

外挿がゼロを切るのは、比熱差を定数と置いたからである

— 融解エントロピー 10、比熱差 30 で外挿すると、エントロピー差は $T = 214.959393$ でゼロを切り、融点の **0.716531** 倍 — 第三法則に合わせて消せば、切るとは限らない — [論文503]

山岸 勇輝 (Yuuki YAMAGISHI)

Yamagishi Complexity Torus Lab, Japan | 山岸勇輝ラボ

2026年9月

— From thinking to syncing. —

要旨

カウツマンのパラドクスは、過冷却液体の性質だと言われる。本稿が示すのは、ゼロを切ることが比熱差を定数と置いた帰結であることである——定数である限り、どんなに小さくても必ず切る。新しい定理も法則も主張しない。第一に、エントロピー差は $T = 250$ で **+4.530353**、 $T = 200$ で **-2.163953** になる（第2節）。第二に、ゼロを切る温度は **214.959393**、融点の **0.716531** 倍である（第2節）。第三に、それは閉じた式 $\exp(-\Delta S_m / \Delta C_p)$ に **0.716531310574** で一致する（第2節）。第四に、これが本稿の芯である。比熱差を 1 まで下げても、 $T_K = 1.36 \times 10^{-2}$ で必ず切る——切る温度が下がるだけである（第3節）。第五に、比熱差が温度とともに消えるなら、総量が ΔS_m を超えるときだけ切る（第3節）。第六に、分離子は「比熱差を定数と置いたか、第三法則に合わせて消したか」である（第4節）。キーワード：カウツマンのパラドクス、ガラス転移、過冷却液体、エントロピー、比熱。

本稿の射程（射程注記）：新しい定理も法則も主張しない——カウツマンのパラドクスも、その解決の候補も標準的である。ガラスの理論を書かない——理想ガラス転移が実在するか、動的な凍結だけで説明できるかは主題ではない。実在の物質を扱わない——融点 300、融解エントロピー 10、比熱差 30 は模型の値であり、特定の物質の測定値ではない。比熱差の温度依存を測っていない——定数と置く場合と、 T に比例して消える場合の二つだけを比べた。実際の依存は物質ごとに違う。第三法則を証明しない—— $T \rightarrow 0$ で比熱が消えることは前提として使い、導かない。既刊との関係：論文352 はガラス転移温度が測る速さで動くとしした——あちらは動力学的側、本稿は熱力学の側である。論文498 は組成については連続なのに、同種かどうかでは飛ぶとしした——どちらもエントロピーが、どの変数を動かすかで別の顔を見せる場合である。論文481 は反証がどの仮定へも落ちうるとしした——「エントロピーが負になる」という反証も、外挿の仮定へ落とせる。論文300 は同根か別根かが判定できるとしした——定数と置く場合と消える場合は別根である。加えたのは、 $T_K = 214.959393$ を二分法で解いたこと、閉じた式に 12 桁一致することを確かめたこと、比熱差を 30、5、1 と下げても必ず切ることを示したこと、消える場合には総量が判定を決めることを示したこと、分離子を外挿の仮定に置いたことである。

1. 記法と問い

設定：融点 T_m で融解エントロピー ΔS_m を得た液体を、結晶化させずに冷やす。液体と結晶の比熱差を ΔC_p とすると、温度 T での両者のエントロピー差は

$$\Delta S(T) = \Delta S_m - \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T'} dT'$$

である。 ΔC_p を定数と置けば $\Delta S(T) = \Delta S_m - \Delta C_p \ln(T_m/T)$ になる。以下 $T_m = 300$ 、 $\Delta S_m = 10$ 、 $\Delta C_p = 30$ （いずれも J/(mol K) の桁）で数を出す。

観察 1.1

カウツマンのパラドクスは、過冷却液体の性質だと言われる。冷やしていくと液体のエントロピーが結晶を下回る——物質がそういう振舞いをする、という像である。

観察 1.2

だが下回るのは、測った領域の外である。実測はガラス転移で止まる——その先は外挿であり、外挿には仮定が要る。

問い：ゼロを切るのは物質のせい、外挿の仮定のせい。

2. 外挿はゼロを切る

計算 2.1： $\Delta S(T)$ を温度ごとに出す。

温度 T	$\Delta S(T)$
300.0	+10.000000
250.0	+4.530353
214.0	−0.134194
200.0	−2.163953
150.0	−10.794415

観察 2.2

214 と 250 の間で符号が変わる。+4.530353 から -0.134194 へ——境目を挟んでいる。

計算 2.3：二分法で解くと $T_K = 214.959393$ 、融点の 0.716531 倍である。その点で ΔS を計算し直すと 0.000000000000 に戻る。

観察 2.4

閉じた式と一致する。0.716531310574 対 $\exp(-\Delta S_m/\Delta C_p) = 0.716531310574$ ——12 桁で、独立な確認になる。

観察 2.5

実験で報告される値と合う。多くのガラス形成物質で T_K/T_m は 0.7 前後——模型の 0.7165 はその範囲にある。

観察 2.6

T_K より下では負になる。-3.160815——液体のエントロピーが結晶を下回り、第三法則と衝突する。

観察 2.7

T_K より上では正である。+2.859305——境目の反対側であり、 T_K が本当に符号の変わり目である。

3. 切るのは、定数と置いたからである

計算 3.1： ΔC_p を下げて、 T_K がどこへ行くかを見る。

ΔC_p	T_K	融点に対する比
30.0	2.149594×10^2	7.165×10^{-1}
5.0	4.060058×10^1	1.353×10^{-1}
1.0	1.361998×10^{-2}	4.540×10^{-5}

観察 3.2

比熱差を小さくしても、切ることは切る。 $\Delta C_p = 1$ でも $T_K = 1.36 \times 10^{-2}$ ——切る温度が下がるだけである。

観察 3.3

理由は $\ln$ が発散することである。 $\Delta C_p \ln(T_m/T)$ —— $T \rightarrow 0$ でいくらでも大きくなるので、どんな有限の ΔS_m もいつかは超えられる。

観察 3.4

つまり「必ず切る」のは、定数と置いたことの帰結である。物質の性質ではない——仮定が結論を含んでいる。

計算 3.5：第三法則に合わせて $\Delta C_p(T) = \Delta C_{p,0}(T/T_m)$ と置くと、 $T \rightarrow 0$ までに失う総量は $\Delta C_{p,0}$ で頭打ちになる。

$\Delta C_{p,0}$	失う総量	$\Delta S_m = 10$ に対して
30.0	30.000000	切る
5.0	5.000000	切らない

観察 3.6

消える場合は、切るとは限らない。 $5.000000 < 10$ ——総量が ΔS_m を超えるときだけ切る。

観察 3.7

そして第三法則は、比熱が $T \rightarrow 0$ で消えることを要求する。定数のままにはできない——外挿の仮定は、第三法則そのものと両立しない。

4. 分離子

分離子：比熱差を定数と置いたか、第三法則に合わせて消したか。

観察 4.1

定数と置くなら、必ず切る。 $\ln$ が発散する——パラドクスは外挿の中に作り込まれている。

観察 4.2

消すなら、切るかどうかは総量で決まる。**30** なら切り、**5** なら切らない——物質ごとに答が違ってよい。

観察 4.3

二つは論文**300** の基準で別根である。どちらも「カウツマン温度」と呼べる——一方は仮定から必ず出る数、一方は物質が決める数である。

観察 4.4

論文**352** は動力学の側で同じことをした。ガラス転移温度は測る速さで動く——あちらは「物質定数のように書かれるが定数でない」、こちらは「物質の性質のように書かれるが仮定の帰結である」。

観察 4.5

論文**498** とも隣り合う。エントロピーが、どの変数を動かすかで別の顔を見せる——あちらは組成か識別可能性か、こちらは温度か外挿の仮定かである。

観察 4.6

これは論文481 という分離子の一本である。「エントロピーが負になる」という反証が来たとき——第三法則が破れたのか、外挿の仮定が悪かったのかで、直す先が違う。

観察 4.7

正直に言えば——比熱差の実際の温度依存を測っていない。定数と、 T に比例して消える場合の二つを比べただけ——実際の依存は物質ごとに違い、その形が分かれば T_K が実在するかどうか決まる。本稿はその形を持っていない。

5. 点呼と結び

1. $T = 250$ で $+4.530353$ (計算 2.1) : $T = 200$ で -2.163953 。
2. $T_K = 214.959393$ (計算 2.3) : 融点の 0.716531 倍。
3. 閉じた式と 12 桁一致 (観察 2.4) : $\exp(-\Delta S_m/\Delta C_p)$ 。
4. 実験の 0.7 前後と合う (観察 2.5) : 模型は 0.7165 。
5. $\Delta C_p = 1$ でも切る (計算 3.1) : 本稿の芯。
6. 理由は $\ln$ の発散 (観察 3.3) : どんな ΔS_m も超える。
7. 消える場合は総量が決める (計算 3.5) : $5 < 10$ なら切らない。
8. 第三法則は消すことを要求する (観察 3.7) : 仮定と両立しない。
9. 分離子は定数か消えるか (観察 4.3) : 論文300 の基準で別根。
10. 実際の依存は測っていない (観察 4.7) : その形は持っていない。

結び：カウツマンのパラドクスは、過冷却液体の性質だと言われる——冷やしていくと液体のエントロピーが結晶を下回る、物質がそういう振舞いをするという像である。だが下回るのは測った領域の外で、実測はガラス転移で止まる。その先は外挿であり、外挿には仮定が要る。外挿はゼロを切る—— $T_m = 300$ 、 $\Delta S_m = 10$ 、 $\Delta C_p = 30$ で、 ΔS は $T = 300$ で $+10.000000$ 、250 で $+4.530353$ 、214 で -0.134194 、150 で -10.794415 となり、214 と 250 の間で符号が変わる。二分法で解くと $T_K = 214.959393$ 、融点の 0.716531 倍で、そこで計算し直すと 0.000000000000 に戻る。その比は閉じた式 $\exp(-\Delta S_m/\Delta C_p) = 0.716531310574$ に 12 桁一致する。多くのガラス形成物質で報告される T_K/T_m は 0.7 前後で、模型の 0.7165 はその範囲にある。 T_K より下では -3.160815 と負になって第三法則と衝突し、上では $+2.859305$ と正である。切るのは、定数と置いたからである—— ΔC_p を 30、5、1 と下げると T_K は 2.149594×10^2 、 4.060058×10^1 、 1.361998×10^{-2} となる。比熱

差を小さくしても切ることは切り、切る温度が下がるだけである。理由は $\Delta C_p \ln(T_m/T)$ の $\ln$ が $T \rightarrow 0$ で発散することで、どんな有限の ΔS_m もいつかは超えられる。つまり「必ず切る」のは定数と置いたことの帰結であって物質の性質ではなく、仮定が結論を含んでいる。第三法則に合わせて $\Delta C_p(T) = \Delta C_{p,0}(T/T_m)$ と置けば、失う総量は $\Delta C_{p,0}$ で頭打ちになり、**30** なら切るが **5** なら切らない。そして第三法則は比熱が $T \rightarrow 0$ で消えることを要求するので、定数のままにはできない——外挿の仮定は、第三法則そのものと両立しない。分けているものは一つ——比熱差を定数と置いたか、第三法則に合わせて消したか。定数と置くなら $\ln$ が発散して必ず切り、パラドクスは外挿の中に作り込まれている。消すなら切るかどうかは総量で決まり、**30** なら切り **5** なら切らず、物質ごとに答が違ってよい。二つは論文**300** の基準で別根であり、どちらも「カウツマン温度」と呼べるが、一方は仮定から必ず出る数、一方は物質が決める数である。論文**352** は動力学の側で同じことをした。あちらは「物質定数のように書かれるが定数でない」、こちらは「物質の性質のように書かれるが仮定の帰結である」。論文**498** とも隣り合い、エントロピーがどの変数を動かすかで別の顔を見せる——あちらは組成か識別可能性か、こちらは温度か外挿の仮定かである。これは論文**481** でいう分離子の一本で、「エントロピーが負になる」という反証が来たとき、第三法則が破れたのか外挿の仮定が悪かったのかで直す先が違う。正直に言えば——比熱差の実際の温度依存を測っていない。定数と、 T に比例して消える場合の二つを比べただけで、実際の依存は物質ごとに違う。その形が分かれば T_K が実在するかどうかとも決まるが、本稿はその形を持っていない。

参考文献

1. Angell, C. A. (1995). Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science*.
 2. Kauzmann, W. (1948). The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chemical Reviews*.
 3. Stillinger, F. H., Debenedetti, P. G., & Truskett, T. M. (2001). The Kauzmann Paradox Revisited. *Journal of Physical Chemistry B*.
 4. 山岸勇輝 (2026). 『三百本目の点呼 — 同根か別根かは、判定できる』 [論文300]. Zenodo. 10.5281/zenodo.22171914
 5. 山岸勇輝 (2026). 『ガラス転移温度は、測る速さで動く』 [論文352]. Zenodo. 10.5281/zenodo.22695723
 6. 山岸勇輝 (2026). 『「法則が破れた」は、どの仮定へも落とせる』 [論文481]. Zenodo. 10.5281/zenodo.22733927
 7. 山岸勇輝 (2026). 『組成については連続なのに、同種かどうかでは不連続に飛ぶ』 [論文498]. Zenodo. 10.5281/zenodo.22760218
-

— From thinking to syncing. —

山岸 勇輝 (Yuuki YAMAGISHI)

© 2026 Yamagishi Complexity Torus Lab, Japan · Licensed under Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0)