Universidade Estadual de Campinas – Unicamp
Instituto de Física Gleb Wataghin

Máquinas Térmicas e Propriedades Termodinâmicas da Borracha

Sheila Grandinetti Simões
Orientador: Prof. Mário Noboru Tamashiro
Coordenador: Prof. José J. Lunazzi

1. Resumo

Neste experimento queremos analisar o comportamento termodinâmico da borracha, a qual, ao ser aquecida, deverá se contrair, ao contrário do que esperaríamos a partir do senso comum, já que a maioria dos materiais se dilatam ao serem aquecidos. A água (em torno de seu ponto de solidificação à pressão ambiente) e a borracha são exemplos de materiais anômalos que se comportam de forma oposta.

Para tanto, faremos medidas, com o uso de uma régua, da contração de uma tira de borracha mantida a uma tensão constante, quando incidirmos sobre ela luz proveniente de uma lâmpada incandescente, que atuará como uma fonte de calor.

Devemos ainda construir uma máquina térmica que utilize esse princípio. Para isso utilizaremos um anel metálico, como uma roda de bicicleta, na qual os raios metálicos serão substituídos por tiras de borracha, como as comumente utilizadas para acondicionar cédulas de dinheiro. Este anel deverá ser preso pelo seu centro, mantendo assim a sua simetria. Ao aquecermos apenas metade dos aros da roda, utilizando, por exemplo, uma lâmpada incandescente, estes se contrairão, fazendo com que o centro de gravidade do sistema se desloque para fora do centro geométrico. Dessa forma, a roda adquirirá um pequeno movimento de rotação. Conforme a roda gira, os aros de borracha aquecidos se movem para longe da fonte de calor, enquanto os aros frios se movem em sua direção, mantendo, dessa forma, um ciclo de máquina térmica.

2. Introdução

O comportamento termodinâmico da borracha tornou-se conhecido quando, em 1805, Gough [1] fez um experimento no qual uma borracha mantida a uma certa tensão era aquecida. Tal experimento mostrou que a borracha se contrai, diferentemente do que era esperado. Em 1859, Joule [2] repetiu a experiência de Gough, e obteve o mesmo resultado. Esse comportamento é distinto do observado,

por exemplo, em metais. Nesses materiais ocorre uma expansão volumétrica com o aumento da temperatura, comportamento contrário ao descrito acima, observado na borracha.

Poderíamos pensar agora o que aconteceria se a borracha que fosse aquecida estivesse agora sofrendo uma pressão, ou seja, estivesse sendo comprimida. Neste caso, poderíamos pensar que a borracha teria o mesmo comportamento anterior, porém, o que ocorre, é exatamente o inverso. A borracha comprimida se expande ao ser aquecida.

H. Staudinger, considerado o pai da Ciência de Polímeros (Nobel de Química 1953), estabeleceu em torno de 1920 que macromoléculas poliméricas são constituídas por longas cadeias cujos monômeros são conectados por ligações covalentes [3]. Os comportamentos anômalos da borracha citados anteriormente se devem ao fato dela possuir uma estrutura microscópica polimérica ou macromolecular. As Refs. [4] e [5] contém uma apresentação dos aspectos históricos das diversas descobertas associadas, além de uma discussão aprofundada dos princípios físicos envolvidos e das propriedades microscópicas da borracha responsáveis por seu comportamento anômalo.

Há alguns outros fatos interessantes a respeito do comportamento da borracha, como por exemplo, uma tira de borracha pode ter seu comprimento aumentado de quatro a seis vezes quando esticada e, no entanto, retornar à sua forma original quando a força que produz o estiramento é removida. Quanto maior a tensão aplicada, mais esticada ela ficará, e mais difícil será aumentar o seu comprimento. Esse comportamento é análogo a um material paramagnético na presença de um campo magnético externo, no qual a magnetização é análoga ao comprimento e o campo magnético à força aplicada. Outra propriedade peculiar da borracha é o chamado aquecimento adiabático [6]: por estiramento súbito, sem que seja possível ocorrer trocas térmicas com o meio ambiente, a borracha se aquece. Esse comportamento é reversível no sentido de que, quando removemos a tensão externa aplicada de forma súbita, o oposto também ocorre. Ou seja, quando a relaxamos adiabaticamente, a borracha se resfria. Na verdade, conforme demonstrado no apêndice, os fenômenos de contração por aquecimento a tensão constante e aquecimento/resfriamento por estiramento/relaxamento adiabático não são propriedades independentes, mas estão termodinamicamente inter-relacionadas.

3. Modelo Teórico

A borracha, em seu estado bruto, é formada por uma cadeia polimérica de monômeros de C_5H_8. As unidades de monômeros estão conectadas por ligações σ entre carbonos (Fig.1), ao redor das quais pode haver rotação.

O comportamento citado na Introdução é produzido por "vulcanização", ou seja, látex (estado bruto) tratado quimicamente com enxofre. São possíveis vários graus de vulcanização, o que resulta em diferentes números de unidades de monômeros entre pares de pontes de enxofre.

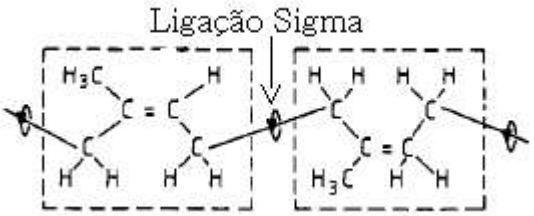

Fig. 1- Monômeros C_5H_8 conectados por ligações σ entre carbonos, ao redor das quais podem ocorrer rotações.

Abaixo um diagrama esquemático de como se comportam essas cadeias de monômeros entre um par de pontes de enxofre.

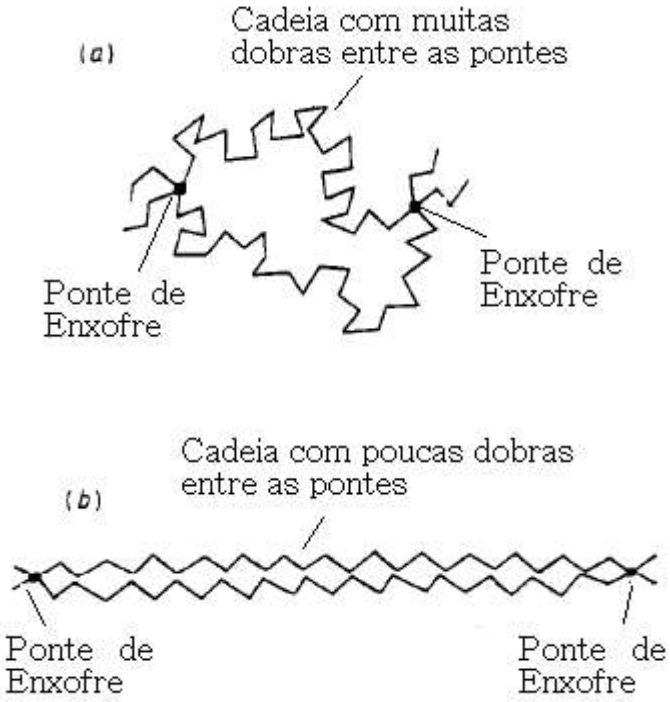

Fig. 2 – Diagrama esquemático do comportamento da borracha vulcanizada: (a) sistema relaxado (ou esticado a temperaturas suficientemente altas), (b) sistema esticado a temperaturas suficientemente baixas.

O esquema acima poderia explicar o fenômeno observado de que a borracha, quando mantida sob uma tensão constante, tende a se contrair ao ser aquecida. As moléculas da cadeia, ao serem aquecidas, tendem a se agitar termicamente, portanto, não podem manter a sua forma alinhada, associada ao estado em que a borracha encontra-se esticada (Fig. 2b). Por isso a borracha se contrai longitudinalmente, assumindo mais dobras na cadeia, analogamente à borracha relaxada (Fig. 2a).

4. Experimental

A parte experimental foi dividida em duas partes, sendo a primeira a comprovação da contração da borracha quando aquecida ao ser mantida a uma tensão constante, e a segunda a construção de uma máquina térmica que utilize esse princípio físico para provocar um movimento mecânico.

A primeira parte do experimento está mostrada na Fig. 3 que se segue:

Fig. 3: Contração da borracha aquecida e mantida a uma tensão constante.

Foi utilizado um recipiente preso por arame, com um marcador. Os pesos usados para manter a borracha a uma tensão constante são pedras, cuja quantidade pode ser variada, para obter diferentes tensões e contrações.

A segunda parte do experimento, consistindo da máquina térmica, está mostrada na Fig. 4.

Fig. 4: Máquina térmica.

A máquina térmica foi montada com uma calota de carro e o centro de uma roda de bicicleta. Os raios foram feitos com elástico de acondicionar cédulas de dinheiro. O suporte foi feito com cano de cobre, como mostrado na Fig. 4 acima.

Para se aquecer a borracha utilizamos como fonte de calor uma lâmpada incandescente de 150 W de potência. O suporte da lâmpada foi feito também com um cano de cobre. Para concentrar a luz e o calor, foram utilizadas semi-esferas de isopor de 20cm de diâmetro, recobertas internamente por papel alumínio, com uma extensão de cartolina também recoberta internamente por papel alumínio, conforme mostrado na Fig. 5. A fim de permitir a execução simultânea das duas configurações experimentais, construímos dois suportes com lâmpadas idênticas, um para cada parte do experimento, embora fosse possível utilizar o mesmo suporte para os dois arranjos experimentais independentes.

Fig. 5: Vistas lateral e frontal do suporte da lâmpada utilizada como fonte de calor.

5. Discussão e Resultados

Para a primeira parte do experimento foi observada uma pequena contração na borracha, de cerca de 3 mm, para um estiramento inicial de 12 cm à temperatura de 23 °C e capacidade total do recipiente de 250 g.

A segunda parte do experimento foi também implementada com sucesso. Para isso foi necessário, no entanto, o uso de alguns contra-pesos para contrabalancear a roda, pois apesar dos elásticos terem o mesmo tamanho (por terem a mesma procedência) eles possuíam diferentes espessuras, gerando, conseqüentemente, diferentes tensões. Com isso, o eixo não ficou perfeitamente centralizado, gerando um ponto de equilíbrio estável e um outro, simétrico a esse, de equilíbrio instável. Ao colocar os contra-pesos, a roda, ao ter apenas uma parte de seus aros elásticos aquecidos, adquire um lento movimento de rotação, porém, não constante. A Ref. [7] é um link para um vídeo que mostra uma máquina térmica na qual foi possível estabilizar o aro de forma simétrica sem a utilização de contra-pesos. Nesse caso o movimento de rotação adquirido pela máquina térmica é uniforme.

6. Apêndice

Neste apêndice demonstramos que os fenômenos de contração por aquecimento a tensão constante e aquecimento/resfriamento por estiramento/relaxamento adiabático não são propriedades independentes, mas estão termodinamicamente inter-relacionadas. Além disso, obteremos a relação fundamental de uma tira elástica de borracha [8].

Os parâmetros mecânicos macroscópicos que caracterizam as propriedades termodinâmicas de uma tira elástica de borracha são:

- extensivo: comprimento L.
- intensivo: tensão $\tau > 0$.

Variação da energia potencial de uma tira de comprimento L: $\delta U_p = -\tau\, \delta L$. Mas a energia total $U + U_p$= constante, onde U é a energia interna da borracha,

$$\delta U = -\,\delta U_p = \tau\, \delta L.$$

Em geral, $dU = TdS + \tau\, dL$,

$T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_L$ = temperatura,

$\tau = \left(\dfrac{\partial U}{\partial L}\right)_S$ = tensão exercida <u>sobre</u> a tira de borracha.

Experimentalmente se verifica (dentro de certos limites) que:

a) $\tau = A(L)\, T$ (para L fixo), com $A(L) = b\dfrac{L - L_o}{L_1 - L_0} > 0$, sendo b, L_0, L_1 constantes e $L_0 < L < L_1$.

b) $C_L = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_L = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_L = cL_0$ = constante > 0 (o calor específico a comprimento fixo é constante).

Estas duas propriedades experimentais têm como conseqüência:

a) Aquecendo-se a borracha a tensão constante, ela se contrai, ou seja, $\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau < 0$:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau = -\frac{\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_T} = -\frac{A(L)}{TA'(L)} = -\left(\frac{L-L_0}{T}\right) < 0 .$$

b) A borracha se aquece por estiramento súbito (adiabático), isto é, $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S > 0$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L} .$$

Pela relação de Maxwell proveniente da energia livre de Helmholtz,

$$dF = -SdT + \tau\, dL, \quad -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial L} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L ,$$

a razão acima pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L} = \frac{\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L} = \frac{TA(L)}{C_L} > 0 .$$

c) A temperatura da borracha não se altera por contração livre, isto é, $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_U = 0$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L} = -\frac{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + \tau\right]}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L} = -\frac{\left[-TA(L) + \tau\right]}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L} = 0 .$$

Para que a expressão acima seja nula, é necessário que $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$, tendo como conseqüência $U = U(T)$ apenas. Integrando C_L em T:

$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L = c\,L_0$, portanto, $U(T) = c\,L_0 T$ => $\frac{1}{T} = \frac{cL_0}{U}$.

Isso nos permite obter a relação fundamental da tira de borracha [8], através da integração da forma diferencial exata

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\tau}{T}dL = \frac{cL_0}{U}dU - b\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}dL,$$

$$S = S_0 + cL_0 \ln\frac{U}{U_0} - \frac{1}{2}b\frac{(L - L_0)^2}{L_1 - L_0} .$$

7. Referências

[1] J. Gough, Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester **1**: 288 (1805).
[2] J. P. Joule, Phil. Trans. Roy. Soc. A **149**: 91 (1859).
[3] H. Staudinger, Berichte der dt. Chemischen Gesellschaft **53:** 1073 (1920).
[4] G. Marx, J. Ogborn, P. Tasnadi, Eur. J. Phys. **5**: 232 (1984).
http://www.iop.org/EJ/abstract/0143-0807/5/4/008
[5] Mark. I. Liff, The Physics Teacher **42**: 536 (2004).
http://scitation.aip.org/journals/doc/PHTEAH-ft/vol_42/iss_9/536_1.html
[6] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, The Feynman Lectures on Physics (Addison-Wesley, Reading, MA, 6a. ed., 1977), vol. I, pg. 44-1 – 44-2.
[7] http://faraday.physics.uiowa.edu/heat/4F30.70.htm
[8] H. B. Callen, Thermodynamics and an introduction to thermostatistics (John Wiley & Sons, New York, 2a. ed., 1985), seção 3.7, pg. 80.