel en trois phrases

- Au contraire d'un corps pur solide qui devient liquide lorsque sa température dépasse la température de fusion, un cristal liquide passe par une ou plusieurs phases intermédiaires, avant de rejoindre la phase liquide.
- Les cristaux liquides sont le plus souvent constitués de molécules organiques allongées.
- Ces molécules s'orientent le long de la direction du champ électrique appliqué. Cette propriété est utilisée, par exemple, dans les systèmes d'affichages à cristaux liquides.

1.1 Un état particulier de la matière

Pour certains corps purs, on peut mettre en évidence des états particuliers, présentant les caractéristiques macroscopiques d'un liquide (par exemple l'écoulement) et les caractéristiques microscopiques d'un solide, à savoir le fort niveau d'organisation des molécules entre elles. Cet état particulier, appelé cristal liquide par son découvreur Otto LEHMAN en 1888, se rencontre souvent pour des espèces chimiques ayant une forme allongée avec une partie rigide (souvent assurée par la présence de cycles) et une partie flexible (sous forme de longue chaîne carbonée). Ci-dessous, la formule du benzoate de cholestérylie, un cristal liquide.



Les cristaux liquides possèdent certaines propriétés optiques d'un solide, comme par exemple la diffusion de la lumière ou encore la biréfringence (indice qui dépend de la polarisation de la lumière, voir plus loin).

Il existe une grande diversité de niveaux d'organisation de telles molécules. Parmi elles, citons les cristaux liquides de types smectique, hématique ou cholestérique.

L'organisation des molécules, et donc l'état de cristal liquide, peut être contrôlé par exemple par la température ou encore par la présence d'un champ électrique. Cette dernière particularité est exploitée dans les dispositifs d'affichage de notre vie quotidienne.

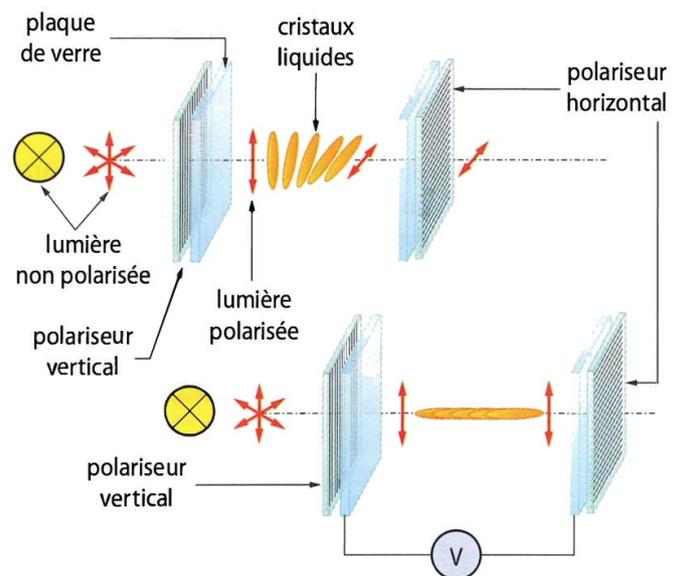
fichage de notre vie quotidienne.

C'est en 1970 qu'un français, Pierre-Gilles DE GENNES, établissait ce domaine comme un nouveau domaine de la physique, ce qui lui valu le prix Nobel en 1991.

1.2 La polarisation de la lumière

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.



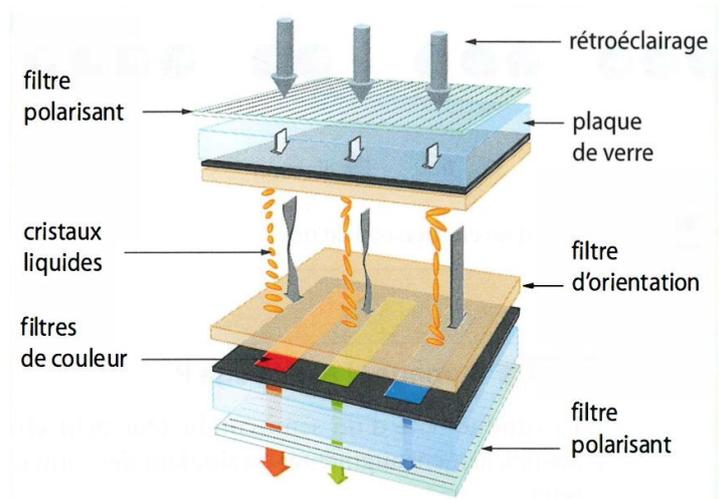
1.3 Application aux écrans

Il fallut attendre 1968 pour que George Heilmeyer, 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.

1.4 Écrans LCD couleur

Un écran LCD couleur est constitué de pixels comportant chacun 3 zones correspondant aux couleurs primaires du codage RVB. Chaque zone est commandée par une tension. Dans chaque zone, selon la tension appliquée, les cristaux liquides laissent passer plus ou moins la lumière.



1.5 Analyse & synthèse

- En utilisant les divers états évoqués pour les « cristaux liquides », commenter les observations de F. REINITZER.
- Après avoir relu, si nécessaire, la séance relative aux tensioactifs (TP saponification), et en s'aidant de schémas, justifier l'origine du nom smectique.
- Quel paramètre physique de la structure des cristaux cholestériques est à l'origine de leur changement de couleur dans les thermomètres à contact ?
- En s'aidant éventuellement de schémas, préciser les caractéristiques des cristaux nématiques et cholestériques à l'origine des applications citées.

2 Les cristaux liquides – Sur le web

Les cristaux liquides sont un domaine qui a bousculé l'ancienne hiérarchie entre « solides amorphes » (verres et céramiques) et « milieux ordonnés » (les atomes sont « rangés » dans des *mailles cristallines* parfaitement régulières). Les cristaux liquides sont une sorte d'intermédiaire ! Wikipédia recèle le plus d'information sur le thème !

http://fr.wikipedia.org/wiki/Cristal_liquide

Cependant, comme le sujet fait l'objet de TPE de la part d'élèves, on trouve de bons mémoires, comme celui-ci, émanant de lycéens d'un lycée de Lyon :

http://www.prepa-cpe.fr/documents/Les_cristaux_liquides.pdf

Voici un extrait significatif de ce site :

« Les cristaux liquides sont caractérisés par un état intermédiaire entre la phase cristalline, où règne un ordre périodique tridimensionnel et la phase liquide où aucun ordre n'existe : les cristaux liquides possèdent les propriétés d'ani-

sotropie des cristaux tout en ayant un aspect fluide. La plupart des cristaux liquides sont constitués de molécules organiques qui comportent aux moins deux parties différentes, par leur structure (une partie rigide et une partie flexible) et par leurs propriétés (l'une hydrophile et l'autre hydrophobe). Les molécules, globalement neutres, peuvent posséder un moment dipolaire ce qui permet de les assimiler à un dipôle électrique permanent. Il existe de nombreuses phases pour les cristaux liquides que l'on peut répertorier dans trois grandes « familles » nématique, cholestérique et smectique.

A Phase smectique Elle possède un ordre de position à une seule dimension, le matériau étant stratifié en couches pouvant glisser les unes par rapport aux autres. Dans chacune des couches, les molécules possèdent la même orientation.

B Phase nématique C'est la plus employée pour les applications en électronique. Elle est caractérisée par l'absence d'ordre de position. Seul un ordre d'orientation est présent et une direction moyenne est définie.

C Phase cholestérique Elle rejoint la phase nématique, mais en plus, son vecteur directeur possède une orientation périodique hélicoïdale ce qui est très intéressant pour les applications en électronique ».



Figure : les différentes phases des cristaux liquides usuels.

<http://cnx.org/content/m38343/latest/>

Il n'est pas envisagé de décrire les multiples applications techniques qu'ont connu les cristaux liquides, notamment pour la réalisation d'afficheurs. Cependant, pour illustrer les propriétés optiques des cristaux liquides de type nématique et cholestérique, on peut écouter avec attention une conférence déjà ancienne, mais toujours intéressante pour ses expériences filmées, disponible sur Canal-U :

http://www.canal-u.tv/video/cerimes/proprietes_optiques_des_cristaux_liquides_des_types_nematiques_et_cholesteriques.9437

3 TP – Synthèse des cristaux liquides

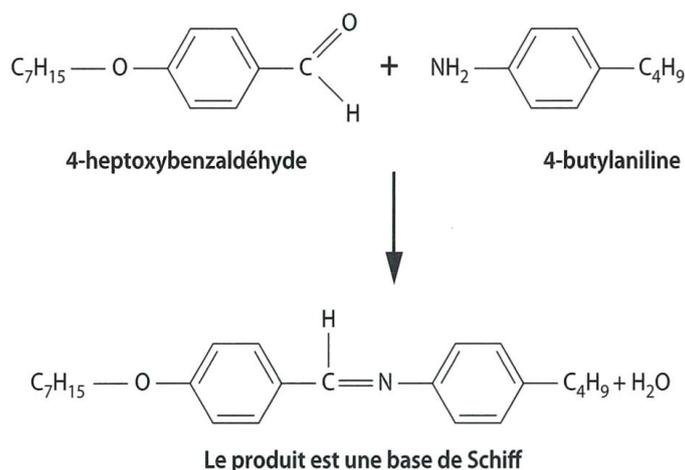
Les écrans de nombreux systèmes d'affichage (calculatrices, écrans d'ordinateurs, etc.) sont à cristaux liquides. Quelles sont les propriétés d'un cristal liquide ?

3.1 Synthèse

La synthèse proposée est celle d'une imine ayant un comportement de cristal liquide. Cette imine est obtenue par *condensation* d'un aldéhyde et d'une amine avec élimination d'eau. La réaction est accélérée en milieu acide.

3.1.1 Réactifs & produits

Nous allons synthétiser une espèce par réaction du 4-heptoxybenzaldéhyde avec la 4-butylaniline en solution dans de l'éthanol pur et en présence d'acide éthanoïque. L'équation associée à cette réaction est donnée ci-dessous.



e. Entourer et nommer les groupes caractéristiques dans les réactifs et les produits. Remarque : l'imine est un composé organique caractérisé par une double liaison carbone-azote, l'azote étant aussi simplement lié à un autre carbone.

L'amine et l'aldéhyde utilisés sont solubles dans l'éthanol quelle que soit la température, alors que l'imine préparée y est soluble à chaud, mais très peu à froid.

L'amine et l'aldéhyde utilisés sont des produits dangereux. Ils sont nocifs ou toxiques par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

f. Quelles précautions faut-il prendre lors du mode opératoire ?

3.2 Mode opératoire

- Introduire 5 mL d'éthanol pur dans un ballon.
- Mettre des gants et des lunettes et placer le ballon, à l'aide d'un valet, sous la hotte.
- Utiliser une pipette graduée de 1,0 mL, munie d'un pipeteur, pour introduire dans le ballon 0,45 mL de 4-heptoxybenzaldéhyde.
- Utiliser une autre pipette graduée de 1,0 mL, munie d'un pipeteur, pour introduire 0,32 mL de 4-butylaniline.
- Introduire dans le ballon quatre gouttes d'acide éthanoïque pur et quelques grains de pierre ponce.
- Adapter un réfrigérant à eau sur le ballon et chauffer à reflux à environ 90°C pendant 30 minutes (maintenir une douce ébullition).

g. Quelle est l'utilité du support élévateur ?

- Quelques minutes avant la fin du chauffage, préparer un bain d'eau glacée et y placer une éprouvette graduée contenant 2 mL d'éthanol.
- Au bout de 30 minutes, arrêter le chauffage, retirer le chauffe-ballon et laisser se condenser les vapeurs.
- En maintenant la circulation d'eau dans le réfrigérant, laisser refroidir le ballon à l'air, puis dans un mélange eau-glace. Refroidir fortement le milieu réactionnel.

- Filtrer les cristaux obtenus sur filtre Büchner. Retirer la pierre ponce, arrêter l'aspiration. Rincer le ballon et les cristaux avec deux fois 1 mL d'éthanol froid, puis remettre l'aspiration.

Mode opératoire pour la filtration sur filtre Büchner ou filtration sous vide :

1. Placer un filtre rond, éventuellement l'humidifier (avec très peu d'éthanol froid) pour assurer l'étanchéité ;
2. Verser le mélange hétérogène dans le Büchner, sans aspiration ;
3. Connecter le tube à vide, lancer l'aspiration ;
4. Déconnecter le tube à vide, couper l'aspiration ;
5. Rincer ballon & cristaux tel qu'indiqué dans le protocole et reprendre l'aspiration ;
6. Déconnecter le tube à vide, couper l'aspiration, récupérer le solide et récupérer le filtrat dans un flacon DTQD solvant.

h. Écrire l'équation de la réaction de la synthèse. À quelle catégorie appartient-elle ?

i. Vérifier que la formule brute de la 4-butylaniline est $C_{10}H_{15}N$ et que celle de la 4-heptoxybenzaldéhyde est $C_{14}H_{20}O_2$.

Vérifier que les masses molaires valent respectivement $149,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $220,31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vérifier que le mélange réalisé est stoechiométrique, sachant que les masses volumiques valent respectivement $0,942 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et $0,990 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

j. Quel est le rôle de l'éthanol ?

k. Quel est le rôle de l'acide éthanoïque ?

l. Que se passe-t-il lors du refroidissement ?

m. Pourquoi rince-t-on les cristaux avec de l'éthanol froid ? Pourquoi arrête-t-on l'aspiration lors du rinçage ?

3.3 Recristallisation

3.3.1 Principe

Les espèces solides obtenues par synthèse organique ou extraits des substances naturelles sont souvent contaminées par de faibles quantités d'impuretés. Une technique pour les purifier est la recristallisation, fondée sur leur différence de solubilité à chaud et à froid dans les solvants.

Elle consiste à dissoudre le solide à purifier dans une faible quantité de solvant ou d'un mélange de solvants chauds, généralement à l'ébullition, puis à refroidir la solution pour provoquer la cristallisation du solide. Le produit ainsi recristallisé est ensuite isolé par filtration. Les impuretés sont en partie éliminées avec le filtrat.

3.3.2 Mode opératoire

- Récupérer les cristaux obtenus dans un erlenmeyer bien sec, y ajouter 2 ou 3 mL d'éthanol pur, adapter un réfrigérant à air et chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution

complète (si nécessaire, ajouter un peu d'éthanol).

- Refroidir l'erlenmeyer à l'air, puis dans un mélange glace-sel.
- Filtrer ensuite sur filtre Büchner, rincer avec 1 mL d'éthanol froid et essorer les cristaux.
- Les placer sur un verre de montre taré et les mettre à l'étuve. Les peser lorsqu'ils sont secs.

n. Quelle est l'utilité de la recristallisation ? Justifier le choix du solvant utilisé pour la recristallisation. Quel est le rôle du mélange glace-sel ?

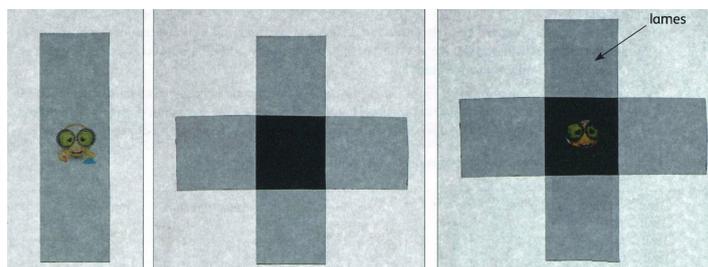
o. Calculer la masse de produit que l'on obtiendrait si la transformation chimique était totale.

p. Calculer le rendement de cette synthèse. Pour quelles raisons celui-ci n'est-il pas de 100 % ?

3.4 Propriétés du cristal liquide

3.4.1 Propriétés optiques

- Placer deux plaques polaroïd sur un rétroprojecteur.
- Laisser une plaque fixe et faire tourner la seconde. Régler la position des deux plaques de telle façon que l'intensité lumineuse soit nulle après leur traversée.



- Sur une boîte de Pétri, poser un peu de produit recristallisé et chauffer à l'aide d'un sèche-cheveux. Observer au microscope polarisant, polariseur et analyseur croisés.

q. Lorsque l'intensité lumineuse est nulle après la traversée des polaroïds, que peut-on en déduire sur les directions relatives des axes de chaque polaroïd ?

r. L'eau et l'éthanol modifient-ils la direction de polarisation d'une lumière polarisée ? Même question pour le cristal liquide synthétisé.

3.4.2 Caractérisation sur banc Köfler

Le banc Köfler est un appareil permettant de mesurer la température de fusion d'un produit chimique. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température, sur laquelle on déplace un échantillon du produit chimique.



1. Plaque chauffante présentant le gradient de température ;
2. Interrupteur marche/arrêt ;
3. Règle des températures, de 50°C à 250°C ;
4. Curseur de mesure ;
5. Index de lecture de la température sur la règle ;
6. Pisette d'alcool à 95°C pour nettoyer le banc après usage ;
7. Micro spatule pour déposer une très petite quantité de l'échantillon ;
8. Gamme d'échantillons de référence.

Cette mesure permet d'identifier rapidement un composé pur parmi d'autres, ou encore de vérifier le degré de pureté d'un échantillon connu, pour constater un mélange ou une addition intempestive ou frauduleuse.

- Placer quelques cristaux sur un banc Köfler et les déplacer lentement dans le sens des températures croissantes. Observer, si possible avec une loupe, l'évolution des cristaux et chercher à déterminer sa température de fusion.

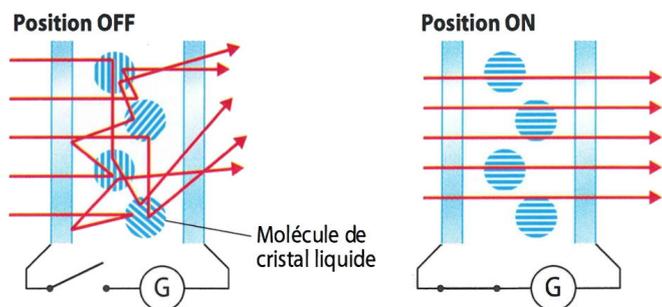
s. Le produit se comporte-t-il comme un solide pur vis-à-vis de la fusion ? Présente-t-il un seul point de fusion ?

t. Conclure quant aux propriétés remarquables d'un cristal liquide.

4 Exercices 26 – Cristaux liquides

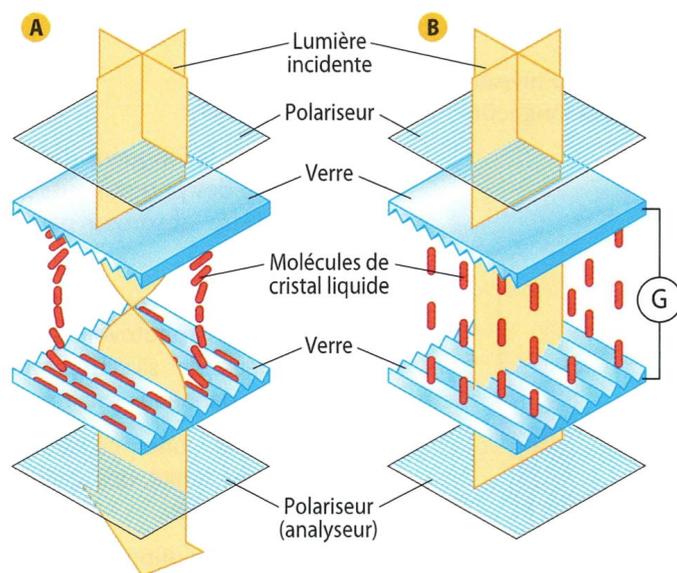
26.1 Des vitres intelligentes

Certaines vitres (salles de bains, guichets de sécurité dans les banques) sont translucides (laiteuses). Lorsqu'on leur applique une tension électrique, elles deviennent transparentes. Il suffit alors de supprimer cette tension électrique pour que ces vitres redeviennent translucides.



1. À l'aide du schéma ci-dessus, expliquer, en quelques lignes, le principe de fonctionnement de ces vitrages.
2. Nommer le phénomène lumineux qui opère lorsque le vitrage est en position « off ».

26.2 Afficheur à cristaux liquides



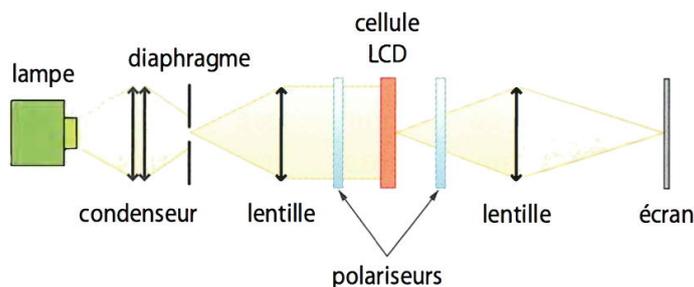
Un afficheur fait varier la transparence d'un milieu, qui s'opacifie ou s'éclaircit selon le champ électrique appliqué.

Ce milieu est constitué de molécules de cristal liquide. Il est limité par deux lames de verre métallisées transparentes formant des électrodes. Ces lames sont elles-mêmes comprises entre un polariseur et un analyseur croisés. Le polariseur et l'analyseur sont des plaques de polaroïd. Les surfaces internes des électrodes sont revêtues d'une couche en plastique d'alignement comportant des stries très fines, sur lesquelles les molécules extrêmes de cristal liquide viennent se loger en s'orientant.

1. En l'absence de champ électrique, comment s'orientent spontanément les molécules de cristal liquide ?
2. L'ensemble du dispositif est-il opaque ou transparent à la lumière ?
3. Comment se comportent les molécules de cristal liquide lorsqu'un champ électrique est appliqué ?
4. L'ensemble du dispositif est-il opaque ou transparent à la lumière ?

26.3 Optique des cristaux liquides

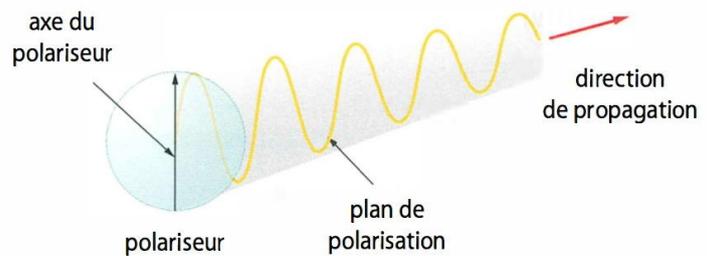
Une cellule LCD est constituée de cristaux liquides. Pour comprendre le comportement des cristaux liquides, on réalise le montage optique suivant :



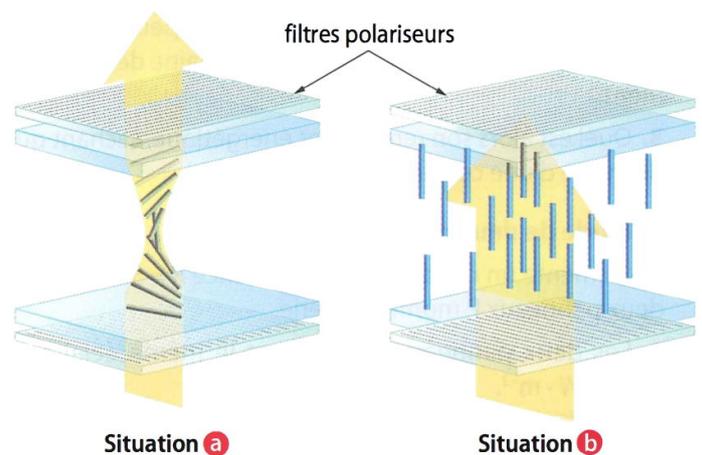
Un polariseur polarise la lumière, c'est-à-dire qu'il ne permet que la propagation de la lumière selon l'axe du polariseur.

Si l'on n'applique aucun champ électrique aux bornes de la cellule LCD, on observe qu'il faut que les deux polariseurs

forment un angle de 90° (on dit qu'ils sont « croisés ») entre leurs axes de polarisation pour observer de la lumière sur l'écran.



Si l'on applique un champ électrique aux bornes de la cellule LCD, les deux polariseurs croisés ne laissent plus passer la lumière.



1. À l'aide de vos connaissances et en effectuant une recherche documentaire, donner l'intérêt, dans un montage optique, d'utiliser : un condensateur ; un diaphragme, une lentille convergente.
2. Que peut-on dire de l'effet des cristaux liquides sur le plan de polarisation d'une lumière polarisée ?
3. Quelle situation traduit la présence d'un champ électrique ? Comment s'orientent les cristaux liquides dans ce cas ?

5 Correction des exercices 36 – Les cristaux liquides

26.1 Des vitres intelligentes

1. En orientant les longues molécules par une tension électrique, on peut permettre au vitrage de devenir transparent : la lumière se propage.
2. Diffusion de la lumière.

26.2 Afficheur à cristaux liquides

1. Au hasard.
2. Opaque.

3. Alignement des molécules.

4. Transparent.

26.3 Optique des cristaux liquides

1. Condenseur : système optique convergent permettant de focaliser les rayons lumineux ; Diaphragme : trou circulaire d'ouverture réglable jouant le rôle de source de lumière quasi-punctuelle pour la seconde partie du montage optique ; Lentille

convergente : milieu transparent dont au moins l'une des deux faces est convexe, fait converger les rayons lumineux sur l'écran (formation d'une image réelle).

2. Rotation du plan de polarisation de la lumière.
3. La situation (b) : les molécules s'alignent, laissent passer la lumière sans provoquer la rotation du plan de polarisation, et aucune lumière ne peut franchir les deux polariseurs croisés.