

“混合型晶体”的学科理解、试题分析和教学建议

卓峻峭¹, 牟迪², 齐巧刚³

(1 重庆市教育科学研究院, 重庆 400015; 2 杭州学军中学, 浙江杭州 310012; 3 重庆市南开中学校, 重庆 400030)

摘要:《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》新增混合型晶体内容,旨在增进学生对晶体结构分类的认识,丰富结构决定性质的教学案例。教学实践中,往往从微粒间作用类型的多样性界定混合型晶体,不仅没有从本原上揭示混合型晶体的结构特征,而且造成对一些晶体类型的错误认知。通过对混合型晶体的深入研究,明确石墨是“分子晶体+共价晶体”的混合型晶体,理清混合型晶体的概念和特征,分析部分相关的高考试题,为晶体结构的教学和备考提供借鉴。

关键词: 晶体类型; 混合型晶体; 学科理解; 高考试题

文章编号: 1005-6629(2025)08-0082-05 **中图分类号:** G633.8 **文献标识码:** B

分类是根据研究对象的共同点和差异点,将它们区分为不同种类和层次的科学方法。科学的分类能够反映事物的本质特征,有利于人们分门别类地进行深入研究^[1]。学习晶体结构时,可将晶体简单地分为分子晶体、共价晶体、金属晶体和离子晶体四种类型。2025年1月浙江高考试题和2023年重庆高考试题要求考生判断题设中晶体是否属于“混合型晶体”,引起师生的热烈讨论。本文基于教材文本,通过深入探讨“混合型晶体”的概念和特征,分析阐释相关高考试题,为晶体结构的教学和备考提供借鉴。

1 对“混合型晶体”的学科理解

1.1 课程标准和中学教材中的“混合型晶体”

《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》(以下简称“课程标准”)在“模块2 物质结构与性质”的“主题2 微粒间的相互作用与物质的性质”的“内容要求”模块要求“知道介于典型晶体之间的过渡晶体及混合型晶体是普遍存在的”,在“教学提示”模块建议将“混合型晶体”作为情境素材^[2]。

梳理各种版本教材对“混合型晶体”的描述见表1。教材内容有以下特点:一是五个版本教材均提到石墨中的三种作用力——层内共价键和大 π 键(或称“离

表1 教材中对“混合型晶体”的描述

版本	描述
人教版	混合型晶体:(1)石墨中 sp^2 杂化碳原子通过共价键形成平面六元并环结构;(2)石墨晶体层状结构之间靠范德华力维系;(3)二维结构内碳原子p轨道中电子可以在整个平面内运动(形成大 π 键),石墨具有类似金属晶体的导电性 ^[3] 。
鲁科版	晶体结构的复杂性:石墨晶体中既有共价键,又有范德华力,同时石墨晶体还具有金属键的特性。这种特殊的结构决定了石墨具有某些独特的性质,可用于制造电极、润滑剂、铅笔芯、原子反应堆中的中子减速剂等 ^[4] 。
苏教版	拓展视野:(1)石墨晶体二维网状结构层内碳原子以共价键结合,层间为分子间作用力,因此石墨晶体是一种混合晶体;(2)层内相邻碳原子的p轨道形成大 π 键,电子可在层内运动,石墨具有导电性;(3)层间是以分子间作用力相结合的,层与层之间容易发生相对滑动而具有良好的润滑性 ^[5] 。
沪科版	(1)某些晶体的内部同时存在多种不同的微粒间作用力,所以会具有不同晶体类型的特性,这类晶体称为混合型晶体,石墨晶体就是一种典型的混合型晶体;(2)石墨晶体层与层之间存在范德华力导致质地很软;(3)层内碳原子形成共价键和离域 π 键,石墨可以导电 ^[6] 。
人教2007年版	石墨晶体中,既有共价键,又有金属键,还有范德华力,不能简单地归属于其中任何一种晶体,是一种混合晶体 ^[7] 。

域 π 键”,或只提p轨道平行重叠)、层间范德华力;二

是人教版和沪科版明确提出了“混合型晶体”；三是教材均指出石墨层内电子运动使其具有导电性；四是鲁科版和沪科版教材以石墨为例建构“结构决定性质，性质决定应用”的学科核心观念。

混合型晶体是指晶体内部同时存在多种类型化学键或作用力的晶体结构。常见的微粒间作用力包括共价键、金属键、离子键、分子间作用力等。各版本教材对石墨晶体中微粒间作用力的分析见表2。

表2 教材对石墨晶体中微粒间作用力的分析

版本	微粒间作用力
人教版	① 共价键 ② 范德华力 ③ 大 π 键(隐性)
鲁科版	① 共价键 ② 范德华力 ③ 大 π 键/金属键(显性)
苏教版	① 共价键 ② 分子间作用力 ③ 大 π 键(显性)
沪科版	① 共价键 ② 范德华力 ③ 离域 π 键(显性)
人教2007年版	① 共价键 ② 范德华力 ③ 金属键

查阅常用大学教材,如师范类《无机化学》^[8]、中科大《无机化学》^[9]和北大《结构化学基础》^[10],均没有介绍混合型晶体的内容。

1.2 对“混合型晶体”的讨论

四个版本教材均有以石墨为混合型晶体的典型案例。关于石墨中微粒间作用力和混合型晶体的定义,有以下几点需要讨论。

1.2.1 大 π 键是否属于共价键

如果大 π 键属于共价键,那么石墨中微粒间仅有共价键和范德华力两种作用力。大 π 键与普通 π 键类型,都是由平行的 p 轨道重叠形成,从这个角度讲大 π 键属于共价键。不同的是,石墨大 π 键中电子可以在碳原子层状结构内运动而使石墨具有导电性,与金属晶体中自由电子相似。鲁科版教材认为这种大 π 键有金属键的性质^[11];人教2007年版教材甚至称这种大 π 键为金属键^[12],但新版教材中已删除^[13]。

综上,大 π 键属于共价键,石墨中的大 π 键有金属键的性质已是共识。讨论石墨属于混合型晶体时,不应将其排斥在共价键之外。

1.2.2 分子晶体和离子晶体中微粒间的作用力

人教版教材中对分子晶体的定义是“只含分子的晶体称为分子晶体”^[14]。该定义只关注构成晶体的微粒类型而未关注微粒间的作用力。从微粒间作用的角

度分析,多原子分子(排除氦、氩等单原子分子)形成的分子晶体(如 CO_2 、苯、 C_{60} 等)中必定既有共价键又有范德华力,显然这些晶体不属于混合型晶体。此外,冰中存在多种微粒间作用力:分子内有共价键,分子间既有范德华力又有氢键,教材中仍认为冰是分子晶体。

人教版教材中对离子晶体的定义是“离子晶体是由阳离子和阴离子相互作用而形成的晶体”^[15]。基于此, NaCl 、 NaOH 和 Na_2O_2 都是离子晶体。从微粒间作用的角度分析, NaCl 中只有离子键, NaOH 和 Na_2O_2 中都既有离子键又有共价键,显然三者都属于离子晶体而不属于混合型晶体。

因此,微粒间同时存在共价键和范德华力或共价键和离子键的晶体不一定是混合型晶体,故从微粒间作用力种类数的角度界定“混合型晶体”存在一定的局限性。

1.2.3 混合型晶体的结构特征

除石墨外,黑磷、六方氮化硼和硒都是典型的混合型晶体。这些晶体中微粒间既有共价键又有范德华力,与分子晶体相似。这类混合型晶体中均存在无限大的层状分子结构或长链分子结构,这种无限延伸的大分子与共价晶体(也称原子晶体)相似。比如石墨和六方氮化硼中有六元并环层状结构,黑磷中磷原子通过三个共价单键形成褶皱层状结构(图1),硒中硒原子通过两个共价单键形成螺旋长链结构(图2)。

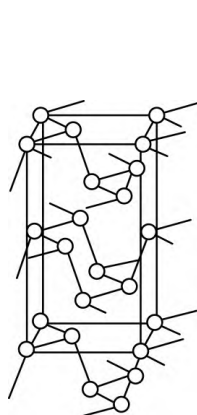


图1 黑磷晶体结构

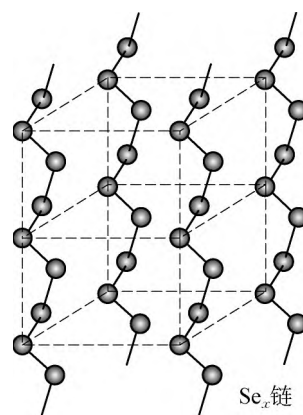


图2 硒单质晶体结构

典型的共价晶体,如金刚石、单晶硅等,其核心结构特征是原子通过共价键向三维空间延伸形成无限大分子,晶体中只有共价键而无分子间作用力。石墨、黑磷、六方氮化硼和硒等混合型晶体的核心结构特征是原子通过共价键在一维(硒)或二维(石墨、六方氮化硼

和黑磷)上延伸形成无限大分子,这些一维或二维的无限大分子在三维空间进一步堆积,在分子间作用力(通常是范德华力)作用下形成“分子晶体+共价晶体”的混合型晶体。

1.3 对混合型晶体的界定和分类

混合型晶体是指同时具有多种经典类型晶体的结构特征的晶体,其中结构特征包括微粒间相互作用、空间排列方式等。这类晶体无法严格归类为单一类型的晶体(如分子晶体、共价晶体等)。需要注意:(1)仅根据作用力的多样性(共价键、范德华力等)笼统界定为“混合型晶体”并不严谨,还要考虑晶体中微粒的具体结构;(2)简单地混合两种晶体得到的固溶体,如CaO和MgO固溶体、NaCl和KCl固溶体,阳离子在晶格中随机分布,这类晶体并不属于高中化学教材语境下的混合型晶体。

常见的混合型晶体主要有以下几类。

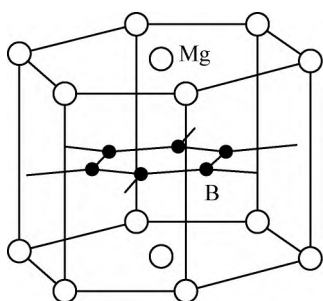


图3 MgB₂ 晶胞结构

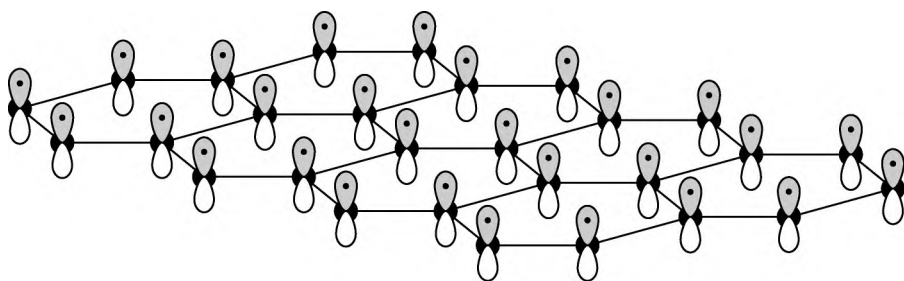


图4 MgB₂ 中 B_n⁻ 的无限延伸层状结构

1.3.3 “离子晶体+分子晶体”的混合型晶体

很多盐形成的结晶水合物[如CuSO₄·5H₂O、Na₂CO₃·10H₂O、KAl(SO₄)₂·12H₂O等]中的微粒既有阴阳离子又有中性分子,微粒间相互作用既有离子键又有范德华力,属于“离子晶体+分子晶体”的混合型晶体。

1.3.4 金属晶体参与形成的混合型晶体

金属原子通过金属键形成的晶体称为金属晶体。理论上金属原子簇、金属原子层等结构可与其他分子、离子等形成混合型晶体。然而由于金属原子簇、金属原子层的结构规整度不好控制,很难形成理想的混合型晶体,在高中阶段不常见。

2 “混合型晶体”相关试题分析

试题1(2025年1月浙江第13题节选) 某化合物

1.3.1 “分子晶体+共价晶体”的混合型晶体

前文已阐明石墨、黑磷、六方氮化硼和硒等是“分子晶体+共价晶体”的混合型晶体。

1.3.2 “离子晶体+共价晶体”的混合型晶体

MgB₂(见图3)中sp²杂化硼原子(带1个单位负电荷)通过共价键形成无限大的六元并环层状结构(见图4是石墨层状结构的等电子体),层间嵌入Mg²⁺形成纵向的“……层状阴离子+阳离子+层状阴离子+阳离子……”结构,可知MgB₂是“离子晶体+共价晶体”的混合型晶体。石墨嵌层化合物(在石墨层间嵌入金属离子K⁺、Na⁺、Li⁺等)都是“离子晶体+共价晶体”的混合型晶体。一些硅酸盐中形成无限大的硅酸根离子(如Na₂SiO₃固体中无独立的SiO₃²⁻),阳离子嵌入各种空隙中,这类晶体也属于“离子晶体+共价晶体”的混合型晶体。

Fe(NH₃)₂Cl₂的晶胞如图5所示,下列说法不正确的是()

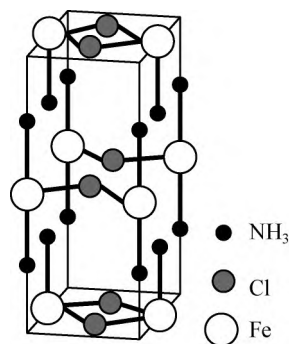


图5 Fe(NH₃)₂Cl₂ 的晶胞结构

A. 晶体类型为混合型晶体

观察晶胞结构发现,图中粗线表示Cl⁻和NH₃与Fe²⁺形成的共价键(配位键)。如果只分析底面结构

(不考虑 Fe^{2+} 竖直方向的 NH_3) , Fe^{2+} 与 Cl^- 的排布规律见图 6。

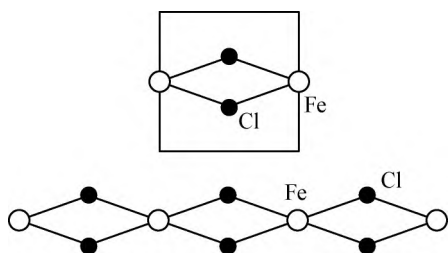


图 6 晶胞底面上 Fe^{2+} 与 Cl^- 的排布规律

图 6 分析表明: 晶体中 Cl^- 为二配位的桥连配体, 每个 Cl^- 都同时与 2 个 Fe^{2+} 配位; 每个 Fe^{2+} 都同时与 4 个 Cl^- 配位; 晶体中形成了 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_n$ 无限长链分子(属于共价晶体的结构特征)。类比对硒单质结构中 Se 长链结构的分析, $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 属于“分子晶体 + 共价晶体”的混合型晶体, A 选项说法正确。

分析微粒间作用力, 该晶体中有共价键(包括配位键和 NH_3 内共价键)和分子间作用力(范德华力), 还有学生错误认为 Fe^{2+} 和 Cl^- 之间存在离子键(应是配位键), 以此判断该晶体为混合型晶体, 这样的思路是不严谨的。

试题 2 (2023 年重庆第 9 题节选) 配合物 $[\text{MA}_2\text{L}_2]$ 的分子结构以及分子在晶胞中的位置如图 7 所示, 下列说法错误的是()

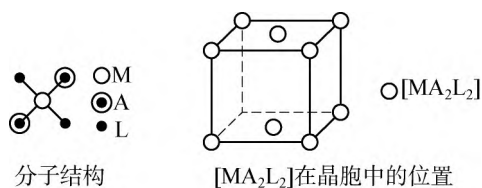


图 7 配合物分子结构以及分子在晶胞中的位置

D. 该晶体属于混合型晶体

$[\text{MA}_2\text{L}_2]$ 分子中每个配体(包括 A 和 L)都只与 1 个 M 配位, 没有桥连配体。每个 $[\text{MA}_2\text{L}_2]$ 都是独立的分子, 没有形成无限长链分子(没有共价晶体的结构特征)。该晶体属于分子晶体, D 选项说法错误。

从微粒间作用力角度分析, 该晶体中有共价键(包括配位键和配体内共价键)和分子间作用力(范德华力), 不能以此判断该晶体为混合型晶体。

3 “混合型晶体”教学建议

对晶体结构科学的分类能够反映晶体的本质特征, 有利于分门别类地深入研究晶体的性质和应用。“课程标准”增加混合型晶体, 旨在引导学生认识四种经典晶体类型的局限性: 对晶体的简单归类尽管条例鲜明, 却只是概括了最典型的事实; 要认识晶体结构的复杂性和多样性, 要具体案例具体分析, 而不是笼统归类^[16]。由此对混合型晶体的教学提出以下三点建议。

3.1 体会化学聚集思想, 增进对晶体类型的学科理解

“课程标准”同时要求教师增进学科理解, 形成对化学学科知识和方法的本原性认识^[17]。化学聚集思想是认识原子聚集得到分子, 再聚集为宏观物质的一般思路和方法。化学教师深刻体会化学聚集思想的内涵, 有利于引导学生建构化学聚集的认识视角和认识思路, 形成认识聚集态的结构化思维方式和方法。基于化学聚集思想认识晶体结构的思路(见图 8) 主要包括四点: 一是要在微观层面认识微粒的种类、尺寸和结构; 二是认识微粒聚集过程中涉及的相互作用方式和拓扑几何关系; 三是要在宏观层面认识晶体的类型、性质和应用; 四是要建立微观和宏观之间的联系。

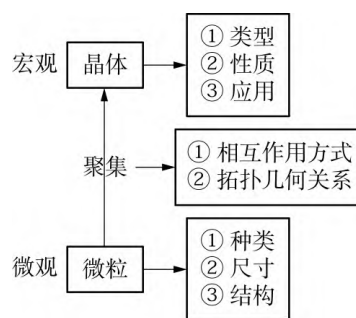


图 8 基于化学聚集思想认识晶体结构的思路

3.2 精选典型教学案例, 建立混合型晶体的结构模型

以“混合型晶体”的教学为例, 教师若只是按照教材编排顺序讲述概念和事实, 简单介绍石墨的成键结构和碳原子间各种相互作用的类型, 学生虽记住了“石墨是混合型晶体”的事实, 却不知道石墨是哪几种典型晶体类型形成的混合型晶体。

在“混合型晶体”的教学中, 建议增加黑磷和硒的结构作为教学案例, 引导学生寻根究底、多角度地理解

混合型晶体的结构特征。此外,要介绍不同于石墨和黑磷的“混合型晶体”案例,比如 MgB_2 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 等。要注意教学内容的深度和广度,不能只要求学生记忆案例中各种物质的具体结构,而是要借助这些典型案例深化学生对核心知识和核心概念的理解。

3.3 强调结构-性质关系,凸显化学学科价值

混合型晶体具有多种晶体的结构特征,亦具有多种晶体的性质和应用。混合型晶体教学的核心目标是在更复杂的体系中建构“结构决定性质,性质决定应用”的核心理念。在命题时不必考查学生对“混合型晶体”概念的辨析,而是要考查学生对混合型晶体特殊结构和性质的理解。以石墨为例,可用于制造电极、润滑剂和铅笔芯等。在石墨结构的基础上,科学家合成一系列石墨层间化合物,这些化合物中有很多都是混合型晶体。以锂离子电池为例,充电时负极材料石墨得电子,同时 Li^+ 嵌入石墨层间得到混合晶体 Li_xC_y , 其中 Li^+ 具有一定的可迁移性并且石墨层具有较好的导电性。放电时石墨层间嵌入的 Li^+ 向正极迁移。放电反应为 $Li_xC_y - xe^- = xLi^+ + C_y$ 。教学中要引导学生理解其他简单的晶体结构很难实现 Li_xC_y 的特殊功能,进一步深化“结构决定性质,性质决定应用”的学科核心理念。

参考文献:

[1] 王晶,毕华林主编. 普通高中教科书·化学必修一

(上接第 81 页)

单元作业作为课程的组成部分和课堂教学的延续,只有站在国家和民族的高点上,甄选主题情境,基于学科大概念,建构“情境、问题、知识、素养”一体化作业整体设计,才能从课程到教学,再到作业,完成“立德树人”任务的接力。

参考文献:

[1] 国务院办公厅关于新时代推进普通高中育人方式改革的指导意见[J]. 人民教育, 2019, (Z2): 10~13.
[2][9] 中华人民共和国教育部制定. 普通高中化学课程标准(2017年版 2020年修订) [S]. 北京: 人民教育出版

[M]. 北京: 人民教育出版社, 2020: 7.

[2][17] 中华人民共和国教育部制定. 普通高中化学课程标准(2017年版 2020年修订) [S]. 北京: 人民教育出版社, 2020: 40~42, 76.

[3][13][14][15] 吴国庆,李俊主编. 普通高中教科书·化学·选择性必修2·物质结构与性质[M]. 北京: 人民教育出版社, 2020: 78, 87, 90.

[4][11] 陈光巨,魏锐,王磊主编. 普通高中教科书·化学·选择性必修2·物质结构与性质[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2020: 99.

[5] 王祖浩主编. 普通高中教科书·化学·选择性必修2·物质结构与性质[M]. 南京: 江苏凤凰教育出版社, 2021: 84~85.

[6] 王韻华主编. 普通高中教科书·化学·选择性必修2·物质结构与性质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2023: 90~91.

[7][12][16] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·物质结构与性质(选修3) [M]. 北京: 人民教育出版社, 2007: 74.

[8] 北京师范大学无机化学教研室等. 无机化学(第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.

[9] 张祖德. 无机化学(2版) [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2014.

[10] 周公度,段连运. 结构化学基础(第五版) [M]. 北京: 北京大学出版社, 2017.

社, 2020.

[3] 范梦怡,刘鹂,苏永平. 素养立意的化学单元作业设计: 内涵探析与实践进阶[J]. 课程·教材·教法, 2024, 44(1): 135~142.

[4][5] 鲍文亮,李贝贝,周雯等. 大概念统领下单元作业的设计与实践——以“氧化还原反应和离子反应”单元为例[J]. 化学教学, 2023, (1): 83~87, 96.

[6] 李学书,胡军. 大概念单元作业及其方案的设计与反思[J]. 课程·教材·教法, 2021, 41(10): 72~78.

[7] 单旭峰. 基于高考评价体系的化学科考试内容改革实施路径[J]. 中国考试, 2019, (12): 45~52.

[8] 吕崧,吴亚男. 初中化学“初识酸和碱”单元作业的设计[J]. 化学教学, 2020, (6): 87~93.