

EL CARBURO DE CALCIO Y LA "HIDROLITA" COMO GENERADORES DE COMBUSTIBLE EN EL LABORATORIO

RESUMEN

Las reacciones entre el carburo de calcio y el hidruro de calcio (hidrolita) frente a una sustancia tan común como el agua, constituyen un interesante recurso didáctico para la enseñanza de la Química en los niveles preuniversitarios. Para ello se proponen una serie de experiencias secuenciadas con la finalidad de poner de manifiesto y comprender algunos de los principios fundamentales de la Química a través de la observación y análisis de fenómenos específicos, de la toma de medidas cuantitativas y del cumplimiento de las normas de seguridad con sustancias inflamables.

Entre los objetivos que se pretenden conseguir figuran el conocer las propiedades y aplicaciones de dos productos industriales, obtener dos combustibles con numerosas aplicaciones en la industria química y analizar algunas propiedades características del acetileno y el hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

Dos compuestos de calcio, el hidruro y el carburo, sirven para poner en práctica importantes contenidos incluidos en el actual currículo del Bachillerato: los cambios materiales y energéticos en procesos químicos, la importancia de las reacciones químicas en la sociedad, la aplicación de la química del carbono en la industria, la obtención de sustancias en el laboratorio, el estudio de reacciones de combustión, la valoración de sustancias ácido-base y el estudio de un combustible no contaminante como el hidrógeno.

Otro aspecto a considerar es el papel del agua en estas reacciones, generalmente conocida por sus propiedades refrigerantes y de disolvente universal, pero menos como reactivo.

Se analizará también la capacidad que tienen tanto el carburo como el hidruro de calcio de servir como generadores de combustible cuando reaccionan con el agua, produciendo acetileno e hidrógeno respectivamente. El hidrógeno lanzará en este siglo una nueva



Fernando I. de Prada Pérez de Azpeitia
Dpto. Física y Química. IES. LAS LAGUNAS. Rivas-Vaciamadrid, MADRID
pradaperez@hotmail.com



José L. de Luis García
Dpto. Física y Química. IES. ROSA CHACEL. Colmenar Viejo (MADRID);
jluis62@eresmas.com

revolución industrial, tan poderosa en sus impactos comercial, social y político como el carbón y el vapor en el siglo XIX, y el petróleo y el motor de combustión interna en el XX. La preocupación por obtener nuevas fuentes de energía respetuosas con el medio ambiente es grande y en este sentido se está experimentando, entre otras, con pilas de combustible alimentadas con hidrógeno

I. EL CARBURO DE CALCIO EN EL LABORATORIO

En 1862 Friedrich Wholer obtuvo por primera vez el carburo de calcio y su aplicación para obtener acetileno, que ya había sido producido en 1836 por Edmond Davy. En 1897 se empezaron a utilizar las primeras lámparas de carburo en bicicletas y en exploración de minas y cuevas, hasta que en la década de 1930 fue sustituido por sistemas de iluminación eléctrica y en los 40 su uso ya era considerado obsoleto, excepto en espeleología, donde todavía se utiliza debido a las características de la luz que proporciona el acetileno producido. El "carburetero" es un reactor que consta de 2 compartimentos, uno superior para el agua y otro inferior para el carburo cálcico. El superior tiene un tornillo regulador del flujo de agua, una salida de respiración y otra para el gas que se conecta mediante un tubo de plástico al casco. Un instrumento semejante es utilizado por los poceros como sistema de alarma cuando la falta de oxígeno apaga la llama.

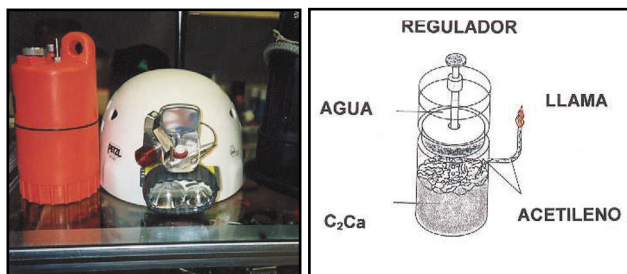
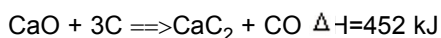
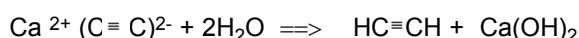


Foto 1 y 2. "Carburetero" con casco de espeleología y Sección de un "Carburetero"

El carburo de calcio es un producto industrial que se prepara por reacción directa del calcio o de su óxido con carbón de coque a temperaturas del orden de 2000° en horno eléctrico:



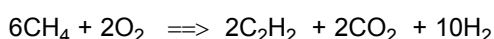
El carburo de calcio puro es una sustancia cristalina, incolora, constituida por iones Ca^{2+} y $(\text{C} \equiv \text{C})^{2-}$, presenta características iónicas, su estructura es de tipo NaCl, pero de simetría tetragonal en vez de cúbica, ya que la forma del anión origina un alargamiento de una de las aristas del cubo. Es una sal de acetileno que se hidroliza con facilidad. La hidrólisis es una reacción de protólisis en la que un ácido diprótico débil (acetileno) se forma a partir de su base conjugada (ion acetiluro), la cual acepta 2 protones de un ácido más fuerte (agua).



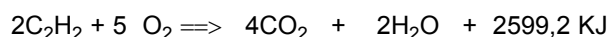
Midiendo el volumen ocupado por el gas, en las condiciones de la experiencia, se puede deducir la cantidad de acetileno producido, y a partir de aquí la cantidad de carburo de calcio que lo originó. El acetileno es ligeramente soluble en agua (1040 mL/L a 20 °C) por lo que se debe recoger en disolución acuosa de cloruro de sodio en la que es menos soluble.

En el laboratorio, esta reacción se puede realizar fácilmente, aunque tomando algunas precauciones. Si partimos del producto bruto, el acetileno se obtiene contaminado con trazas de hidruros de fósforo, arsénico y azufre, que son los que le dan el olor desagradable característico.

El acetileno es el primer compuesto de la serie de los alquinos y el único importante desde el punto de vista industrial. Actualmente se obtiene a partir de derivados del petróleo, como el metano, mediante oxidación parcial a elevada temperatura (1500°C):



Es explosivo cuando se calienta o comprime:



La energía libre estándar de formación es positiva (209,2 kJ/mol), lo que significa que la molécula es inestable y tiene tendencia a descomponerse.

La llama de oxígeno y acetileno alcanza elevadas temperaturas, más de 3000 °C, la mayor de todos los combustibles, debido a la cantidad de calor que se libera en la descomposición del acetileno, a la que hay que sumar el calor de combustión del carbono y del hidrógeno. En el aire arde con llama luminosa muy humeante, con depósito de negro de humo, debido a la combustión incompleta del carbono.

Aplicaciones del carburo de calcio:

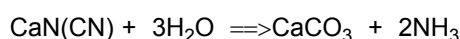
→ El carburo de calcio se ha utilizado tradicionalmente para la obtención de acetileno, uno de los productos intermedios más importantes en la industria química. El acetileno o etino es un reactivo de partida de un gran

número de productos para síntesis orgánica industrial (aunque está siendo sustituido por el etileno en algunos casos): cloruro de vinilo para plásticos, cianamida cálcica, caucho neoprénico, acetato de vinilo, disolventes, éteres y esteres vinílicos y también para soldadura autógena y cortado de metales.

→ En el proceso de fabricación del acero, el carburo de calcio ha experimentado un desarrollo muy importante en los últimos años: mejora la colabilidad y limpieza del acero, restringe los humos y evita la reoxidación de las ferroaleaciones, debido a ser un fuerte reductor y desoxidante que disminuye eficazmente los óxidos como FeO y MnO.

→ En la determinación del contenido de agua de un alimento y medir de manera rápida el contenido de humedad en mezclas y pastas de suelos, arena, arcilla u otros materiales granulares. El método se basa en la cantidad de gas producido que es directamente proporcional a la cantidad de agua presente en la muestra. El porcentaje de humedad se obtienen mediante un manómetro que mide la presión producida por el gas.

→ En la obtención de cianamida cálcica, utilizada como abono nitrogenado, por el método de Frank-Caro: $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \Rightarrow \text{CaN}(\text{CN}) + \text{C}$ producto que reacciona con la humedad del suelo hidrolizándose a amoníaco:



→ En algunos países, como Camerún, se utiliza el carburo de calcio como método de inducción floral, con el fin de obtener cosechas durante todo el año de productos muy perecederos, como la piña, que no es posible almacenarlos con vistas a abastecer el mercado regularmente. El Reglamento de la C.E. prohíbe esta práctica y obliga a seguir una floración natural.

EXPERIENCIAS DIDÁCTICAS CON EL CARBURO DE CALCIO

Material y reactivos

Embudo con llave, soporte con pinza de matraz, matraz de destilación de 250 mL, matraz erlenmeyer de 100 mL, globo de plástico, pinza metálica, mechero de gas, tapón de goma, tapón perforado, tubo de desprendimiento, probeta graduada, termómetro, barómetro, cristizador, cápsula de porcelana, embudo y frasco lavador.



Foto 3. Montaje para la determinación de la pureza del carburo de calcio

Carburo de calcio, agua, cloruro de sodio, agua de cal (disolución saturada de hidróxido de calcio).

A) Determinación de la pureza del carburo de calcio por gasimetría

Procedimiento experimental

- Realizar el montaje de la foto 3, ajustando los cierres para que no se produzca pérdida del gas.
- Llenar el cristizador con disolución saturada de cloruro de sodio en agua
- Se añaden 15 mL de agua al embudo con la llave cerrada
- Se añade al matraz unos trozos de carburo previamente pesados (0,5 g) procurando que esté el mínimo tiempo en contacto con el aire, y se cierra rápidamente.
- Se deja caer lentamente, gota a gota, el agua sobre el carburo de calcio.
- El gas desprendido circula por el tubo lateral hasta llegar a la probeta invertida desplazando al agua. Cuando haya cesado el desprendimiento de gas, se esperan unos cinco minutos para que la probeta adquiera la temperatura ambiente.
- Se mide la temperatura y presión en el momento de la experiencia. El volumen es preferible medirlo a igual presión interior y exterior (los mismos niveles dentro y fuera de la probeta). Para determinar la presión parcial del acetileno seco hay que tener en cuenta que el gas recogido en la probeta es en realidad una mezcla de acetileno y de vapor de agua, por lo que la presión total debida a ambos gases es igual a la ambiente, obtenida en un barómetro. A esta presión le restamos la del vapor de agua saturada de cloruro de sodio.

t °C	h mm Hg	t °C	h mm Hg	t °C	h mm Hg	t °C	h mm Hg
11	7,4	15	9,7	19	12,4	23	15,9
12	7,9	16	10,3	20	13,2	24	16,9
13	8,5	17	11,0	21	14,1	25	17,9
14	9,1	18	11,7	22	15,0	26	19,0

Tabla 1. Presión máxima de vapor de agua sobre disoluciones saturadas de NaCl

→ Completar la tabla de datos y obtener el % de pureza del carburo de calcio

Tabla de Datos:

CaC ₂ (g)	Vol. C ₂ H ₂	T. Amb. °C	Presión Amb.	Presión C ₂ H ₂	Pureza CaC ₂ %

B) Propiedades del acetileno

Se comprueban dos propiedades características del acetileno:

Inflamabilidad: utilizando una cápsula de porcelana con agua, añadir un trozo de carburo de calcio y con una cerilla observar las características de la llama.

Colocando encima de la llama de la cápsula de porcelana un embudo conectado mediante una goma a un frasco lavador con disolución de agua de cal, se observará que después de burbujear unos segundos se produce un enturbiamiento debido a la formación de carbonato de calcio, que si se deja burbujear más tiempo se vuelve transparente debido a la formación de bicarbonato de calcio.

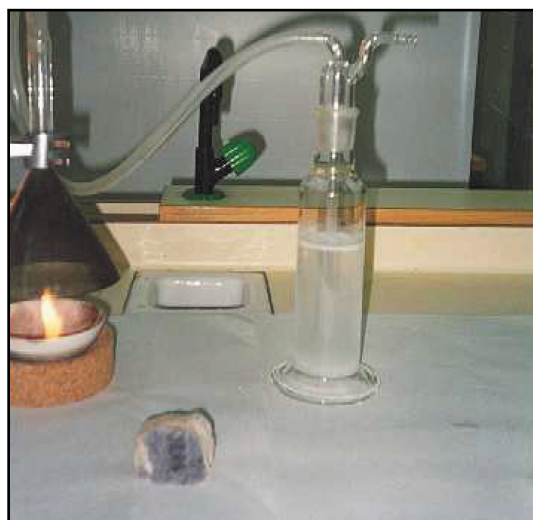
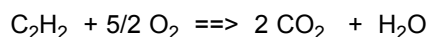
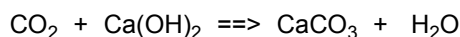


Foto 4. Reconocimiento del CO₂ producido en la combustión del acetileno

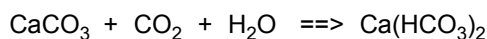
Reacción de combustión:



Reconocimiento del CO₂:



Formación de bicarbonato:



Explosión con aire: Se añade un trozo pequeño (del tamaño de una lenteja) de carburo de calcio en un matraz erlenmeyer de 100 mL con agua. Inmediatamente se ajusta un globo a la boca del matraz. El globo se hinchará a medida que se va produciendo el acetileno. Una vez terminada la reacción se estrangula el globo para que no escape el gas y se hace un nudo. Se aproxima el globo sujeto con una pinza a la llama de un mechero tomando las precauciones necesarias y se comprueba la detonación del acetileno con el aire.

Cálculos y cuestiones:

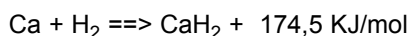
- Formular y ajustar la reacción de obtención de acetileno
- ¿Se podría utilizar este método para obtener la masa molecular del hidrocarburo?
- Escribir y ajustar las reacciones correspondientes a la combustión del acetileno hasta dióxido de carbono y agua, y a la combustión incompleta con cantidad de oxígeno insuficiente.
- Explica el proceso de reconocimiento del dióxido de carbono producido en la combustión del acetileno
- Realiza los cálculos para determinar la pureza del carburo de calcio inicial
- ¿Qué volumen de acetileno medido en condiciones normales se podría obtener a partir de 1 g de carburo de calcio puro?
- ¿Cuál es el origen de las impurezas que presenta el carburo de calcio?

II. EL HIDRURO DE CALCIO EN EL LABORATORIO

El nombre comercial más extendido del hidruro de calcio es el de "hidrolita". Es un sólido cristalino, blanco o grisáceo, no natural que al reaccionar con agua, a temperatura ambiente, genera hidrógeno. Esta reacción se puede utilizar didácticamente, bien mediante la valoración del hidróxido obtenido o con la medida del volumen de hidrógeno desprendido para deducir el metal que forma parte del hidruro metálico y comprobar algunas propiedades características del hidrógeno.

Síntesis: El calcio reacciona directamente con el hidrógeno entre 200°C y 400°C formando hidruro de calcio, compuesto estable en oxígeno seco a temperaturas elevadas, constituyendo un excelente agente reductor.

Se produce con especial violencia cuando la reacción se ha iniciado, prosiguiendo a través de todo el metal debido al calor de la reacción que se libera, sin necesidad de aportar más energía exterior:



Propiedades:

→ El hidruro de calcio presenta carácter iónico como queda confirmado por la concordancia entre el valor de la energía reticular calculado y el obtenido de datos experimentales mediante el ciclo de Born-Haber. La estructura es la del PbCl_2 en la que los iones metálicos forman una estructura, aproximadamente, hexagonal compacta, con distancia Ca-Ca (3,60 Å) más corta que en la estructura cúbica compacta del metal (3,93 Å). Energía reticular = - 2424 KJ/mol

→ Punto de fusión: 816 °C (bajo gas hidrógeno). Temperatura de descomposición: 675 °C. Excepto el LiH que funde a 680 °C con descomposición parcial, todos los hidruros alcalinos y alcalinotérreos se

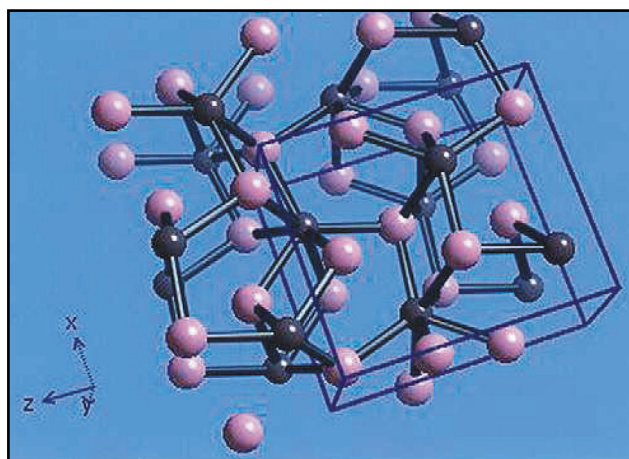


Foto 5. Estructura del hidruro de calcio

descomponen por debajo de la temperatura de fusión. Sin embargo, ha sido posible realizar la fusión del CaH_2 , disuelto en un eutéctico formado por LiCl-KCl, que funde a 360 °C. Esta temperatura es suficientemente baja para permitir la electrólisis del CaH_2 disuelto, y determinar la cantidad de H_2 desprendido en el ánodo, sin la indeterminación producida por el desprendimiento de hidrógeno en toda la masa por descomposición térmica del hidruro.

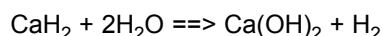
→ Densidad: 1700 Kg/m³.

→ Solubilidad en agua: se descompone por el agua.

→ Solubilidad en disolventes orgánicos: se descompone por ácidos orgánicos y alcoholes de baja masa molecular.

→ No conductor en estado sólido

→ Con el agua reacciona violentamente con desprendimiento de hidrógeno formándose cal apagada. La liberación de hidrógeno es mucho más violenta que la que se produce en la reacción del calcio con agua.



El hidruro de calcio produce por átomo de calcio doble cantidad de hidrógeno que el calcio metálico. Por esta razón se emplea en algunos casos como generador de hidrógeno. Teóricamente 42 gramos de hidruro de calcio desprenden 4 gramos de hidrógeno (44,8 litros de gas en condiciones normales de presión y temperatura). En la práctica 1 kilogramo de hidruro de calcio produce cerca de un metro cúbico de hidrógeno.

→ Es un reductor energético. El ión H^- posee un poder reductor elevado, por ello los hidruros alcalinos y alcalinotérreos reaccionan con el agua con desprendimiento de hidrógeno. $\text{H}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2$

Potencial de semireacción: $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{e}^- = \text{H}^- (\text{aq})$
 $E_0 = -2.25\text{v}$

El cloruro de sodio puede ser reducido a sodio con hidruro de calcio y el monóxido de carbono a metanal.

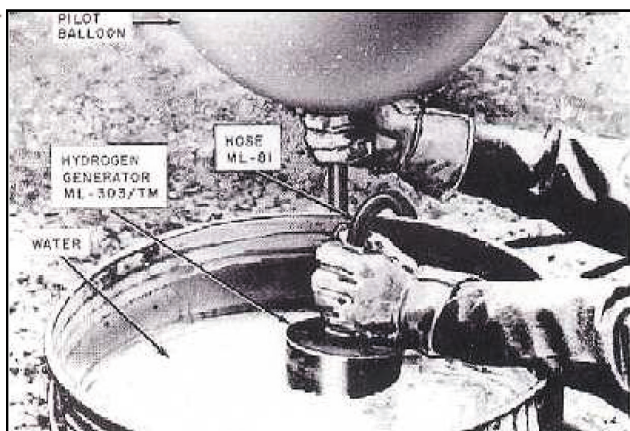


Foto 6. Generador de hidrógeno para cargar globos meteorológicos

Aplicaciones:

- Agente desecante.
- Reactivo analítico en Química orgánica.
- Agente reductor fuerte.
- Limpiador de obstrucciones en pozos de petróleo.
- El hidruro de calcio actúa como catalizador de hidrogenación en la conversión del etileno en etano.
- Método de análisis para la determinación del agua en muestras de líquidos y sólidos.
- Generador portátil de hidrógeno en aeronáutica y meteorología. Los globos meteorológicos de hidrógeno ("pilot balloon") se emplean para determinar la velocidad del viento a varias altitudes y la altura de las nubes, pudiendo incorporarse en algunos modelos un radiosonda para medir la temperatura y humedad.

EXPERIENCIAS DIDÁCTICAS CON EL HIDRURO DE CALCIO

Material y reactivos

Probeta de 250 mL, bureta, pipeta, embudo, agitador magnético, matraz erlenmeyer, vaso de precipitados, cristallizador, vidrio de reloj, tapón perforado, tubo de goma, guantes y gafas de seguridad.

Hidruro de calcio ("hidrolita"), agua destilada, indicador ácido-base, ácido clorhídrico, papel azul de cobalto y sulfato de cobre (II) anhidro.

A) Identificación del metal de un hidruro

Se puede determinar el metal que acompaña al hidrógeno en un hidruro mediante la reacción con agua según: $XH_n + nH_2O \Rightarrow X(OH)_n + nH_2$

$$N^\circ \text{ moles } XH_2 = N^\circ \text{ moles } X(OH)_2$$

$$\text{Masa de hidruro/Masa molecular} = N^\circ \text{ moles } X(OH)_n$$

Conocida la masa inicial de hidruro, y el número de moles de $X(OH)_n$ se puede determinar la masa molecular del hidruro utilizado y en consecuencia, averiguar

cuál es la naturaleza del metal alcalinotérreo. El número de moles del hidróxido se determina a partir del punto de equivalencia en su neutralización utilizando una volumetría con ácido clorhídrico 1,5 M.

Procedimiento experimental

- Realizar el montaje de la fotografía nº 3.
- Pesar con exactitud una masa del orden de 0,15 gramos del hidruro. Anotar la masa y tener en cuenta la pureza de que se parte.
- Añadir el agua gota a gota sobre el hidruro hasta que reaccione totalmente.
- Tomar 25 mL de la disolución resultante de $X(OH)_n$, verter en un erlenmeyer de 100 mL con unas gotas de disolución de fenolftaleína.
- Llenar la bureta con una disolución 1,5 M de ácido clorhídrico.
- Dejar que el ácido clorhídrico caiga de la bureta lentamente en el erlenmeyer que contiene la disolución de hidróxido metálico hasta que se alcance el punto de equivalencia, detectable al volverse la disolución incolora.
- Repetir la valoración con otra muestra de igual volumen.

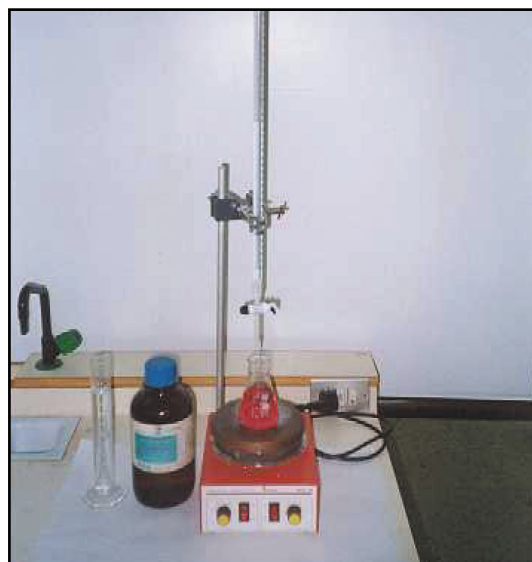


Foto 7. Valoración con ácido clorhídrico

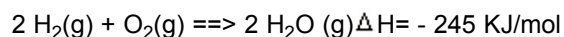
B) Propiedades del hidrógeno

Esta misma reacción es susceptible de ser utilizada para medir el volumen de hidrógeno desprendido. A partir de la ecuación de los gases ideales, se calcula el número de moles de hidrógeno obtenidos y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción podemos llegar por otra vía a la determinación del metal que forma el hidruro.

El hidrógeno se reconoce por ser un gas incoloro, inodoro, no tóxico ni corrosivo, incombustible, menos denso que el aire (14 veces más ligero que el aire), formar mezcla detonante con el oxígeno, originar agua en su combustión y por su llama azulada muy calorífica. A igualdad de peso es el combustible de tipo ordinario

más eficiente de todos. Estas propiedades se pueden comprobar a partir del hidrógeno recogido en la probeta invertida dentro del cristallizador.

En primer lugar, se da la vuelta a la probeta y se acerca a la boca una cerilla encendida. Se produce una pequeña detonación del hidrógeno con el oxígeno del aire formándose gotitas de vapor de agua y produciendo un sonido característico denominado "armónica química". Así mismo se puede comprobar que el hidrógeno al ser menos denso que el aire ha permanecido en el interior de la probeta invertida. La reacción es exotérmica, liberándose energía en forma de calor, luz y sonido:



El hidrógeno y el aire explotan cuando la mezcla contiene entre un 4% y un 75% de hidrógeno. Fuera de este rango la llama arde silenciosamente. Esto se explica por la dependencia exponencial de la velocidad de reacción con la temperatura. Cuando la energía de una reacción exotérmica no puede disiparse, la temperatura de la reacción se incrementa y ésta se acelera.

Se puede comprobar antes de realizar la combustión descrita que aunque la temperatura del hidrógeno es próxima a la del aire, sin embargo se siente frío en la mano. Esto es así porque el hidrógeno es mejor conductor del calor que el aire y absorbe calor de la mano más rápidamente.

En segundo lugar, se recogen algunas gotas del líquido formado y se comprueba que es agua utilizando papel azul de cloruro de cobalto o colocando en un vidrio de reloj unas gotas sobre sulfato de cobre (II) anhidro, que se volverá azul

Cálculos y cuestiones:

1. Realiza los cálculos indicados anteriormente para determinar la masa molecular del hidruro e identificar el metal que forma parte del hidruro.
2. Escribe la reacción ajustada entre el hidruro de calcio y el agua, y la que tiene lugar durante la valoración.

3. Calcula utilizando la ecuación general de los gases los moles de hidrógeno obtenidos y a partir de la estequiometría determina la masa molecular del hidruro.

4. Compara el valor obtenido mediante el método volumétrico con el obtenido con el método gasimétrico. ¿Qué método es más preciso?

5. Al tratar con agua un hidruro metálico de 0,84 g se liberó 896 mL de H₂ en c.n. ¿Cuál es la masa molecular del hidruro?

6. Para neutralizar la disolución obtenida como resultado de la reacción del CaH₂ con agua se gastó 43,67 mL de masa con la parte en masa de HCl igual a 29,2% y densidad 1,145 g/mL. ¿Qué volumen de H₂ medido en condiciones normales se desprendió?

Precauciones y tratamiento de residuos

→ Los reactivos de calcio utilizados en contacto con el agua producen sustancias inflamables. Debe tenerse cuidado de realizar las experiencias en un lugar ventilado o en vitrina.

→ El hidruro de calcio es corrosivo y combustible. Frases de riesgo : R11, R15, R34.

→ Tanto las mezclas de acetileno-aire y hidrógeno-oxígeno son explosivas en un amplio intervalo de concentraciones, por lo que han de tomarse las debidas precauciones, no debiendo existir ninguna llama a una distancia menor de 3 m del generador de combustible.

→ A elevadas concentraciones el acetileno puede causar asfixia por desplazamiento de aire. Sin efecto para la piel y los ojos. Frases de Riesgo y seguridad: R5, R12, S9, S16, S33.

→ En caso de incendio originado por el carburo cálcico o el hidruro de calcio no utilizar agua para intentar apagarlo, utilizar extintores de polvo químico, tierra o arena seca.

→ Cuando se ha terminado la experiencia, se lleva el matraz generador a la vitrina y se añade agua hasta que el exceso del reactivo de calcio utilizado se halla descompuesto totalmente. A continuación se añade ácido clorhídrico para disolver el residuo y se lava el material en el sumidero con gran cantidad de agua. .

BIBLIOGRAFÍA

- 1) BREWER, R. y col. "Curso práctico de Química Orgánica". Ed. Alhambra. Madrid. **1982**
- 2) GUTIERREZ RÍOS, E. "Química Inorgánica". Ed. Reverte. Barcelona. **1978**
- 3) MORRISON Y BOYD. "Química Orgánica". Ed. A.W.Longman. México. **1998**
- 4) B.V. NEKRASOV "Química general". Ed. Mir.Moscú. **1988**
- 5) SHAKHASHIRY B.Z. "Chemical Demonstration" Vol.I .Ed.The University of

Wisconsin Press. **1983**

- 6) TED LISTER. The Royal Society of Chemistry "Experimentos de Química clásica". Ed. Síntesis. Madrid. **2002**

- 7) VOLLHARDT, K. y SCHORE, N. "Organic Chemistry". Ed.W.H. Caleman. New York. **2001**

Páginas de internet de empresas químicas:

www.carbuos.com

www.airliquide.com