慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	電解質溶液の電気抵抗計測のための実習用機器
Sub Title	Student experimental equipment for measuring electrical resistance of electrolyte solutions
Author	三井, 隆久(Mitsui, Takahisa)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2025
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.71 (2025. 3) ,p.17- 26
JaLC DOI	
Abstract	Electrolyte solutions play an important role in our environment, including batteries, soil, seawater, the human body, and food. The first step in understanding the properties of electrolyte solutions is to study their electrical properties. In this paper, we describe the equipment for measuring the electrical resistance of electrolyte solutions for the purpose of practical training of our students, examples of measurement, analysis and educational policy. Since the equipment is intended for practical training, the educational effect is more important than the accuracy, and it was designed and fabricated so that the equipment is compatible with the principles and circuits. By measuring the concentration dependence of electrical resistance, students find the effect that becomes more pronounced at high concentrations. They also learn the importance of accurate data processing and that they should not make preconceived measurements or data processing when faced with the unknown. When measuring the temperature dependence of electrical resistance, we will use an Arrhenius plot to obtain the energy values involved in this phenomenon. By comparing this to the energy of vaporization of water, students will have the opportunity to discuss the origin of hydrogen bonding and viscosity. From the relationship between the electrical resistance and the viscosity of water, they verify that the movement of the ion in the water is disturbed by the viscous resistance. The ionic radius is also obtained from the theoretical analysis based on this.
Notes	教育
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20250331-0017

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 71, 17–26（2025）

電解質溶液の電気抵抗計測のための実習用機器

三井隆久*

Student Experimental Equipment for Measuring Electrical Resistance of Electrolyte Solutions

Takahisa Mitsui

Summary—Electrolyte solutions play an important role in our environment, including batteries, soil, seawater, the human body, and food. The first step in understanding the properties of electrolyte solutions is to study their electrical properties. In this paper, we describe the equipment for measuring the electrical resistance of electrolyte solutions for the purpose of practical training of our students, examples of measurement, analysis and educational policy. Since the equipment is intended for practical training, the educational effect is more important than the accuracy, and it was designed and fabricated so that the equipment is compatible with the principles and circuits. By measuring the concentration dependence of electrical resistance, students find the effect that becomes more pronounced at high concentrations. They also learn the importance of accurate data processing and that they should not make preconceived measurements or data processing when faced with the unknown. When measuring the temperature dependence of electrical resistance, we will use an Arrhenius plot to obtain the energy values involved in this phenomenon. By comparing this to the energy of vaporization of water, students will have the opportunity to discuss the origin of hydrogen bonding and viscosity. From the relationship between the electrical resistance and the viscosity of water, they verify that the movement of the ion in the water is disturbed by the viscous resistance. The ionic radius is also obtained from the theoretical analysis based on this.

Key Words: electrolyte, Wheatstone bridge, Kohlrausch Bridge, Arrhenius equation, viscosity, ionic radius

* 慶應義塾大学医学部（〒223–8521　神奈川県横浜市港北区日吉 4–1–1）：Keio University School of Medicine, 4–1–1 Hiyoshi, Yokohama, Kanagawa 223–8521, Japan. E-mail: mitsui@keio.jp

この著作物は著作権法によって保護されています／This content is protected by the Japanese Copyright Act

Ⅰ．はじめに

医学部では 1 年生を対象とした物理学実験の課題として電解質溶液の電気抵抗測定を行っている。電解質溶液は，例えば食塩水のように，水などの溶媒に電解質が融解した溶液であり，飲食物，人体，医薬品など医学において重要な役割を果たすだけでなく，電池，土壌，海水など環境も含めて身の回りで重要な役割をしている。また，電解質溶液の電気抵抗測定法や原理は，人体も電解質とみなせるので，脳波や心電図計測，神経細胞の活動電位計測と共通であることも見落としてはならない。

さて，電解質溶液の特徴はイオンが溶媒中を移動できるため電気を通すことである。電気的な特徴は，電流，電圧，電気抵抗を測定することで解明されるが，測定原理は思いのほか複雑である。図 1 は，濃度 1% の食塩水に白金電極を入れて抵抗測定を行った例である。電気抵抗は 1 MΩ 以上の大きな値となり，ほとんど電流を流さない結果である。実際には，この食塩水の電気抵抗は 1 kΩ 程度である。なぜこのような結果になるのだろうか。物体の電気抵抗は，電圧 V を印加し，流れる電流 I を測定し，V/I により定義される。電流 I は電荷保存則により，定常電流であれば物体に流れる電流と計測器に流れる電流は厳密に同じになるので，計測値を信頼できる。しかしながら，電圧 V については，計測器の電圧と電解質溶液の電圧が同じになるという必然性がない。

市販のマルチメーター・テスタのような汎用計測機における電圧は，自由電子が正負 2 つの金属端子間を移動したときの仕事で定義される。この金属中の自由電子のエネルギーは，仕事関数もしくはフェルミ準位と呼ばれる値だけ真空中より低く，電子が金属から自発的に飛び出しばらばらの気体状態になることを防ぎ，固体・液体状態に保つ役割をしている。仕事関数が一定であれば，計測器が示す電圧と被測定物の電圧は同じといえる。しかし，仕事関数は金属の種類により異なるので，異なる金属を接触させると，自発的に電子の移動が生じ電位差が生

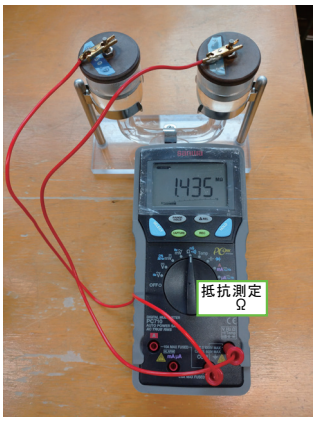

図 1．食塩水の電気抵抗測定。値は 1.435 MΩ である。

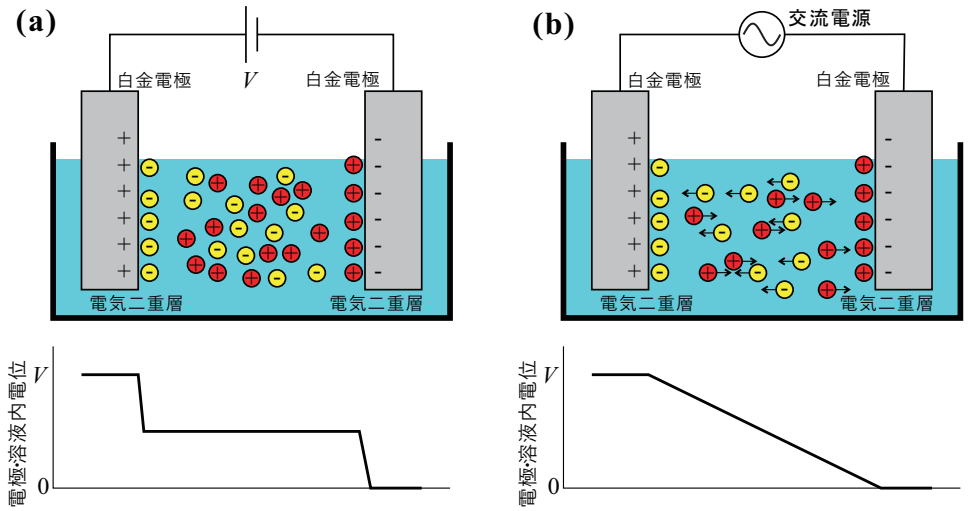

図 2.（a）直流電圧を印加してしばらく経過後の電位。
（b）交流電圧を印加したときのある瞬間的な電位例。

じる（接触電位差という）。異なる金属の接触がある場合の精密な電圧計測ではこの点を注意する必要がある。実際問題として，金属間の接触電位差は数 mV であり，温度が一定ならば変化しないので問題になる場合は少ない。しかしながら，金属中の自由電子を利用した電子計測器で電解質溶液を計測する場合，異種間接触の影響は無視できない。電解質溶液においては電流の担い手が電子ではなく電子を獲得もしくは失った原子・分子（イオン）であり，計測器を構成する金属と電子のやり取りの際にエネルギーの授受が伴い，金属電極・溶液間に無視できない大きさの電圧が生じる。典型例は，塩酸水溶液の抵抗を亜鉛などを電極として測定する場合であり，自発的に発電するため溶液内の電圧と印加電圧は同じにならない。

自発的な化学反応を伴わない熱力学的に安定な系，例えば食塩水の抵抗を白金電極で測定する場合，化学反応を生じさせるためには，エネルギーを外部から与える必要がある。電極間に反応エネルギーを補える高さの電圧を印加すると，電子移動に付随した電気化学反応により塩素ガス等が生じ，電流が流れる。この時，溶液内の電圧は，電極間に印加された電圧と同じにはならない。

熱力学的に安定な系に化学反応を生じさせるために必要なエネルギーには最小値があり，このことに対応して食塩水では電極間の電圧として 3 V（目安）以上必要である。これ以下の電圧の場合，電極・溶液界面で電子の移動が起こらず電気化学反応は生じない。しかし，何も生じないわけではなく，溶液内のイオンが電場から力を受けて移動し，このことは短時間だけわずかに電流が流れることとして計測され，正極近辺には負イオン，負極近辺には正イオンが集まる（図 2（a））。電極表面近辺においてイオンが集まった領域を電気二重層［1］と呼ぶ。電極表面近辺に逆極性のイオンが集まっているが，電圧が低くてエネルギーが足りないため電子

のやり取りが出来ず電気化学反応が生じることはない。この層は電気的には絶縁層である。このため，図 1 に示すように，定常電流が流れず大きな電気抵抗値となる。この機構を理解すると，電解質溶液の電気抵抗を測定するためには，交流を用いればよいことがわかる。電気二重層は，厚さが 1 nm 程度であり薄いので，白金電極（導体）・電気二重層（誘電体）・電解質溶液（導体）からなる系をコンデンサとみなしたときの電気容量はかなり大きい。実際，後に説明する 1 kHz 太管 16％では，2×283 μF，1％では 2×130 μF であった。電気 2 重層をコンデンサとみなす場合，電極 2 個に対応してコンデンサ 2 個の直列を実測しているので，実測値の 2 倍とした。電気二重層（コンデンサ）のインピーダンスを無視できるような高い周波数の交流電圧で測定することにより，電気二重層の影響を避けて電解質溶液の電気抵抗を測定することができる。本実験では 1 kHz の交流を用いて測定を行う。

Ⅱ．実験装置と設計方針

電気抵抗は，先に述べたように電圧と電流の比である。交流での測定の場合，位相を考慮する必要があり，定義に従った計測は学生には不要な混乱をもたらす。本実験では，ブリッジ回路を用いる。ブリッジ回路は，基準となる抵抗と比測定物の電気抵抗値を比較することで電気抵抗値を測定する原理であり，電流や電圧の正確な測定を必要としない。図 3（a）に示す回路において，端子 MN 間の電圧がゼロのとき，被測定物の電気抵抗値 R_X は，

$$R_X = \frac{R_B R_C}{R_A}, \tag{1}$$

となる。直流では，抵抗 R_A，R_B，R_C の値を調節することで，端子 MN 間の電圧をゼロにすることが可能である。しかし，交流では被測定物や上記抵抗を含めた計測器に内在するコイルやコンデンサ成分により位相が変わるので，この回路で端子 MN 間の電圧をゼロにすることができない。交流を用いた実際の測定では端子 MN 間の電圧が最小になるように計測器内の電気抵抗値を調節する。具体的には，図 3（b）に示す回路において，粗調節をロータリースイッチ切り替えで選択する R_C で行い，微調節をポテンショメータ（可変抵抗器）である抵抗 R_B で行う。この回路は，被測定物の電気抵抗値が 60 Ω～2 kΩ であることを考慮して設計した。図 3（c）（d）に作成した機材，（e）に測定系全体，（f）に温度依存性測定用の温浴装置を示す。

電子機器製作の基本として，外部からの雑音を入れないためシールドと接地を厳重に行う，信号間のクロストークを減らすためシールドケーブルやツイステッドペアケーブルを用いる，微小信号の検出には信号が存在する周波数帯のみを低雑音で増幅する増幅器を用いる，などがある。しかし，これらを厳守して製作した場合，実習用機材としては多くの問題点を生む。ブリッジ回路は原理が簡単なのに内部がブラックボックスで回路との対応がわからない，故障したときの維持管理が製作者しかできない，食塩水を用いる実習であり不注意で食塩水をかけたとき洗浄が難しい等が挙げられる。実際，数年前まで市販の交流ブリッジを使用して実習を行っていたが，この点を危惧していた。製造中止になり久しく，実験の継続が危ぶまれたため，

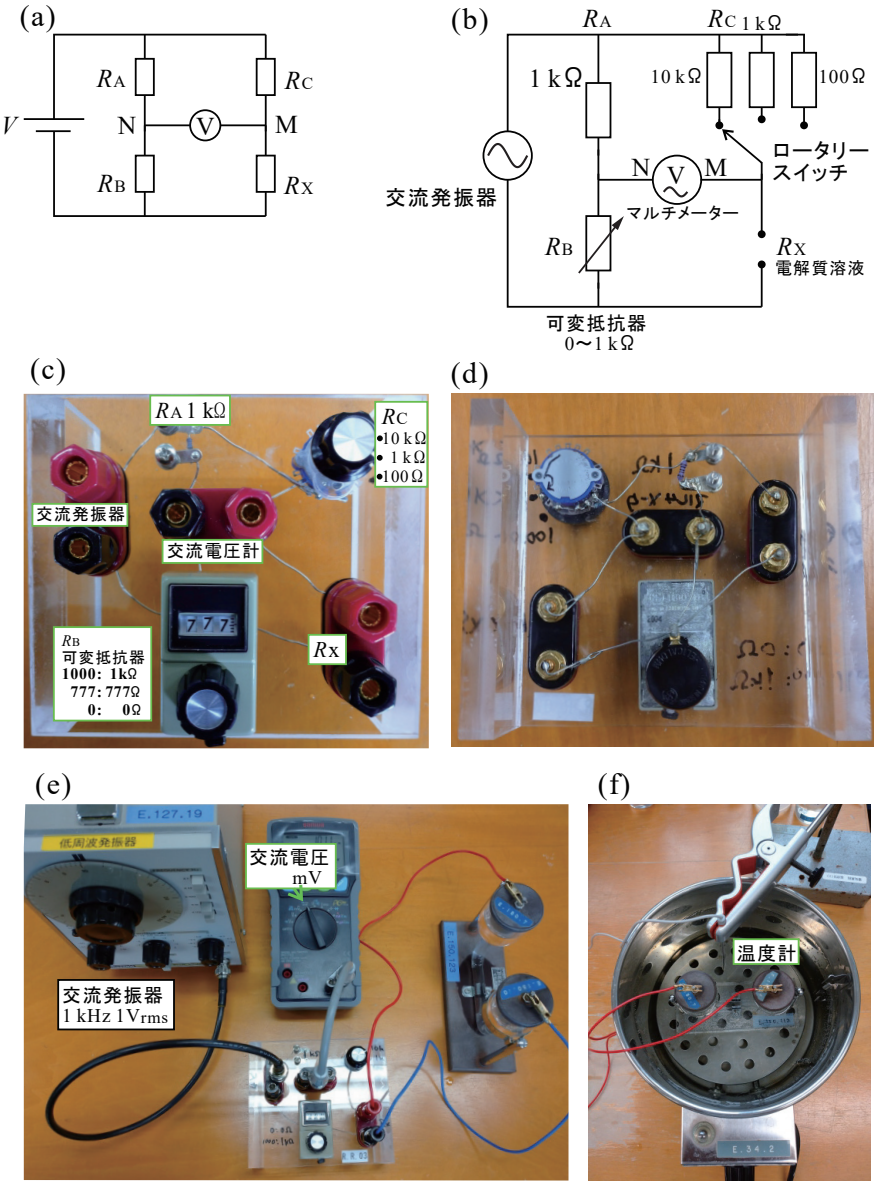

図 3.（a）ブリッジ回路の原理，（b）実際の回路，（c）実習用に作成した装置，（d）装置の裏面，（e）計測系全体，（f）温度依存性測定の温浴装置など。

新規に開発することとした。全ての条件を考慮し満足のいく機材の設計は困難を極め，長い年月を必要としたが，ここに示した教育効果・維持管理を優先した機材を製作し，実際に測定を行ったところ，全く問題がなかった。

このような方針のため，電子回路という観点で不適切な部分もある。例えば，ブリッジ回路とマルチメーターとの配線は，ブリッジ回路が平衡，マルチメーターが不平衡回路なのでツイ

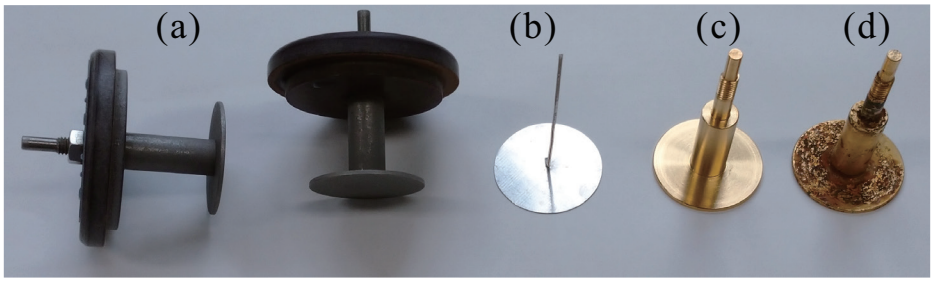

図 4. 電極の直径は 25 mm。(a) チタニウム下地に白金メッキ（15 年間使用），(b) 白金板に白金線をスポット溶接，(c) ステンレス下地に金メッキ，(d) 電極（c）の使用後。

ステッドペアケーブルとバラン（トランス）もしくは，バランと同軸ケーブルを使用するのが正しい。理工学系の学生を対象とするならば，教育的観点でこのように配線し，さらに 1 kHz のバンドパスフィルタを入れるのが好ましい。しかし，実際に作成してみると，端子 N を外皮，端子 M を芯線とした 20 cm 長の同軸ケールブル直結でも十分な精度で計測できた。交流電源 1 kHz，1 V_{rms} を接続したとき，端子 MN 間は最小で 0.2 mV 程度になるが，配線の仕方により値が変化するので，電灯線由来の 50 Hz の交流と発振器からの 1 kHz の交流が混入していると思われる。問題点はあるが，原理と同じ回路で作成し，透明アクリル製の筐体から配線を目視してブリッジ回路との対応を容易に理解することができることは，これらを上回る利点である。

交流電源は，1 kHz，1 V_{rms} の出力で用いるので，これができれば何でもよく，以前に別な実習課題で使用していたものを流用した。また，端子 MN 間の電圧測定には，市販のマルチメーターの交流電圧測定機能を用いた。端子 MN 間の最小電圧は 0.2 mV 程度になるため，交流電圧としては 0.01 mV 程度まで測定できる必要があり，またマルチメーターに表示される数字を見ながら最小を探すので，計測時間が短い（測定値の更新が早い）必要がある。当初，安価なマルチメーターを使用したが十分な性能がなく測定しづらかったので，更新した。交流電源とマルチメーターは同等品が今後も入手が容易であり，特殊な機材を一切用いないことは維持管理の点で優れている。ブリッジ回路のバナナ端子は，学生が食塩水をしばしばかけるので，腐食し使用不能になることが多い。交換が容易なように電極にはんだ付けではなく，ねじ止めで配線する方がよい。

電極は当初，図 4（b）に示すような直径 25 mm の白金板に白金線をスポット溶接したものを使用していた。問題点は，溶接部の強度が低いため学生が力を加えると取れ，頻繁に溶接しなおす必要が生じることである。特に，白金線は曲がりやすいため，真っ直ぐに直そうとするとき取れることが多い。次に，ステンレス合金に金メッキを施した図 4（c）を用いた。仕上がりは美しい金色であるが，食塩水中で電流を流すと直ぐに図 4（d）のように錆びてしまう。現在は，図 4（a）に示すチタニウム下地に白金をメッキした電極を 15 年間使用している。

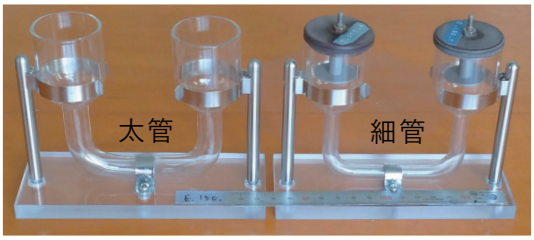

図 5. 測定用のセル，太管と細管。

表 I．電気抵抗値の濃度依存性の測定結果。温度は 25.6°C。

濃度	1%	2%	4%	8%	16%
細菅［Ω］	1766	930.3	498.3	273.1	161
太管［Ω］	693.7	369.5	197.2	108	63.7

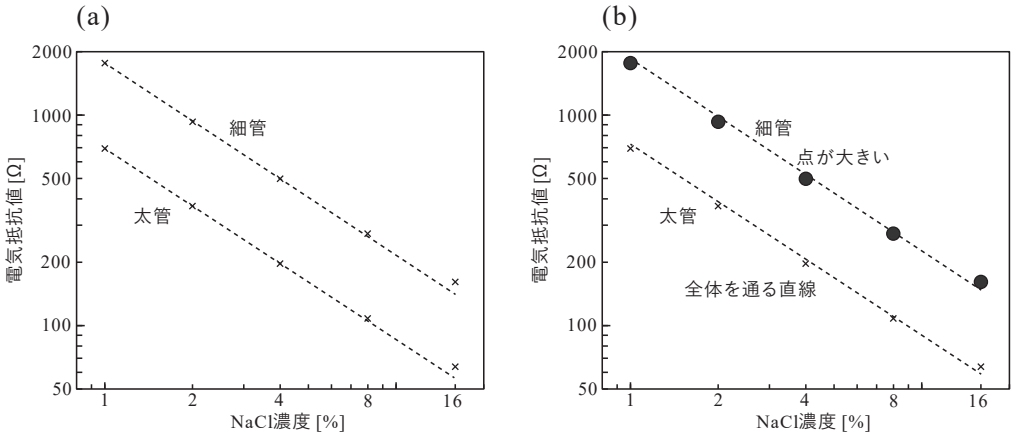

図 6. 表 I のグラフ。(a) 模範的な描き方。計測値を×で示す。1%と 4%の測定値を通る直線を点線で描いた。(b) 多くの学生が描くグラフの特徴。

III. 測定例と教育方針

A. 電気抵抗値の濃度依存性

図 5 に示すようにセルには太管と細管があり，それぞれ食塩濃度 1%，2%，4%，8%，16%の水溶液で電気抵抗値を測定した。表 I に測定結果，図 6（a）に表 I をグラフにしたものを示す。このグラフの点線は，1%と 4%の測定値を通る直線である。16%は，明らかに直線からはずれ，8%もわずかではあるが外れていることがわかる。電気化学について筆者は詳しくないため，理由については詳しく言及しないが，高濃度ではイオン間相互作用が顕著になること，食塩水の粘度が上がることから電気抵抗値が上がることは直感的に理解しやすい。

さて，学生には両対数方眼紙にグラフを描くことを課題としているが，図 6（a）のように描く学生は皆無である。ほぼ全ての学生が，両対数方眼紙に描いた自分の測定結果が全て直線上に乗ると思い込んでおり，例えば図 6（b）太管のような線引きをする。直線と計測値のずれは誤差とみなしている。教育的指導として，計測誤差はランダムだが，このずれはランダムではなく系統的にずれていること，ずれ方が細管と太管で同じ傾向を示すことを指摘して再考を促す。自分の測定結果をもう少し信じて再考するように指導するのである。この際に，食塩水の飽和濃度が 26% 程度であること，粘度が体感としてどのように変化しているかなどのヒントを与えると，高濃度データの振舞が希薄な場合と同じである必然性がないことに気が付く学生が多い。また，例えば図 6（b）細管のように，グラフを描く際の点を大きく描きすぎて微細な差がわからない場合も多く，このような場合には書き直しを指示し，これにより今まで見えないものが見えるようになる経験ができる。未知に挑むとき，先入観や不適切なプロットが誤りを誘発し発見の機会を失うことを体験するよい課題である。

電解質溶液の電気抵抗に関しては，コールラウシュの発見した経験則が既に知られているが [1]，対象とする学生は電気化学に関する授業を受けていない状態でこの課題に挑む。未知に対する対処法を学ぶという観点で，値が大きく変化する場合のグラフ描画の一般的方法である対数方眼紙を用いた描画をまず最初に行い，何が生じているのか現象について自ら考察することは，実習において教育的であると考えている。

B. 電気抵抗値の温度依存性

電気抵抗値の温度依存性の測定結果例を表 II および図 7 に示す。グラフの描き方は，片対数方眼紙を用い，横軸は 1 mm 間隔の目盛りで絶対温度の逆数，縦軸の対数目盛に電気抵抗値を描く（アレニウスプロット）。このグラフで直線になる場合には，この現象に関与するエネルギーが 1 つでありこれを U とし，k_B をボルツマン定数，T を絶対温度，A を比例定数とすると，電気抵抗値 $R(T)$ は，

$$R(T) = A \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right), \tag{2}$$

として表すことができることを意味している。図 7 の直線においては，$U = 2.1 \times 10^{-20}$ J = 12.9 kJ/mol であることが導かれる。一方で，100°C の水の気化熱は 40.66 kJ/mol であり，水分子 1 個に水素結合が 4 か所あることを踏まえて，両者を比較し考察することは，電気抵抗と水分子の構造や水素結合との関連を理解する上で有益である。

C. 電気抵抗値と粘度との関係からイオン半径を導く

溶液中のイオンは，印加電圧 V により生じる電場 E から力を受けて，電極側に引き寄せられる。一方で，溶液中で力学的な抵抗 F を受けて平均的には一定速度，いわゆる終端速度 v で移動すると期待できる。溶液中でイオンの運動を妨げる力を解明するため，図 8 に示すように，溶媒である水の粘度 η と電気抵抗値との関係を描くと，比例関係があることがわかる。こ

表Ⅱ．電気抵抗値の温度依存性の測定結果。細管 1％で測定。

温度［℃］	27	30	35	40	45	50	55	60
電気抵抗値［Ω］	1750	1640	1500	1390	1280	1190	1110	1045
水の粘度［10^{-3} Pa·s］	0.851	0.798	0.720	0.654	0.597	0.547	0.504	0.466

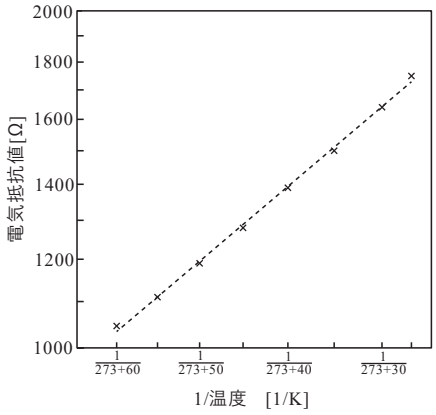

図 7．表Ⅱのグラフ。横軸は絶対温度の逆数，縦軸は対数目盛表示の電気抵抗値。

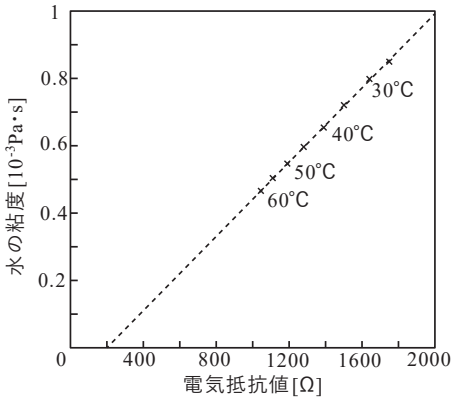

図 8．電気抵抗値と水の粘度との関係。比例関係にあるが，原点を通らない直線である。水の粘度は文献［2］を参照した。

のことから，溶媒の粘度により力学的抵抗を受けてイオンは運動していると推察できる。

粘度 η の流体中を速度 v で運動する半径 a の剛体球が受ける粘性抵抗 F は，ストークスの式から，

$$F=6\pi a\eta v, \tag{3}$$

となることが知られている。食塩水中の Na^+ イオンの電荷を q，速さを v_1，半径を a_1，Cl^- イオンの電荷を $-q$，半径を a_2，速さを $-v_2$ とすれば，

$$qE=6\pi a_1\eta v_1, \tag{4}$$

$$qE=6\pi a_2\eta v_2, \tag{5}$$

となる。一方，電流 I は，

$$I=qnv_1S+qnv_2S, \tag{6}$$

となる。ここで，n はイオンの密度，S は電流を定義する面の面積であり，この面をイオンが横切ると電流となる。

電解質溶液の形状を，長さ L，断面積 S の円筒とする。円筒の両端に電圧 V を印加すると，電場 $E=V/L$ が作られる。電気抵抗が $R=V/I$ であること，および式（4）～（6）から，

$$\frac{1}{a_1}+\frac{1}{a_2}=\frac{6\pi\eta L}{q^2nSR}, \tag{7}$$

となることが導かれる。この実験および理論モデルから，イオン半径の調和平均を求めることができる。実験で用いた細管の長さ L は 15.2 cm，断面積 S は 0.52 cm^2 であり，濃度 1％のとき 1766 Ω，$\eta=0.89\times10^{-3}$ Pa·s（25℃）を用いると，$a_1=a_2$ のとき，イオン半径は 0.19 nm となる。また，Na^+ と Cl^- イオンのように大きさが著しく異なる場合には，小さい方のイオン半径が 0.095 nm 程度であることがわかる。大雑把なモデル計算で正確さに欠けるが，高校で習った物理学の範囲で理解でき，原子スケールの大きさのイオンが粘性抵抗を受けながら運動することで電流が流れているイメージをつかむことができる。

Ⅳ．まとめ

実習を目的とした電解質溶液の電気抵抗測定機材の開発と測定例，解析例，教育方針について述べた。実習用であるから教育効果を重視し，原理や回路と機材との対応ができるように設計・製作したが，十分な精度で計測を行うことができる。電気抵抗値の濃度依存性の計測では，データが直線から外れることで高濃度で顕著になる効果があることや，未知に挑むとき先入観を持った計測やデータ処理をしてはいけないこと，正確なデータ処理の重要性などについて体験し学ぶ。電気抵抗値の温度依存性計測では，アレニウスプロットやカノニカル分布を用いて現象に関与するエネルギー値を求め，同じ程度の大きさのエネルギー値（気化熱）から，水素結合や粘性の起源などについて考察する機会を与える。電気抵抗値と水の粘度の関係から，溶液中では粘性抵抗により運動が妨げられていることを検証し，これをもとに理論解析を行い，イオン半径を求める。物理学の理論が現実を説明するためのものであり，目に見えないがイオンや原子は実在し，0.1 nm 程度の大きさであることを導く。この実験では，食塩水濃度 1％，2％，4％，8％，16％で計測するため，この濃度の食塩水を作成する必要がある。実習では，初めに 16％濃度を作成し，2 倍希釈を繰り返す。正確な濃度にするためにはどのような手順にすべきかなどを考察しながら実際に作成することで実験手腕を磨くことができる。両対数方眼紙・片対数方眼紙を用いて手で描画することは，対数目盛の特徴や活用方法を学ぶよい機会である。

参考文献

［1］渡辺正・中林誠一郎（1996）　化学者のための基礎講座 11　電子移動の化学　朝倉書店
［2］https://www.ryutai.co.jp/shiryou/liquid/water-mitsudo-1.htm