

教育ノート

pH メーターのわかりやすい説明

林 久史

日本女子大学 理学部 物質生物科学科

(2011年9月8日受理)

要 旨 物質生物科学科の学生に試みた、pH メーター（ガラス電極）の仕組みについての解説を紹介する。pH メーターの「電池」としての側面に着目し、ガラス膜と試料溶液がともに「塩橋」を形成していることを図で示す。「化学ポテンシャル」のビジュアルな説明とそれを用いた「ネルンストの式」の導出を行い、ガラス膜による「膜電位」と、ネルンストの式との関係を明示する。

キーワード：pH メーター，ガラス電極，化学ポテンシャル，ネルンストの式，塩橋，電池，アモルファス

1. はじめに

以前に教育ノート¹⁾に記載した通り、私は物質生物科学科で「物理化学Ⅱ」と「化学反応論」、「溶液化学」という物理化学系の講義を担当しており、学生にいつも「講義に関係した質問」の提出を要請している。そうした質問の中に、次のような興味深いものがあった：「…今日、溶液化学で電池とネルンストの式、さらに pH メーターとの関係について習った。pH メーターの出力電圧がネルンストの式で記述できるというのはわかったが、なら pH メーターは電池ということか？もしそうなら、『pH を測定する溶液』や pH メーターの重要なパーツである『ガラス膜』は、電池の何に相当するのか？ここがよくわからない。また普通の電池では、溶液内にイオンが通る道筋があるが、ガラス膜をイオンが通りぬけられるとは思えない。それなのにどうして pH メーターは電池として成立するのだろうか？」ここまでまとまっていなくても、関連する質問や類似の質問をかなり多く受けてきた。中には、4～5回のやりとりで及んだこともあった。物質生物科学科には、物理や数学が必ずしも得意でない学生が少なくない。そうした学生に、電磁気学を基本から説明したり、いたずらに数式を展開したりしても、

あまり有効ではない。では、上記のような質問に対して、学生が納得できる回答をどのように提示すればよいか。色々と試行錯誤した結果、このノートに示す回答が、最も学生の納得度が高いことがわかった。pH メーターは、基本的な化学分析ツールのひとつであるので、その原理を納得させることには、一定のニーズがあろう。また、こうした試みを公開することは、分野外の先生の講義にもお役にたつところがあるかもしれない。以上のように考え、このノートを公開することにした。多少とも参考になれば幸いである。

2. 「電池」としての pH メーター

現在、Fig. 1 に原理を示したような複合型のガラス電極が、「pH メーター」として多く用いられている。これは、簡便のため、ふたつの電極をひとつにまとめたものであり、実用上は重宝だが、初学者の理解をやや難しくする。そこで、これを Fig. 2 のように「展開」してみた。見かけはかなり違うが、Fig. 1 と Fig. 2 を丹念に追っていくと、原理的に等価な電極系であることがわかるであろう。高校生以来、電池や電気分解に親しんだ学生には、Fig. 2 の方が、はるかに把握が容易なようである。また初学者が pH メーターを使うとき、しばしば多孔質ガラス部分（多くの機器では栓状）を測定溶液に浸すことを怠るが、なぜそれがまずいのかを理解させる上でも、Fig.

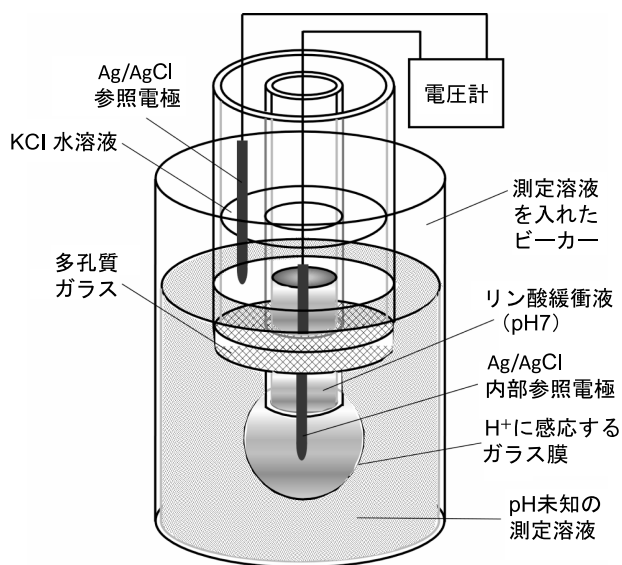


Fig. 1. pH メーターの原理図

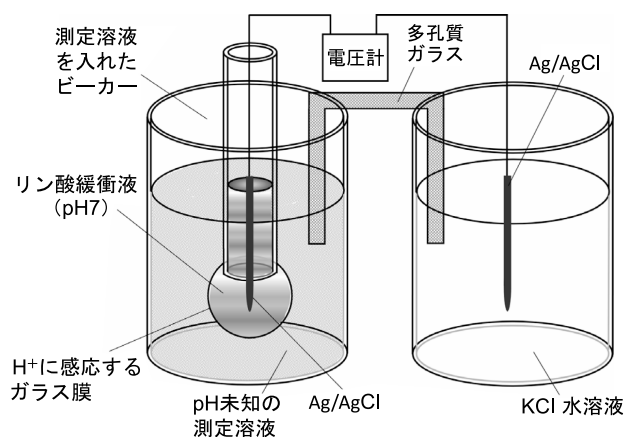
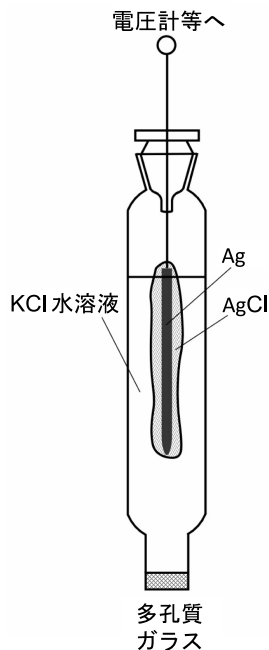


Fig. 2. 「展開」した pH メーターの原理図

2は有効であった。教育技術的には、Fig. 1 と Fig. 2 を並べて配置するか、連続的に表示して、両者の等価性を強調するところがポイントであった。

Fig. 1→Fig. 2 と見せると、多くの学生は pH メーターと電池との対応関係を認めてくれる。しかし、何人かの学生は、完全には納得しない。それは、彼女等が「高校の教科書的」に理解している電池では、電極板が何かの金属であるのに対し、Fig. 1 や Fig. 2 では「Ag/AgCl」となっているからである。Ag は良いとしても、何故、難溶性塩である AgCl が必要なのか？また、この電極は、実際にはどのようなものなのか？こういう質問が続いてやってくる。それらの質問には以下のように答えてきた。銀／塩化銀電極 (Ag/AgCl 電極) では、その名の通り、電極板として Ag と AgCl を用いている。Fig. 3a に示す通り、構造が単純で、取扱が容易であり、電位の再現性

(a) 実際の電極の模式図



(b) 動作原理図

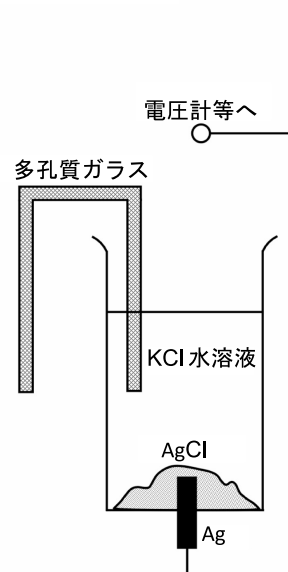
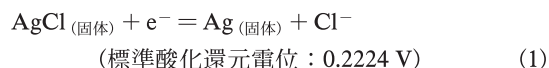


Fig. 3. Ag/AgCl 電極

も良いため、近年最も広く利用されている基準電極である。この電極は銀の表面を塩化銀で覆い、それを KCl 水溶液中に浸した構造をしている。Fig. 1 と Fig. 2 の黒い棒は、Fig. 3a の棒状の部分を簡略表記したものと思ってもらいたい。Ag/AgCl 電極の電極反応は、



であり、AgCl (固体) と Ag (固体) の共存を必要とする。この点で、電極反応の相手が「水和した金属イオン」である普通の金属板電極とは異なる。Fig. 3a だけでは腑に落ちない学生も、より原理を明確にした Fig. 3b を見せれば、納得できるようである。

さて、Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると、Fig. 2 の右側が Ag/AgCl 電極そのものであることはすぐにわかるが、左側の電極は、やや複雑である。そこで左側の部分をさらに展開したのが Fig. 4 である。こうすると、pH メーターにおける「多孔質ガラス」、「H⁺に感応するガラス膜」、そして「測定溶液」が、全体として電池の「塩橋」を構成していることがはっきりするだろう。さらに、pH メーターの本質を明確にするため、「Cl⁻を含む緩衝液」中の Cl⁻ の濃度は「KCl 水溶液」の Cl⁻ 濃度と等しいとしよう。物理化学や分析化学の講義で教えるとおおり、固体 (Ag や AgCl) の濃度は常に「1」とおけるので、Ag/AgCl 電極の電位に影響するのは、基本的に Cl⁻ の濃度だけである。ふたつの電極溶液の濃度を「等価」とした

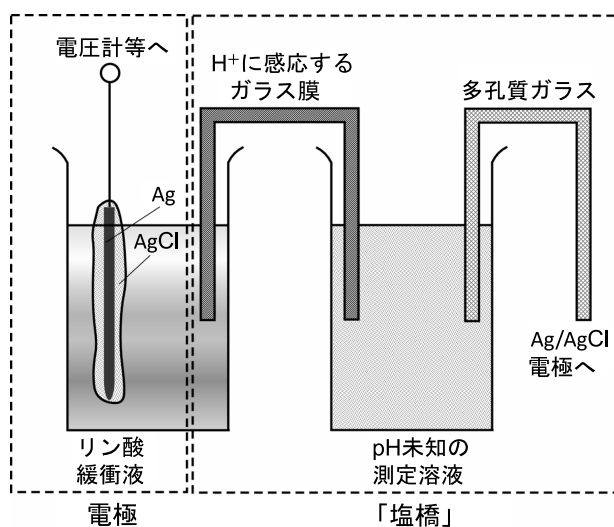


Fig. 4. ガラス電極部分を展開した, pH メーターの原理図

ので, Fig. 4 で「電極」と囲った部分は, Fig. 2 の左の Ag/AgCl 電極と実質的に同じである。電位が同じ電極をつないでも電気は流れず, 電池として機能しない。しかし, pH メーターには電位差があり, 微量とはいえ電流も流れる。これは何によるのだろうか。

ここで学生に, Fig. 4 を見せながら, ひとつずつ検討させてみる。「多孔質ガラス」というのは, 高校化学で頻出の「ダニエル電池」の「素焼き板」のようなものと考えてよい。これを使用する目的は, ふたつの溶液の混合を防ぐことにある。基本的には小さな穴がたくさん開いたガラスなので, これらの穴を通じて, 両方向にイオンは出入りできる。ただしイオンは一般に, 高濃度側から低濃度側へと移動しやすいので, 多孔質ガラスで仕切られた溶液のイオン濃度が大きく異なると, イオンの移動の度合いの差によって, 電位差が生じる。ただし通常の場合, この効果による電位差は, 大きくても 0.01 V 程度である。さらに Ag/AgCl 電極で用いている KCl 溶液の場合, とともに Ar と同じ電子配置をとる K^+ と Cl^- のイオン移動度がほぼ同じであるため, これと多孔質ガラスを通じて溶液を接触させる場合, 電位はさらに下がり, 大体 0.001 V くらいになる²⁾。このように, 「多孔質ガラス」による電位差は, 完全には無視できないまでも, 電位差の主役にはならない。とすると, 普通の測定溶液は単体で電位差を示すことはないので, pH メーターの電位差の主役は「測定溶液に接しているガラス膜の表面」と「緩衝液に接しているガラス膜の表面」間の電位差しかありえない。勿論, これが「正解」である。

ここまでをまとめてみると, pH メーターとは電池の一種ではあるが, 電極間ではなく, 基本的に「塩橋 (の一部)」の電位差 (= ガラス膜の両面の電位差) によ

て機能する, やや特殊な電池といえる。そして pH を測定する溶液は, 「電池」の「塩橋」の一部を形成するものと捉えられる。ここまでくると, 学生の質問は「ガラス膜は具体的にどのように H^+ に感應し, 電位差を発生させるのか」ということと, 「そんな特殊な電池の濃度依存性が, 普通の電池と同じ様に, ネルンストの式で表せるのはなぜか」ということになってくる。以下の章で, それぞれの間についての私の解答を紹介する。

3. 水素イオンに感應するガラス

「 H^+ へのガラスの感應」が, 学生に奇妙に感じられるのは, 中学・高校レベルでは「ガラス=石英ガラス」と教えられてきたからではないかと思う。しかし一般にガラスとは SiO_2 を主成分としながらも, B_2O_3 やソーダ石灰など, 様々な酸化物を副成分として含むものである。pH メーターのガラスもそうしたガラスのひとつであり, 基本的には Na_2O などアルカリ金属の酸化物 (日本では Li_2O がよく利用されているようである) と SiO_2 から構成されている。 SiO_2-Na_2O ガラスの原子構造を, 模式的に Fig. 5 に示す (なお, ガラスがアモルファス構造をとることも物質生物科学科の多くの学生は知らなかった)。Fig. 5 を見せながら以下のように説明すると, ガラスの感應性を理解しやすいようである。「石英ガラスは電気抵抗率 $1 \times 10^{21} \Omega m$ という, 非常によい絶縁体であるが, 酸化物を副成分とすると, 陽イオンがガラス内を移動できるようになり, ある程度の電気伝導性が生まれる。こ

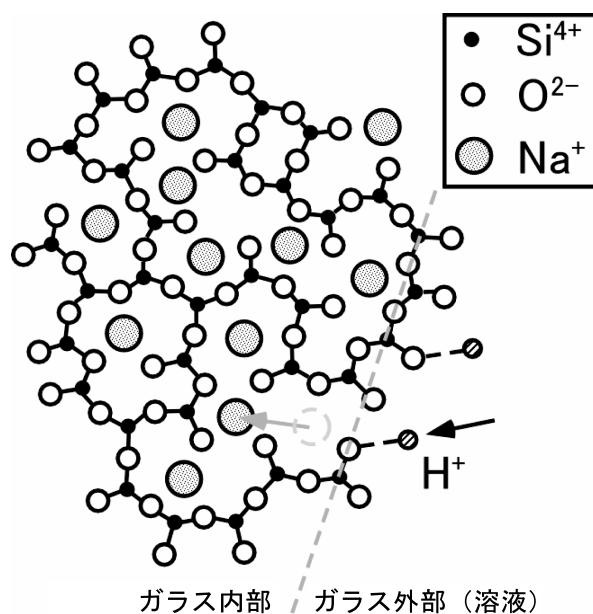


Fig. 5. ガラス薄膜の原子構造の模式図。ガラス内で Si や O は化学結合をつくって動けないが, 陽イオン (Na^+) は間隙の中を移動できる。このため, ガラス表面に H^+ が吸着しても, 電荷バランスを維持できる。

うしたガラスの表面近くには、酸素がやや負に帯電している Si-O^- がある。この O に溶液中の H^+ が結合して Si-O-H^+ をつくる。こうした結合は、水素イオン濃度が高いほど起こりやすい。これが「 H^+ 感応性」のもとである。例えば石英ガラスでは Si-O-H^+ 結合が表面にできたとしても、ガラス内部で H^+ の電荷を相殺できないので、こうした結合はあまり進行しない。しかし pH メーターのガラスでは、「遊んでいる」 Na^+ が表面付近から内部に移動することで、ガラス表面の電荷バランスを保つことができる。このため Si-O-H^+ 結合は促進され、 H^+ への感応性が上がる。ガラス表面にどれだけ H^+ が結合するかは、ガラスが接している溶液の水素イオン濃度に依存する。そして高い pH の溶液に接しているガラス表面ほど、より多くの H^+ が結合をつくるので、その表面はより正に帯電する。こうして pH メーターのガラ

ス膜と測定試薬の間には、測定溶液の pH に応じた正の電位差が発生する」。なお、ガラス膜と溶液のどちらが正でどちらが負に帯電するかは、ガラス膜の素材と溶液中のイオン種に依存するが、ここではもっとも簡単な説明を記述した。

4. 化学ポテンシャルとネルンストの式

以上のような回答で pH メーターの原理はおおよそ納得してくれる。しかし多くの学生は、ネルンストの式で pH が与えられることはなかなか納得してくれない。それは、講義ではネルンストの式を「ふたつの電極で起こる反応」と結びつけて説明するのに対し、pH メーターの電位は「塩橋を形成する膜の両端の電位」であるためである。ここには、なお越えるべき知的な断層がある。

このギャップを埋めるのに、これまで比較的上手くいっ

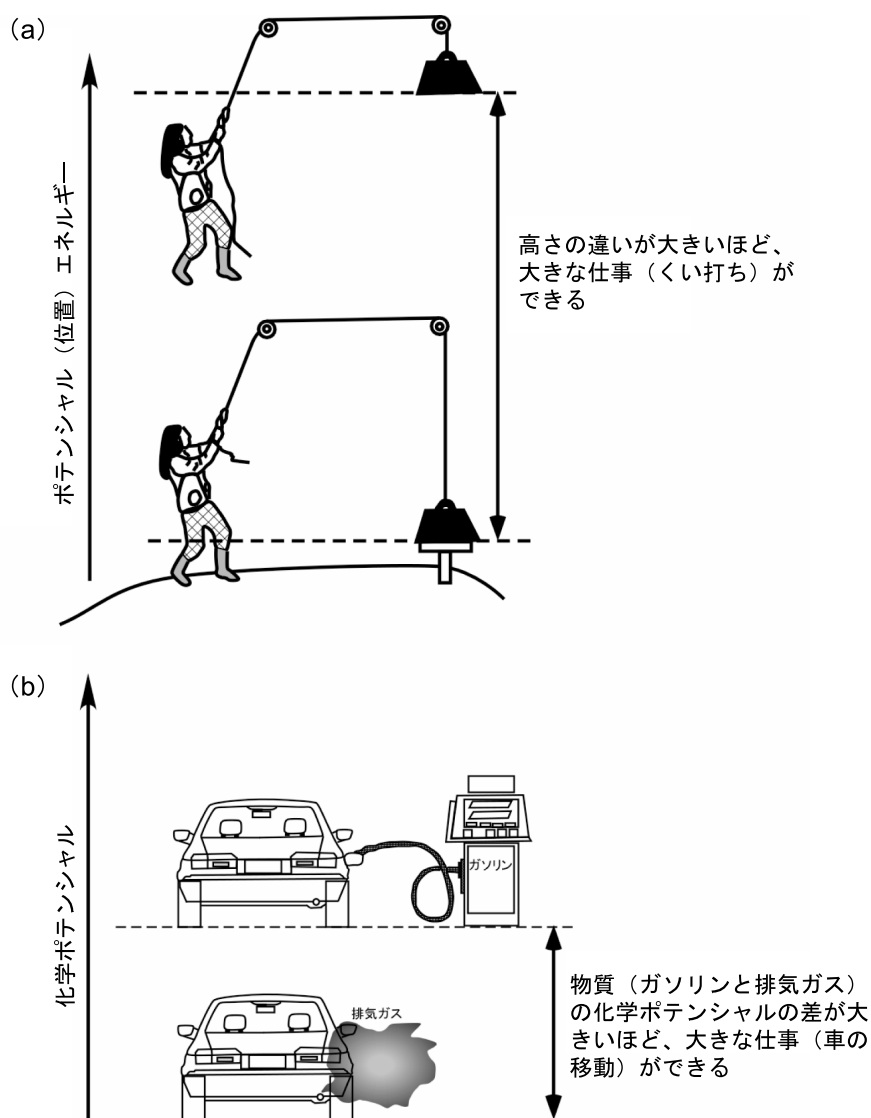


Fig. 6. 位置エネルギーと化学ポテンシャルの対応関係

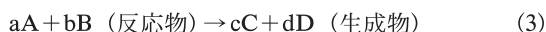
た説明は、いったん化学ポテンシャルまで戻り、その定性的理解を固めてから、ネルンストの式に戻るというものであった。以下それをやや詳しく述べたい。

まず、化学ポテンシャルをどう説明すればよいかであるが、物質生物科学科の学生は概して高校物理が苦手だが、「位置エネルギー」という概念にはついていける。そこで Fig. 6 のような絵を見せて、こう説明する。「位置エネルギーとは、高い位置にある物体が潜在的にもつエネルギーのことで、高いところにあればあるほど、大きな仕事ができる。化学ポテンシャルとは、位置エネルギーとよく似ていて、物質が潜在的にもつエネルギーのことである。そして、このエネルギーが高ければ高いほど、燃焼などの化学反応を通じて大きな仕事ができる。さらにこう続ける。「ある物体（たとえばガソリン）の化学ポテンシャルは、(1) どんな分子を含んでいるかということ（質）と、(2) その分子をどれくらい含んでいるか（量）の両方に関係する。これら「質と量」をまとめて扱うより、「量に関係する部分」と「質に関係する部分」を分けるのが便利である。そうしたことを考慮すると、ある物質（単体）の化学ポテンシャル μ は、

$$\mu = \mu^0 + RT \ln X \quad (2)$$

と良い近似で記述できる。ここで μ^0 は化学ポテンシャルのうち、質に依存する部分（温度 T にも依存する）で、 X はモル濃度、 R は気体定数である。

続いて、「普通の」ネルンストの式を導出する。「全電池反応を



とし、この反応 1 回あたり n 個の電子がやりとりされるとする。(3) 式のような電池反応では、エネルギーの対応関係は次のようになっているはずである (Fig. 6 参照)。

$$\begin{aligned} & \text{反応物の化学ポテンシャルの和} \\ & = \text{生成物の化学ポテンシャルの和} \\ & + \text{反応に伴い電子がした仕事} \end{aligned} \quad (4)$$

「電子がした仕事」というのは電気量 $[C] \times$ 電位差 E [V] で与えられるが、ファラデー定数 F を使うと

$$\text{電子がした仕事 } [J \text{ mol}^{-1}] = nFE \quad (5)$$

となる。(4) 式、(5) 式より

$$\begin{aligned} -nFE &= \text{生成物の化学ポテンシャルの和} \\ & - \text{反応物の化学ポテンシャルの和} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ここで生成物の化学ポテンシャルの和を計算してみると

生成物の化学ポテンシャルの和

$$\begin{aligned} &= c(\mu_C^0 + RT \ln [C]) + d(\mu_D^0 + RT \ln [D]) \\ &= c\mu_C^0 + d\mu_D^0 + cRT \ln [C] + dRT \ln [D] \\ &= \text{定数} + RT \ln [C]^c + RT \ln [D]^d \end{aligned} \quad (7)$$

となる。同じ計算を反応物についても行って、両者の差をとると、(8) 式が得られる。

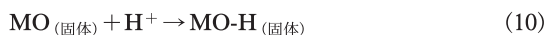
$$\begin{aligned} -nFE &= \text{定数} + RT \ln [C]^c + RT \ln [D]^d \\ & - RT \ln [A]^a - RT \ln [B]^b \\ &= \text{定数} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \end{aligned} \quad (8)$$

ここから

$$E = \text{定数} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (9)$$

これがネルンストの式である。この導出からわかることは、(4) 式が成り立つ反応であれば、つまり電子の授受が関与する化学反応であれば、「ネルンストの式」は、電池反応以外からも導けるということである。

そこで、pH メーターのガラス膜に戻って、こう説明する。「3 節で説明したように、測定溶液と接したガラスの面で起こっている反応は、ガラスへの H^+ の吸着・脱離反応であり、ガラス膜の酸素を「MO」として単純化すると次のようになる。



この反応が 1 回おこるごとに、ガラスの内部と外部をショートさせると（実際には難しいが）、電荷バランスを保つために、電子 1 個が流れるであろう。つまり、 $n = 1$ である。あとは (8) 式の A に MO (固体)、B に H^+ 、C に MO-H (固体) をあてはめることで、

$$\begin{aligned} E &= \text{定数} - \frac{RT}{1 \times F} \ln \frac{[MOH_{(\text{固体})}]^1}{[MO_{(\text{固体})}]^1 [H^+]^1} \\ &= \text{定数} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[MOH_{(\text{固体})}]}{[MO_{(\text{固体})}] [H^+]} \end{aligned} \quad (11)$$

となるが、前述の通り、固体のモル濃度は常に 1 なので、

$$\begin{aligned} E &= \text{定数} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{1 \times [H^+]} \\ &= \text{定数} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[H^+]} \\ &= \text{定数} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] \end{aligned} \quad (12)$$

pH の定義に従って、自然対数を常用対数に変換すると

$$E = \text{定数} - \frac{2.303RT}{F} \log [\text{H}^+]$$

$$= \text{定数} + \frac{2.303RT}{F} \times \text{pH} \quad (13)$$

(13) 式がよく使われる pH メーターの換算式である。以上の導出から、次のことがはっきりする。(13) 式を「ネルンストの式」というのは間違っていない。ただし、それは通常のように、「全電池反応の化学ポテンシャル」から求めたものではなく、「ガラス膜上での吸着・脱離反応の化学ポテンシャル」から求めたものである。この違いを重視する参考書では、(12), (13) 式のような電位を「膜電位」と、違った名前で呼ぶこともある^{2, 3)}。

5. おわりに

学生からしばしば、「もっとわかりやすく教えてほしい」と言われる。しかし「わかりやすい」というのは、どういう意味だろうか。まず、逆に「どうすれば、もっとわかりにくくなるか」と考えてみた。わかりにくくするには、相手が意味のわからない言葉を多用するのが簡単である。例えば、講義で使う用語の半分をロシア語にすれば、「わかりにくさ度」が増すのは疑いない。そこまで考えたとき、わかりにくさの一因は、基盤となる概念の用語的ミスマッチにあることに気がついた。これを解消し、わかりやすさを増すにはどうすればよいだろうか。「彼を知り、己を知らば、百戦危うからず」という。本学科の学生が中学・高校でどんな教科書・参考書を読

んできたかを知ればよいではないか。そこで使われている表現や用語を極力使うようにし、それ以外の言葉－概念を使わざるを得ない場合は、徹底して視覚に訴えてみよう。そしてひとつの概念をできるだけ多方面で使い回し、そうすることで「学んで損はない」と思わせられるように努力してみよう。以上のように、教育下手なりに考えて、試行しているのだが、正直、能力不足を実感する。「わかりやすい説明」というのは、「既成のことを新たな視点から見直す」ということとも結びついており、先端研究で要求されるスキルと似たところが多いように思う。若い先生のフレッシュな頭脳や、経験豊富な先生の老練な頭脳から生み出される「わかりやすい説明」をもっと拝聴する機会を得て、これからさらに研鑽を積みたい。

謝 辞

「クリスチャン分析化学」を快く貸してくださり、本ノートの内容についても貴重なご示唆をいただいた、物質生物科学科の佐藤香枝先生、佐々木直樹先生に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 林 久史：日本女子大学理学部紀要, **16**, 71 (2008).
- 2) Christian, Gary D.: クリスチャン 分析化学 II. 機器分析編 (原口 紘, 伊藤彰英, 梅村知也, 赤木 右, 今任稔彦, 大谷 肇 訳), 丸善, 東京 (2005).
- 3) MOORE, W.J.: ムーア 物理化学 下 (藤代亮一 訳). 東京化学同人, 東京 (1974).

An Elementary Explanation for pH Meter (Glass Electrode)

Hisashi Hayashi

Department of Chemical and Biological Sciences,
Faculty of Science, Japan Women's University

(Received September 8, 2011)