CHƯƠNG III THUYẾT ĐỘNG HỌC CHẤT KHÍ

Vật lý phân tử nghiên cứu các hiện tượng nhiệt trên cơ sở lý thuyết về cấu trúc hạt của vật chất, lực tương tác giữa các hạt và chuyển động của chúng.

Thuyết động học phân tử về khí là sự vận dụng thuyết Động Học Phân Tử trong việc nghiên cứu chất khí. Ở đó người ta coi hệ là một tập hợp các hạt, phân tích các quá trình xảy ra đối với từng hạt rồi dựa trên quy luật thống kê để tìm ra quy luật chung cho cả hệ. Phương pháp cho phép nhận thức một cách sâu sắc bản chất của hiện tượng nhiệt.

3.1 CHUYỂN ĐỘNG NHIỆT; SỐ AVOGADRO

3.1.1 Mô hình cấu tạo phân tử của vật chất

Vật chất được cấu tạo bởi những nguyên tử hoặc phân tử.

- Nguyên tử: gồm hạt nhân ở giữa mang điện (+) chung quanh là các điện tử mang điện (-). Nhiều nguyên tử liên kết lại thành phân tử, chúngí có kích thước rất bé. (10-10m), về kích thước có thể coi phân tử như một hạt duy nhất. Các phân tử của một chất thì rất giống nhau và mang trong nó đặc điểm hóa học của chất. Trong khối chất các phân tử chuyển động nhiệt không ngừng và các chuyển động của chúng tuân theo các định luật cơ học.

Mô hình cấu trúc phân tử đã được thực nghiệm xác nhận là hoàn toàn đúng đắn. Bằng kính hiển vi điện tử có độ phóng đại vài triệu lần, người ta đã chụp ảnh được hình dạng các phân tử của chất

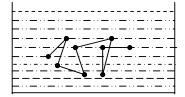
- Số Avôgađrô: phân tử có kích thước bé nên một mẫu nhỏ vật chất cũng chứa một số rất lớn phân tử. Trong một kmol chất có chứa NA = 6,023.1026 phân tử được gọi là số Avôgađrô, khối lượng tương ứng 1 kmol chất là μ (kg).

VD:
$$\mu_{H2} = 2 \text{kg}$$
, $\mu_C = 12 \text{kg}$.

3.1.2 Chuyển động Braono

Năm 1827. Nhà thực vật học người Anh Braonơ (Brown) đã quan sát sự chuyển động hổn loạn không ngừng của các hạt phần hoa nằm lơ lửng trong một cốc nước bằng kính hiển vi. Lúc đầu Braonơ cho rằng các hạt phần hoa chỉ chuyển động lơ lửng

trong cốc nước một thời gian rồi lắng và chìm xuống đáy cốc, nhưng thực tế lại cho thấy các hạt Brao không lắng chìm mà chuyển động không ngừng tạo nên quỉ đạo là những đường gấp khúc không theo một trật tự nào cả và Brao đã không giải thích được hiện tương đó.



Hcnh 3.1

Về sau, Anhxtanh (Einsteins) đã giải thích chuyển động Brao của các hạt phấn hoa như sau: nguyên nhân gây chuyển động Brao là do các phân tử nước (H₂O) chuyển động hồn loạn từ mọi phía, các hạt phấn có kích thước nhỏ, trọng lượng bé nên số va đập trung bình từ hai phía đối diện không bằng nhau, tạo nên một chênh lệch áp lực ở hai mặt làm cho hạt phấn chuyển động. Ở mỗi thời điểm, mặt ngầu nhiên chịu nhiều va đập bởi các phân tử nước mỗi khác nên hạt Brao chuyển động hồn loạn không có phương ưu tiên tạo nên quỉ đạo là những đường gấp khúc bất kỳ.

Chuyển động Brao còn có thể quan sát được trong chất khí, khi nhìn ánh sáng mặt trời rọi qua khe cửa, ta thấy những hạt bụi nhỏ lơ lững trong không khí, chúng cũng thực hiện chuyển động Brao.

Nhiên cứu tác động của nhiệt độ lên chuyển động Brao, người ta nhận thấy vận tốc trung bình của hạt Brao tỉ lệ vớũ, như vậy khi nhiệt độ tăng chuyển động Brao cũng tăng. Từ chuyển động Brao có thể rút ra một số kết luận sau:

- Chuyển động của các phân tử là hồn loạn không ngừng.
- Va chạm phân tử lên vật là nguồn gốc gây nên áp lực lên vật.
- Nhiệt độ là thước đo động năng trung bình chuyển động nhiệt phân tử.

3.2 THUYẾT ĐỘNG HỌC CHẤT KHÍ

Thuyết động học phân tử về khí: Vận dụng thuyết động học phân tử vào việc nghiên cứu chất khí bằng cách đưa ra "mô hình chất khí", đối với khí lý tưởng ta có " mô hình khí lý tưởng " như sau :

- KLT gồm những phân tử chuyển động nhiệt không ngừng, kích thước phân tử rất bé so với khoãng cách giửa chúng. Trong một thể tích bất kỳ dù nhỏ cũng chứa một lượng lớn các phân tử khí.
- Các phân tử KLT chỉ tương tác nhau khi va chạm, còn những lúc khác lực tương tác rất bé có thể bỏ qua. Va chạm giửa các phân tử hoặc giửa phân tử với thành bình là va chạm đàn hồi. Tổng hợp các lực do các phân tử va chạm với thành bình tạo nên áp lực trên thành bình.
- Nếu không có tác dụng từ ngoài thì mật độ phân tử khí phân bố đồng đều và chuyển động của các phân tử hoàn toàn có tính đẳng hướng.

Mầu KLT giải quyết được một số vấn đề cơ bản của chất khí như: áp suất, nhiệt độ, phương trình trạng thái, các hiện tượng truyền...

3.3 ÁP SUÁT VÀ NHIỆT ĐỘ THEO THUYẾT ĐHPT

3.3.1 Áp suất khí tác dụng lên thành bình

Xét một kmol KLT đơn nguyên tử đựng trong một bình thể tích V. Theo quan điểm ĐHPT: khối khí là một hệ có N_A phân tử mật độ $n_0 = \frac{N_A}{V}$; áp suất mà khối khí tác dụng lên thành bình là do va chạm phân tử phân tử với thành bình:

$$p = \frac{F}{S}$$
 F: áp lực lên diện tích S của thành bình

Để xác định p. Xét một phân tử chuyển động theo phương \overrightarrow{X} đến đập vuông góc với diện tích S của thành bình, với vận tốc $\overrightarrow{V_1}$ (coi phân tử như một quả cầu nhỏ khối lượng m) sau va chạm phân tử bắn ra với vận tốc $\overrightarrow{V_2}$.

Do va chạm là đàn hồi nên: $\overrightarrow{V_1} = \overrightarrow{-V_2}$ hay $v_2 = v_1 = v_x$ Khi đó động lượng phân tử đã biến thiên:

$$\Delta \overrightarrow{K} = m \cdot \overrightarrow{V_2} - m \cdot \overrightarrow{V_1} = \overrightarrow{f} \cdot \Delta t$$

f : Lực tác dụng của thành bình lên phân tử

Δt: Thời gian va chạm

Chiếu hệ thức lên trên trục \vec{x} :

- m .
$$v_x$$
 - m. v_x = f. $\Delta t \Rightarrow f = -\frac{2mv_x}{\Delta t}$

Lực nén do phân tử tác dụng lên thành bình

$$f' = -f = \frac{2mv_x}{\Delta t}$$

Kết quả được dẫn cho trường hợp phân tử đến đập vuông góc với thành bình, nhưng có thể áp dụng được cho trường hợp các phân tử đến đập xiên góc thành bình và có cùng vận tốc v_x .

Trong thời gian Gt số phân tử đến đập vào diện tích S của thành bình, có vận tốc vx chình là số phân tử nằm trong hình trụ có đáy S, chiều dài đường sinh: $l = v_x$. Δt .

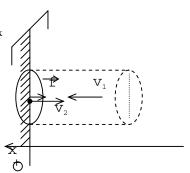
Gọi n_{ox} là mật độ phân tử có vận tốc v_x

Số phân tử nằm trong thể tích hình trụ là: $n_{ox}(v_x.\Delta t.S)$. Do tính chuyển động nhiệt hỗn loạn, thực tế chỉ có một nữa số phân tử trong thể tích trên là đập vào thành bình (trên phương x, có 2 chiều ngược nhau):

$$\frac{1}{2} n_{ox}(v_x. \Delta t.S)$$

Số phân tử nầy tạo nên một áp lực trên thành bình:

$$F_x = \frac{1}{2} n_{ox}(v_x. \Delta t.S). \frac{2mv_x}{\Delta t} = n_{ox}.mv_x^2.S$$



Hçnh 3.2

₹

Hçnh 3.3

Nếu buông lỏng giá trị của vx , tức là tính đến mọi giá trị có thể của vx thì tổng áp lực do tất cả các phân tử khí trong thể tích khí nói trên gây nên trên thành bình là :

$$F = \sum_{V_x} (n_{ox}.mv_x^2)S$$

Đặt: $v_x^{-2} = \sum_{v_x} n_{ox} v_x^2 / n_0$: Trung bình bình phương vận tốc

$$\Rightarrow$$
 F = $n_0 \cdot m \cdot v_x^2 S$

Áp suất do các phần tử tạo trên thành bình:

$$p = \frac{F}{S} = n_0.m.\bar{v}_x^2$$

Ta có:
$$\overrightarrow{V}$$
 (v_x ; v_y ; v_z) vaì $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$\Rightarrow \qquad \overline{v}^2 = \overline{v}_x^2 + \overline{v}_y^2 + \overline{v}_z^2$$

Do chuyển động hoàn toàn có tính đẳng hướng nên: $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$

$$\Rightarrow \qquad \bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

$$\Rightarrow \qquad p = \frac{1}{3} n_0 \cdot m \cdot \bar{v}^2 = \frac{1}{3} m \frac{N_A}{V} \cdot \bar{v}^2$$

$$V_{ay}^2 : \qquad p = \frac{1}{3} \frac{\mu}{V} \cdot \bar{v}^2 \qquad (3.1)$$

+ Nếu gọi $\overline{W_a} = \frac{1}{2}$ m. \overline{v}^2 là động năng chuyển động nhiệt trung bình của một phân tử thì phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử là:

$$p = \frac{2}{3} \quad n_0.\overline{W_{\hat{a}}} \tag{3.2}$$

3.3.2 Một số hệ quả

3.3.2.1 Nhiệt độ của khối khí

Từ (1.16) viết cho một kmol KLT: $pV = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V}$

$$\Rightarrow \frac{2}{3} \mathbf{n_{o}} \cdot \overline{W_{\hat{a}}} = \frac{RT}{V}; \text{ hay:} \frac{2}{3} \frac{N_A}{V} \cdot \overline{W_{\hat{a}}} = \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow \qquad \overline{W_a} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}$$

Đặt:
$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38.10^{-23} \left[\frac{j}{_{0K}} \right]$$
: hằng số Bônzman
$$\Rightarrow \overline{W_a} = \frac{3}{2} k T$$
 (3.3)

Công thức cho thấy nhiệt độ khối khí tỷ lệ với động năng trung bình của chuyển động nhiệt; nhiệt độ càng cao động năng chuyển động nhiệt càng lớn, sự hổn loạn của các phân tử càng tăng.

Vậy: nhiệt độ là số đo năng lượng chuyển động nhiệt của các phân tử.

3.3.3.2 Mật độ phân tử khí

Từ phương trình (3.2) ta có:

$$n_0 = \frac{3p}{2.\overline{W_d}} = \frac{3p}{2.\frac{3}{2}kT} = \frac{p}{kT}$$
 (3.4)

Vậy: mật độ phân tử tỷ lệ với áp suất khí và tỷ lệ nghịch với nhiệt độ tuyệt đối.

 \mathring{O} đk chuẩn: p = 1,013.10⁵ $\frac{N}{m^2}$; T= 273 $^0 K \Rightarrow n_0 = 2,687.10^{25}$ phân tử/m³

3.3.3.3 Vận tốc căn quân phương

Từ (3.1)
$$\Rightarrow p = \frac{1}{3} \frac{\mu}{V} \cdot \overline{v^2} = \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow \overline{v^2} = \frac{3RT}{\mu}$$

$$\Rightarrow v_{eqp} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$
(3.5)

Vận tốc căn quân phương của phân tử khí ở một nhiệt độ nhất định đều giống nhau.

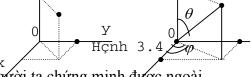
3.4 NỘI NĂNG KHÍ LÝ TƯỞNG

3.4.1 Định luật phân bố đều năng lượng theo bậc tự do

3.4.1.1 Bậc tự do

Bậc tự do của một phân tử là số tọa độ cần thiết để xác định vị trí của phân tử đó trong không gian.

- Đối với phân tử đơn nguyên tử: cần 3 tọa độ cho chuyển động tịnh tiến; nên I=3
- Đối với phân tử lưởng nguyên tử, ngoài chuyển động tịnh tiến còn có chuyển động quay; nên i
 5



Đối với phân tử đa nguyên (số nguyên tử G 3) người ta chứng minh được ngoài
 3 bậc tự do tịnh tiến còn có 3 bậc tự do quay và dao động; nên i = 6.

3.4.1.2 Định luật

Động năng trung bình $\overline{W_d} = \frac{3}{2}\,\mathrm{kT}$ được thành lập ở trên cho phân tử đơn nguyên (gồm 3 bậc tự do tịnh tiến; i= 3). Trường hợp tổng quát, phân tử có i bậc tự do thì động năng chuyển động nhiệt trung bình của phân tử là: $\overline{W_d} = \frac{i}{2}\,\mathrm{kT}$. Như vậy mỗi bậc tự do của phân tử ứng với một năng lượng trung bình: $\frac{1}{2}\,\mathrm{kT}$. Từ đó có định luật sau :

"Động năng trung bình của phân tử được phân bố đều cho các bậc tự do và năng lượng ứng với một bậc tự do bằng $\frac{1}{2}$ kT".

3.4.2 Nội năng khí lý tưởng

Nội năng U là phần năng lượng ứng với các vận động bên trong hệ. Phần năng lượng nầy bao gồm: Động năng chuyển động nhiệt phân tử + thế năng phân tử + năng lượng vỏ điện tử.

Theo thuyết động học phân tử: phân tử KLT có kích thước không đáng kể và không tương tác nhau nên năng lượng vỏ điện tử và thế năng tương tác phân tử có thể bỏ qua. Từ đó:

Nội năng U của khí lý tưởng chỉ có phần đóng góp của động năng chuyển động nhiệt $W_{\tt d}$ của phân tử.

Đối với 1 kmol khí bậc tự do i thì:

$$U = \sum_{i} W_{di} = N_{A} \overline{W_{d}} = N_{A} \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} k N_{A} T = \frac{i}{2} \frac{R}{2} T$$

Vậy nội năng của 1 kmol khí lý tưởng:

$$U = \frac{i}{2}RT \tag{3.6}$$

Đối với m kg, nội năng khối khí là:

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} T \tag{3.7}$$

Kết quả cho thấy: nội năng khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ khối khí. Nếu nhiệt độ khối khí biến thiên 1 lượng ΔT thì nội năng khối khí thay đổi một lượng:

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} \frac{iR}{2} \Delta T \tag{3.8}$$

3.5 NHIỆT DUNG CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

3.5.1 Nhiệt dung phân tử

Từ biểu thức nguyên lý I cho quá trình vi phân:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Đối với 1 kmol khí lý tưởng: $\delta Q = CdT$ C:nhiệt dung phân tử = C_{μ}

$$\Rightarrow \qquad CdT = dU + p.dV$$

$$\Rightarrow \qquad C = \frac{dU}{dT} + p\frac{dV}{dT}$$

+ Nếu là quá trình đẳng tích: $V = const \Rightarrow dV = 0$; $C = C_V$ từ đó

Nhiệt dung phân tử đẳng tích:

$$C_{V} = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{iR}{2} T \right) = \frac{iR}{2}$$

$$V_{a}^{2}y : C_{V} = \frac{iR}{2}$$
(3.9)

- Đối với khí đơn nguyên, $i=3 \implies CV = \dot{C}$

- Đối với khí lưởng nguyên, $i = 5 \implies CV = \dot{G}$

- Đối với khí đa nguyên, $i = 6 \implies CV = 3R$

Vậy: nhiệt dung phân tử đẳng tích của khí là một hằng số.

Từ đó có thể viết lại các biểu thức (3.7) và (3.8) như sau:

$$U = -\frac{m}{\mu} C_{\nu} T \tag{3.10}$$

$$V\grave{a}: \qquad \Delta U = \frac{m}{\mu} C_{\nu} \Delta T \tag{3.11}$$

+ Nếu là quá trình đẳng áp: $p = const \Rightarrow dp = 0$; $C = C_p$ Nhiệt dung phân tử đẳng áp: $\delta Q = C_p dT$ mà:

$$pV = RT \implies p dV = R dT \implies \frac{dV}{dT} = \frac{R}{p}$$

$$V_{ay}: \qquad C_{p} = \frac{dU}{dT} + R = \frac{iR}{2} + R = \frac{i+2}{2}R$$
(3.12)

- Đối với khí đơn nguyên, i=3 $\Rightarrow C_p = \frac{5R}{2}$

- Đối với khí lưởng nguyên, i = 5 $\Rightarrow C_p = \frac{7R}{2}$

- Đối với khí đa nguyên, i = 6 $\Rightarrow C_p = 4R$

+ Hệ số poatxông: $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Nên:
$$\gamma = \frac{i+2}{i} \tag{3.13}$$

- Đối với khí đơn nguyên : $\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$

- Đối với khí lưỡng nguyên: $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

- Đối với khí đa nguyên: $\gamma = \frac{4}{3} = 1,33$

Như vậy nhiệt dung phân tử đẳng tích C_V và nhiệt dung phân tử đẳng áp C_P của khí lý tưởng là những đại lượng không phụ thuộc nhiệt độ mà chỉ phụ thuộc bản chất từng loại khí (i).

3.5.2 So sánh với thực nghiệm

Đo thực nghiệm CP, CV của một số loại khí, từ đó xác định hệ số γ , kết quả như sau :

- Khí He : $\gamma = 1,67$

- Ar : $\gamma = 1,65$

- N_2 : $\gamma = 1.41$

-
$$CH_4$$
 : $\gamma = 1.30$

Vậy kết quả lý thuyết khá phù hợp, tuy không hoàn toàn chính xác với thực nghiệm.

Sự sai lệch nầy là do những hạn chế của **cơ học cổ điển** vào việc nghiên cứu sự vận động hạt vi mô (nguyên tử, phân tử), để có kết quả lý thuyết chính xác hơn cần phải áp dụng một lý thuyết cơ học mới trong việc khảo sát vận động của hạt vi mô: cơ học lượng tử, ngành nhiệt khảo sát theo hướng nầy là nhiệt **thống kê lượng tử,** nằm ngoài phạm vi giáo trình.

3.6 PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ; ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ PHÂN TỬ CỦA MẮCXOEN (MAXWELL)

3.6.1 Xác suất và giá trị trung bình

3.6.1.1 Xác suất

Xác suất của một sự kiện là đại lượng đặc trưng cho khả năng xảy ra sự kiện đó. Xác suất P có giá trị từ: $0 \to 1$

P = 0 ⇔ không có khả năng xảy ra sự kiện.

 $P = 1 \Leftrightarrow \text{sự kiện chắc chắn xảy ra.}$

3.6.1.2 Giá trị trung bình

Số phân tử chất khí (hệ) rất lớn và chuyển động hỗn loạn không ngừng. Đặc trưng cho chuyển động của mỗi phân tử là vận tốc, động lượng, động năng... đều khác nhau.

Do vậy không thể khảo sát chuyển động của từng phân tử trong hệ. Trong vật lý phân tử (nhiệt thống kê) để khảo sát trạng thái của một hệ người ta xét giá trị trung bình các đại lượng vật lý đặc trưng cho chuyển động phân tử như \overline{v} ; $\overline{v^2}$; $\overline{\varepsilon}$...

Giả sử một hệ có N=1000 phân tử chuyển động nhiệt mà các phân tử chỉ có thể nhận 4 giá trị vận tốc là v_1 , v_2 , v_3 , v_4 . Trong đó

 n_1 phân tử có vận tốc v_1 ; n_2 phân tử có vận tốc v_2 ; n_3 phân tử có vận tốc v_3 ; n_4 phân tử có vận tốc v_4 . rỏ là:

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = N = 1000$$

Giá trị trung bình vận tốc của 1 phân tử

$$\bar{v} = (n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_3 v_3 + n_4 v_4) / N = \sum_{i=1}^{4} \frac{n_i}{N} v_i = \sum_{i=1}^{4} P(v_i) v_i$$
 (3.14)

Với : $P(v_i) = \frac{n_i}{N}$: xác suất để một phân tử của hệ có vận tốc v_i .

Rổ là:
$$P(v_i) \langle 1 \ và \sum_{i} P(v_i) = 1$$
 (3.15)

3.6.2 Mật độ xác suất

Trong ví dụ trên các đại lượng vi nhận các giá trị không liên tục. Nếu các phân tử của hệ chuyển động hoàn toàn ngẫu nhiên và có thể nhận giá trị $v: 0 \rightarrow \infty$

Gọi dN: số phân tử có vận tốc trong khoảng $v \rightarrow v + dv$; xác suất để một phân tử của hệ có vận tốc nằm trong khoảng nầy

$$P(v) = \frac{dN}{N} \tag{3.16}$$

3.6.2.1 Mật độ xác suất

Xác suất tìm thấy hạt ở vận tốc v trong một đơn vị thể tich vùng không gian là mật độ xác suất:

$$f(v) = \frac{P(v)}{dv} \tag{3.17}$$

f(v) còn gọi là hàm phân bố trong không gian vận tốc.

3.6.2.2 Các giá trị trung bình

Vận tốc trung bình:
$$\bar{v} = \sum_{i=1}^{\infty} P(v_i) v_i = \int_{a}^{\infty} v \cdot f(v) dv$$
 (3.18)

Trung bình bình phương vận tốc:
$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$
 (3.19)

Trung bình năng lượng của một hạt:
$$\bar{\varepsilon} = \int_{0}^{\infty} \varepsilon(v) f(v) dv$$
 (3.20)

3.6.2.3 Số phân tử theo hàm phân bố

Theo (3.15) và (3.16) số phân tử có vận tốc $v \rightarrow v + dv$ dN = N.f(v)dv(3.21)

Số phân tử của hệ có vận tốc từ $v1 \rightarrow v2$

$$\Delta N = \int dN = N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$
 (3.22)

Nếu
$$v_1 \rightarrow 0$$
 và $v_2 \rightarrow \infty$ thì $N = N \cdot \int_{0}^{\infty} f(v) dv$

$$\Rightarrow \int_{0}^{\infty} f(v)dv = 1 \text{ gọi là điều kiện chuẩn hóa của hàm phân bố.} (3.23)$$

3.6.3 Định luật phân bố phân tử theo vận tốc của Măcxoen

3.6.3.1 Định luật

Các phân tử khí trong hệ chuyển động nhiệt hỗn loạn ở mọi giá trị vận tốc, tuy vậy sự phân bố số phân tử trong hê ûtheo vận tốc sẽ diễn ra như thế nào ?

1895, Dựa trên lý thuyết xác suất và mẫu cơ học khí lý tưởng, Mặcxoen đềi xuất hàm phân bố phân tử theo vận tốc của hệ có N phân tử, nhiệt độ T, khối lượng m.

Măcxoen giả thuyết:

- Các phân tử chyển động đập lập nhau, tương tác giữa chúng không đáng kể.

- Không gian có tính đẳng hướng, không có phương ưu tiên (hệ không đặt trong trường lực).
 - Phân tử có thể nhận giá trị bất kỳ nào của vận tốc từ $0 \to \infty$ và biến đổi liên tục.
- Động năng trung bình của một phân tử: $\overline{W} = \frac{3}{2}kT$ (ở đây chỉ kể đến động năng tịnh tiến vì phân tử được coi như là một chất điểm).

Từ các giả thuyết trên Mặcxoen đã tìm được hàm phân bố (3.17) của phân tử theo vân tốc như sau:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$
(3.24)

hoặc:
$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{\frac{-mv^2}{2kT}} \text{ với } : \frac{\mu}{R} = m \frac{N_A}{R} = \frac{m}{k}$$
 (3.25)

$$\Rightarrow f(v) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{\mu v^2}{2RT}}$$
(3.26)

Các công thức trên được gọi là định luật phân bố phân tử theo vận tốc của Măcxoen.

+ Biểu đồ của f(v) theo v

Từ đồ thị của f(v) ta rút ra được một số kết quả sau:

- Diện tích giới hạn bởi đường biểu diễn và trục vận tốc v có giá trị bằng

$$\int_{0}^{\infty} f(v)dv = 1$$

- Đường biểu diễn có 1 cực đại tại v_{xs} ; là vận tốc mà tại đó xác suất đạt cực đại; khả năng để hạt ở v_{xs} là lớn nhất.
- Khi nhiệt độ hệ tăng đường biểu diễn dịch sang phải về phía vận tốc lớn đồng thời $f(v_{xs})$ giảm.
 - phải về phía vận tốc lớn đồng thời $f(v_{xs})$ giảm. = f(v) Hçnh 3.5 Khi $v \to 0$ hoặc $v \to \infty$ thì $f(v) \approx 0$ nghĩa là số hạt có v = 0 hoặc v = G là bằng 0.

3.6.3.2 Các vận tốc đặc trưng đối với chuyển động của phẩn tử

Vận tốc vxs là vận tốc ứng với xác suất cực đại, f(v) đạt cực đại. Từ hàm f(v)

nếu lấy đạo hàm $\frac{df(v)}{dv}$ rồi cho $\frac{df(v)}{dv} = 0$

Ta được: $v_{xs} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$

Theo (3.18) vận tốc trung bình \bar{v} :