

## LES CRISTAUX LIQUIDES

### PREMIÈRE PARTIE : ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES CRISTAUX LIQUIDES

1. Les cristaux liquides sont nommés ainsi car ils combinent des propriétés d'un liquide conventionnel et des propriétés d'un solide cristallisé.
2. Les cristaux liquides ont été découverts par le botaniste autrichien Friedrich REINITZER en 1888 avec l'aide du cristallographe allemand Otto LEHMANN.
3. Le physicien français Pierre-Gilles DE GENNES a reçu le Prix Nobel de Physique pour ses travaux sur la matière molle et ses travaux majeurs sur l'étude des cristaux liquides.
4. On parle d'anisotropie lorsque les propriétés d'un milieu ne sont pas identiques dans toutes les directions.
5. 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 molécules peuvent se déplacer tout en gardant un ordre à petite distance.
6. Quelques applications courantes des cristaux liquides :

⇒ Les afficheurs à cristaux liquides (calculatrices par exemple) :

Le fonctionnement des écrans à cristaux liquides (afficheurs à nématiques twistés) dépend fondamentalement de la propriété de polarisation de la lumière : les ondes électromagnétiques consistent en des vibrations des champs électrique et magnétique dans un plan perpendiculaire à leur propagation. Pour une lumière non polarisée, la direction de vibration est aléatoire dans ce plan. Certains matériaux, comme les filtres polarisants, absorbent une composante des vibrations et laissent passer la composante perpendiculaire. Ainsi, deux filtres croisés ne laissent rien passer. En intercalant une mince couche de cristaux liquides entre les deux filtres, selon l'orientation des molécules de cristaux liquides qui peut être commandée par une tension électrique, ces cristaux liquides vont modifier (ou non) la direction de polarisation de la lumière et laisser (ou non) passer la lumière à travers les filtres. La partie de l'écran concernée apparaîtra donc noire ou lumineuse.

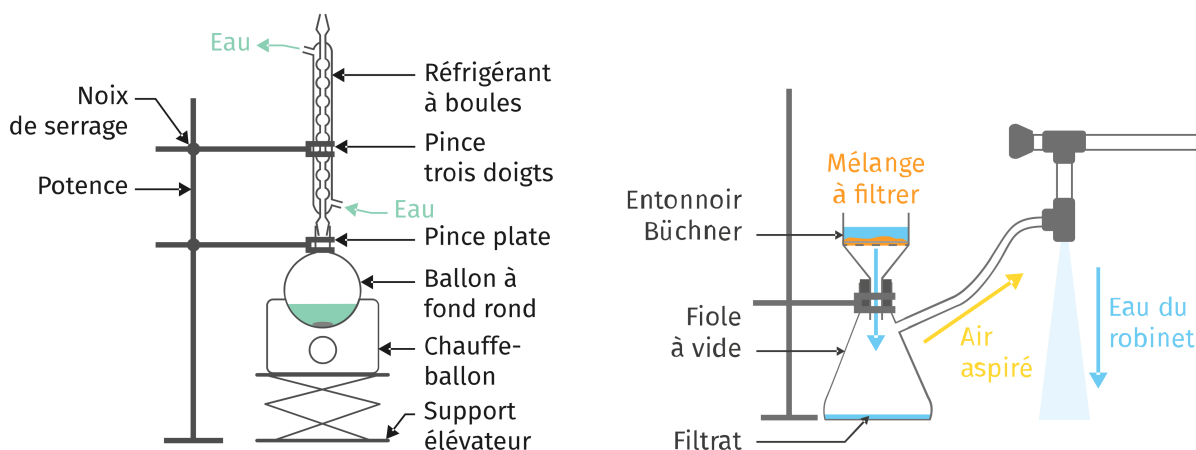
⇒ Les thermomètres frontaux à affichage digital :

La variation de l'angle de torsion de l'hélice cholestérique en fonction de la température est utilisée dans ce type de thermomètre. Le pas de l'hélice est en effet sensible aux variations de température et de pression et la couleur de ces cristaux liquides dépend du pas de l'hélice. Ces transitions sont réversibles grâce à l'élasticité des cristaux liquides employés, qualifiés de thermochromes.

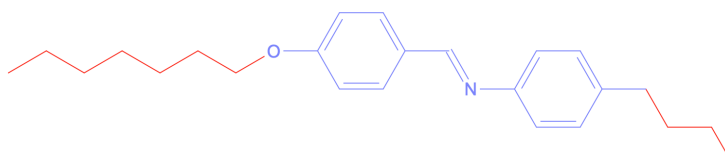
⇒ Les écrans LCD ou les vitrages à opacité variable sont d'autres applications des cristaux liquides.

## DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DES CRISTAUX LIQUIDES

1. Dans les réactifs, on peut voir un groupe amine sur la butylaniline et un groupe carbonyle (fonction aldéhyde) sur l'autre molécule qui est le 4-heptyloxybenzaldéhyde.
2. Le carbone du carbonyle porte une charge partielle  $\delta_+$  tandis que l'oxygène porte une charge partielle  $\delta_-$  en raison de la plus grande électronégativité de l'oxygène par rapport au carbone.
3. Le site donneur est le doublet non liant du groupe amine et le site accepteur est le carbone du carbonyle. Cela permet la formation de la liaison  $C=N$ . Des mouvements de protons permettent le départ d'une molécule d'eau, faisant ainsi sortir l'oxygène du groupe carbonyle.
4. La réaction étudiée s'apparente à une élimination.
5. Chauffage à reflux et filtration sous vide :



6. L'éthanol joue le rôle de solvant, tant dans l'étape de synthèse que dans l'étape de recristallisation.
7. L'acide éthanoïque apporte des ions  $H^+$  nécessaires à certaines étapes réactionnelles et, en outre, catalyseurs de la réaction.
8. Il est préférable de rincer le solide avec de l'éthanol glacé le produit obtenu est partiellement soluble dans l'éthanol chaud. On limite ainsi au maximum les pertes lors de l'étape de rinçage.
9. La purification réalisée dans la seconde partie est une recristallisation qui repose sur une solubilité différentielle. En effet, le cristal liquide obtenu est soluble dans l'éthanol chaud mais insoluble dans l'éthanol froid. Les impuretés, quant à elles, sont solubles dans l'éthanol quelle que soit la température. Lorsque l'on refroidira le mélange, des cristaux solide de cristal liquide vont se former alors que les impuretés resteront dissoutes dans l'éthanol froid. On a donc bien purifié le solide obtenu.
10. La longueur d'une liaison covalente  $C-C$  est d'environ 150 pm. La molécule obtenue est 20 fois plus longue, soit environ 3 nm.
11. Les chaînes carbonées à simples liaisons (en rouge sur la figure ci-dessous) sont flexibles en raison de la libre rotation autour de ces liaisons. En revanche, toutes les doubles liaisons sont conjuguées et ces doubles liaisons n'autorisent pas la libre rotation. La partie en bleu sur la figure ci-dessous est rigide.



12. La conjugaison des liaisons doubles de la partie représentée en bleu explique la rigidité de celle-ci. Les électrons de ces doublets liants sont délocalisés sur toute la partie bleue.

13. Soit A la molécule de butylaniline et B la molécule de 4-heptyloxybenzaldéhyde. Ces deux réactifs réagissent mole à mole donc le réactif limitant est celui introduit en plus faible quantité.

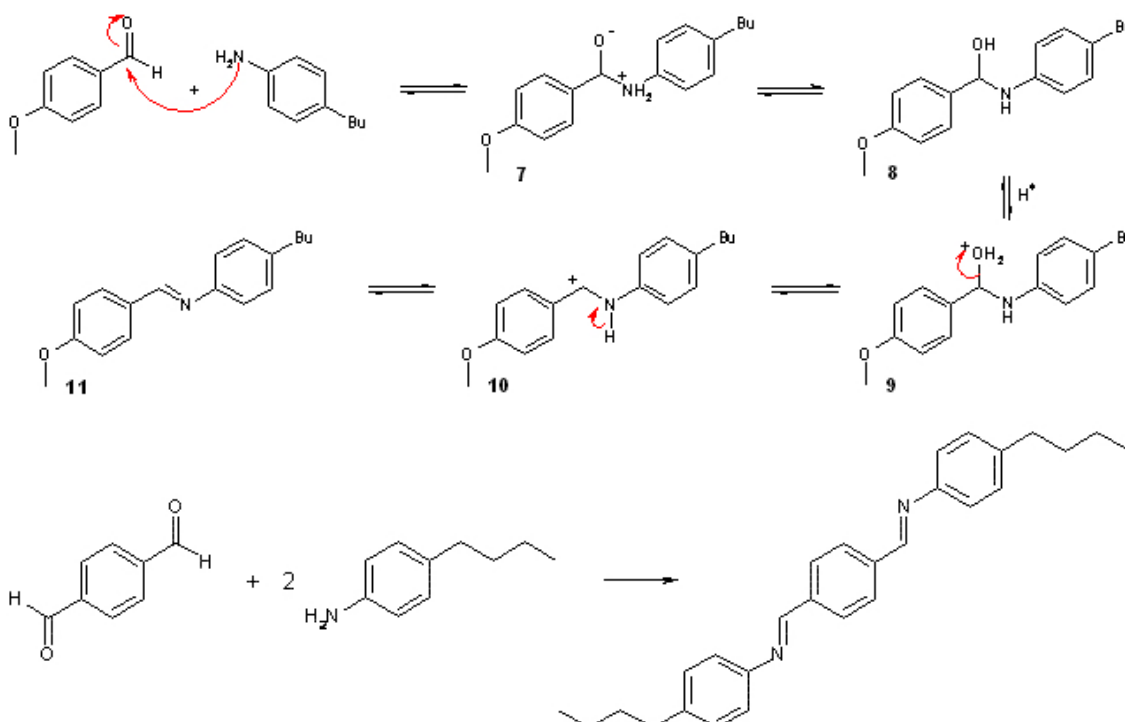
$$\text{Or } n_A^0 = \frac{m_A}{M_A} = \frac{0,32}{149,24} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } n_B^0 = \frac{m_B}{M_B} = \frac{0,44}{220,31} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit que B est le réactif limitant et comme l'indique l'équation de réaction, lorsqu'une mole de B est consommée, il se forme une mole d'imine. Ainsi  $n^f(\text{imine}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  et la masse finale théorique d'imine que l'on pourrait obtenir serait par conséquent

$$m^f(\text{imine}) = n^f(\text{imine}) \cdot M(\text{imine}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \times 351,55 = 0,70 \text{ g} = 700 \text{ mg}$$

$$\text{Le rendement de la réaction est donc } \eta = \frac{m_{exp}}{m_{th}} = \frac{500}{700} = 71\%$$

14. La réaction menant au TBBA est originale au sens où il se forme deux fonctions imine sur la même molécule d'aldéhyde car cette dernière comporte deux fonctions aldéhyde à chaque extrémité. On peut proposer le mécanisme suivant pour la réaction menant au MBBA.



### TROISIÈME PARTIE : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES PARTICULIÈRES

1. Il est possible de modifier les propriétés des cristaux liquides en appliquant des champs électrique ou magnétique ou encore en modifiant la température.
2. La variation de l'angle de torsion de l'hélice du cristal liquide cholestérique en fonction de la température est utilisée dans le thermomètre de contact.
3. Les cristaux liquides qui voient leurs propriétés modifiées quand ils sont soumis à une tension électrique sont les cristaux liquides nématiques. Leur capacité à modifier la polarisation de la lumière se trouve modifiée par l'application d'une tension électrique.
4. Sur la figure du document VI, la couleur dominante est la couleur rouge. Lorsque l'orientation des cristaux liquides est parallèle à la direction de polarisation de la lumière, la lumière n'est pas transmise ; si leur orientation est perpendiculaire à la direction de polarisation de la lumière, la lumière est transmise.
5. L'intérêt d'utiliser des cristaux liquides dans un écran LCD est de pouvoir contrôler l'éclairement de chaque sous-pixel électroniquement, ce qui est plus fin, plus rapide et plus économique en termes d'encombrement par rapport aux anciens écrans cathodiques.