

Des cristaux aux cristaux liquides

I – Les solides cristallins

1) Présentation

Les solides cristallisés : au niveau macroscopique ils ont généralement des formes bien déterminées.

Cela peut laisser penser qu'au niveau microscopique les atomes ou les ions qui constituent ces corps sont disposés de manière très ordonnée et qu'il y a des lois géométriques qui permettent de caractériser les positions des atomes les uns par rapport aux autres dans le cristal.

L'empilement ordonné d'atomes/ions/molécules d'un solide cristallin aura un caractère répétitif .

Un cristal peut donc être parfaitement décrit si l'on étudie ce que l'on appelle le motif cristallin : c'est un ensemble d'atome - ions - molécules qui, répété de manière périodique dans trois directions de l'espace, permet de reconstituer le cristal dans son ensemble.

Exemple le plus simple : le cristal de type « cubique simple »

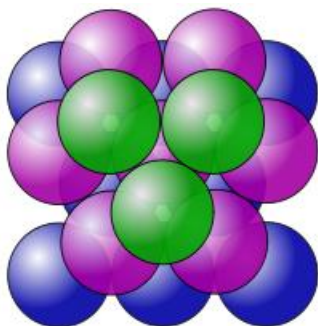
Mais il est un peu trop simple... empilement CC.

Vérification pour le sodium Na ($0,971 \text{ g.cm}^{-3}$, 23 g.mol^{-1})

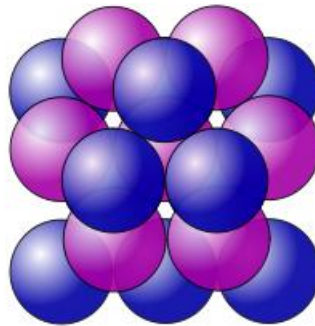
Remarque : Les cristaux sont des corps anisotropes : certaines de leurs propriétés physiques dépendent de la direction de l'espace dans laquelle on les mesure (discuter sur l'exemple d'un système CC).

2) Empilements compacts

Principe (à l'aide de modèles et de boules, que l'on cherche à entasser le mieux possible)



Cubique à faces centrées ABC



Hexagonal compact ABA

On expliquera le rapport entre le terme hc et l'empilement ABABABAB... ainsi qu'entre le terme cfc et l'empilement ABCABCABCABCA...

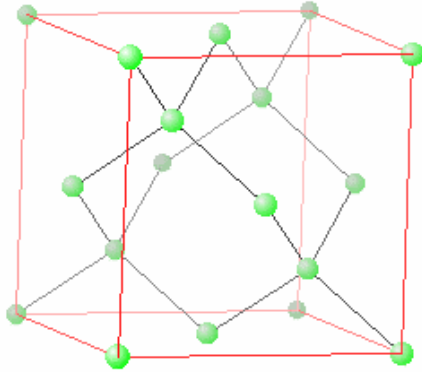
Vérification à partir de données physiques (masse volumique, masse molaire)

3) Exemples

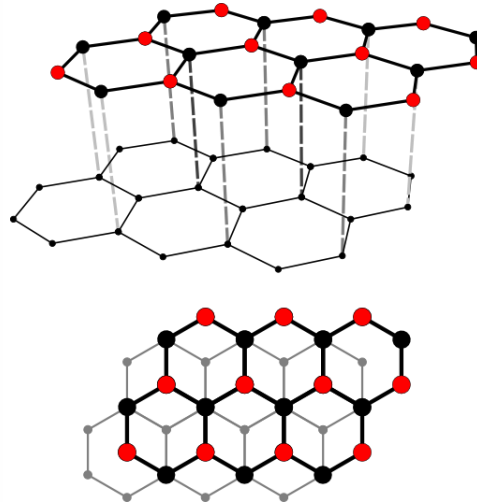
Présentation d'images commentées, les exemples portent notamment sur :

Le carbone (diamant graphite fullérènes et nanotubes)

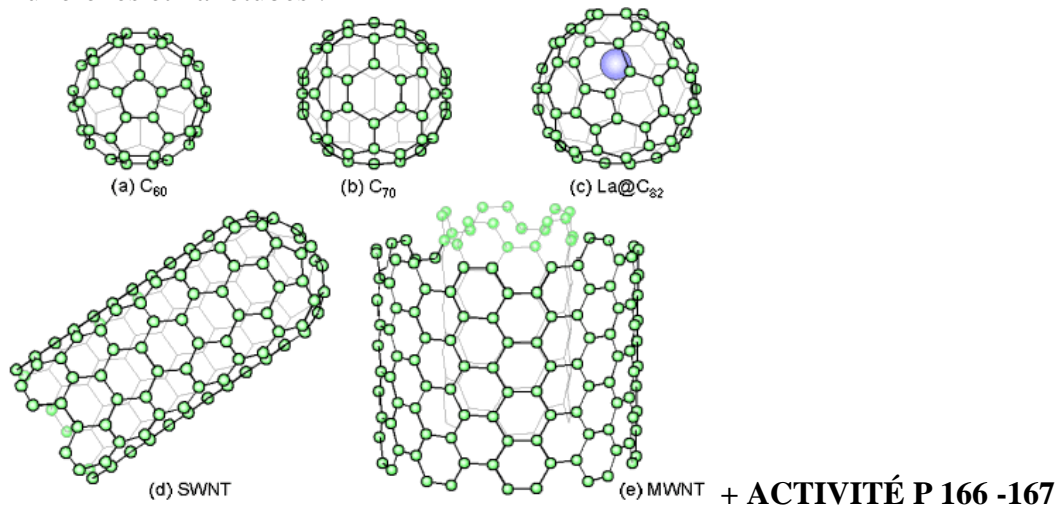
Diamant :



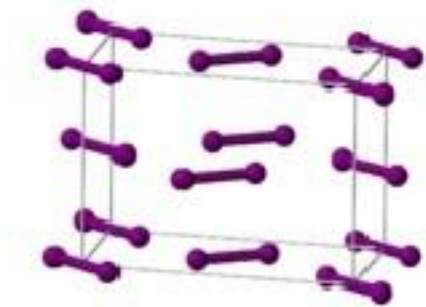
Graphite :



Fullérènes et nanotubes :



Le diiode



4) Généralisation de la notion d'état cristallin aux macromolécules

Un simple schéma suffit...

5) Le silicium et les oxydes de silicium, le verre : du cristal au solide amorphe

a) Introduction

La différence entre solide amorphe et solide cristallin : restons sur le cas d'une macromolécule et réalisons un simple schéma...

b) Du silicium au verre

Voir document : « De la silice au verre »

c) Amorphe = vitreux

L'exemple des vitres des châteaux de la Loire...

6) Les liquides

Discussion sur les trois états de la matière

Et les cristaux liquides, qu'est-ce que c'est ?

Synthèse du MBBA

En 1969 Kelker et Scheurle rapportèrent la préparation du premier *crystal liquide* présentant une *phase nématique* à température ambiante, le MBBA ou *N*-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline

Il s'agit ici de réaliser la synthèse de cette substance puis de l'observer (en éclairage naturel puis en *lumière polarisée*) dans ses différents états, en fonction de la température.

1 Précaution

Le [4-méthoxybenzaldéhyde](#) est un liquide incolore d'odeur agréable, irritant pour la peau et les muqueuses. Il est préférable de le distiller sous vide avant utilisation.

La [4-butylaniline](#) se présente sous la forme d'un liquide incolore. Il est généralement nécessaire de la distiller avant utilisation. Comme de nombreuses anilines, c'est un composé toxique à manipuler avec précautions.

2 Matériel et produits

- Ballon de 100 mL monocol
- Réfrigérant à boules pour montage à reflux.
- Barreau aimanté et agitateur magnétique chauffant
- Ensemble de distillation
- Erlenmeyer de 100 mL
- Filtre en verre fritté n°3
- Système de filtration sous vide

- [4-méthoxybenzaldéhyde](#) (*p*-anisaldéhyde) 

- [4-butylaniline](#) 

- [Éthanol](#) absolu 

- [Éther éthylique](#)  

- [Sulfate de sodium](#) 

Les données et caractéristiques concernant ces produits seront cherchées durant la séance.

3 Mode opératoire (certaines durées, inadaptées à une séance de deux heures, seront raccourcies)

A l'aide d'une éprouvette de 10 mL, sans la rincer et en respectant l'ordre proposé, introduire dans le ballon :

- 4 mL de 4- méthoxybenzaldéhyde
- 4 mL d'éthanol absolu (environ)
- 5,2 mL de 4-butylaniline

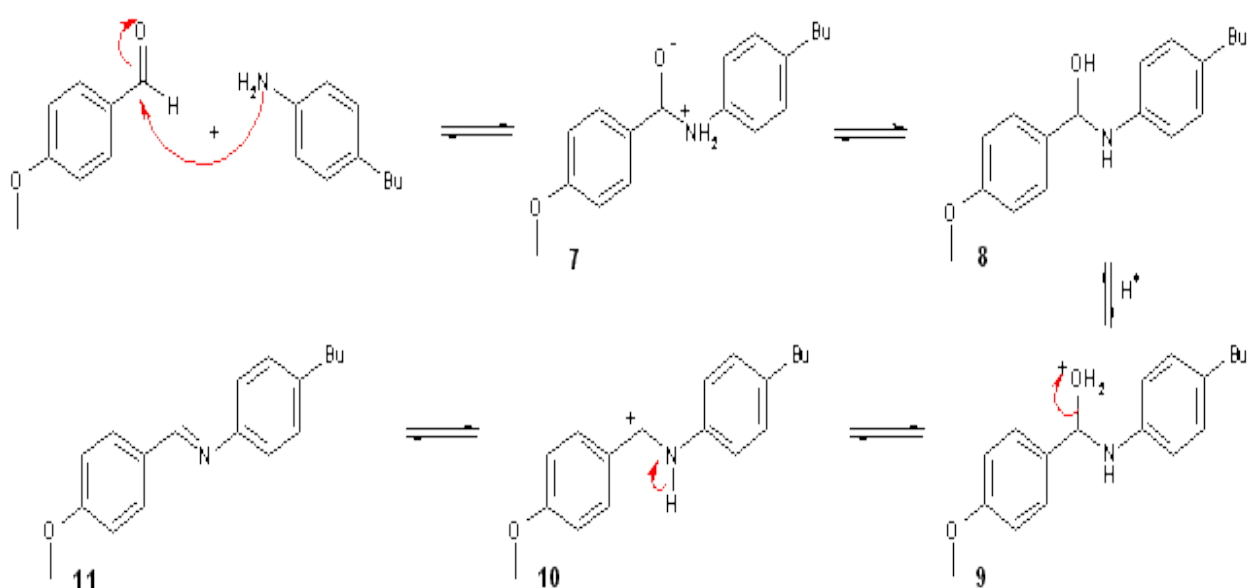
- Chauffer à reflux pendant une heure (30 min) puis laisser refroidir.

- Remplacer le réfrigérant par un ensemble de distillation simple (sans colonne) et distiller tout l'éthanol (palier de température à environ 78°C).

- Laisser refroidir et transvaser le milieu réactionnel resté dans le ballon dans un erlenmeyer de 100 mL puis ajouter 40 mL d'éther diéthylique.
- Sécher la solution sur du sulfate de sodium anhydre pendant environ 1 heure (15 min) puis filtrer la solution.
- Évaporer l'éther sous vide jusqu'à obtention d'une solution trouble à température ambiante.

4 Remarques, discussions et résultats

- Lors de cette synthèse, il est préférable de distiller préalablement la 4-butylaniline et le 4-méthoxybenzaldéhyde en raison de la présence d'impuretés dans les produits commerciaux. Nous ne l'avons pas fait (c'est très contraignant) et nos deux réactifs sont colorés alors qu'ils devraient être incolores. Il est possible que, par conséquent, le produit final soit lui aussi souillé par des impuretés et que son état nématique ne soit visible que dans un domaine très restreint de température.
- La synthèse du MBBA fait intervenir la formation d'une *imine* par réaction entre un aldéhyde et une aniline.
- Le composé obtenu, en raison de la *double conjugaison* par les cycles aromatiques de part et d'autre de l'imine, possède une bonne stabilité vis-à-vis de l'eau.
- La réaction se déroule comme suit : la 4-butylaniline attaque le 4-méthoxybenzaldéhyde pour donner un intermédiaire *zwitterionique* (7) qui subit une *prototropie* pour donner (8). Ce composé va se *protomer* et une élimination d'eau conduit à (10). L'élimination d'un proton permet de former l'imine (11) :



- L'éthanol est un bon solvant permettant de dissoudre toutes les espèces en présence. Dès le mélange des réactifs, le milieu réactionnel se colore en jaune, indiquant la réalisation d'une transformation.
- La distillation de l'éthanol en fin de manipulation permet d'éliminer l'eau contenue dans le milieu. En effet, lors de la réaction, de l'eau est produite, capable d'hydrolyser l'imine formée pour redonner l'aldéhyde. L'éthanol formant un *azéotrope* avec l'eau, sa distillation permet d'éliminer toute l'eau formée et donc de déplacer définitivement les différents équilibres vers la formation de l'imine. En fin de distillation, le milieu se présente sous la forme d'un liquide trouble, le cristal liquide (MBBA). Il suffit maintenant de le refroidir et de partir à la recherche du domaine de température dans lequel il est dans son état nématique.
- En principe, le MBBA brut est obtenu avec un bon rendement et se présente sous la forme d'un solide en dessous de 18°C, liquide nématique entre 18 et 40°C et liquide au-dessus de 40°C. La présence d'impuretés diminue la température de fusion. **Nous travaillerons à l'aide d'une lame de microscope pour observer les « lignes » qui apparaissent lorsque l'on obtient l'état nématique. La lame aura été préalablement posée sur un support froid et pourra éventuellement être utilisée sur le banc Kofler. L'observation de l'état nématique peut être réalisée à l'œil nu mais aussi en regardant à travers un polariseur de lumière.**

Cristal liquide	Température de passage à l'état cristallin (°C)	Température de passage à l'état liquide isotrope (°C)
<i>MBBA</i>	<i>20,0</i>	<i>38,1</i>
TBBA	147,5	199,5
Imine dérivée du MBBA	129,8	183,7
Benzoate de cholestéryle	151,0	179,1
Hexanoate de cholestéryle	96,8	98,5
Lauroate de cholestéryle	90,1	91,5
Acétate de cholestéryle	95,7	117,2

Compte-rendu :

- Tous les termes de l'énoncé écrits en *italique gras* doivent être définis en quelques mots ;
- Schémas annotés des montages utilisés ;
- Calculs des quantités de matières apportées pour chaque réactif ;
- Détermination du réactif limitant ;
- Calcul de la masse théorique de MBBA attendue ;
- Rendement de la synthèse ;
- Description et commentaires pour ce qui concerne les observations finales ;