

Amanda Lopes do Espirito Santo

Equação de Poisson-Boltzmann aplicada à duas placas paralelas

Florianópolis

2024

Amanda Lopes do Espírito Santo

Equação de Poisson-Boltzmann aplicada à duas placas paralelas

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Matemática, do Departamento de Matemática - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção de grau de Licenciada em Matemática.

Universidade Federal de Santa Catarina

Centro de Ciências Físicas e Matemática

Departamento de Matemática

Licenciatura em Matemática

Orientador: Dr. Leonardo Silveira Borges

Florianópolis

2024

AMANDA LOPES DO ESPIRITO SANTO
**Equação de Poisson-Boltzmann aplicada à duas placas
paralelas**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Matemática, do Departamento
de Matemática - Centro de Ciências Físicas
e Matemáticas da Universidade Federal de
Santa Catarina, para obtenção de grau de
Licenciada em Matemática.

Trabalho aprovado. Florianópolis, 2024.

Prof. Dr.
Felipe Lopes Castro

Banca Examinadora:

Dr. Leonardo Silveira Borges (Orientador)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Everton Boos
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Luciano Bedin
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis
2024

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão aos meus pais, Rosilene Vieira Lopes e Lucio Cesar do Espirito Santo, por serem meu suporte ao longo de toda a minha vida, fortalecendo ainda mais esse laço durante o período da graduação. Sem o apoio incansável, o amor incondicional e a confiança deles, nada disso teria sido possível.

Agradeço a Deus, que, por meio da fé, foi minha fonte de força e resiliência nos momentos em que duvidei que conseguiria seguir em frente.

Também quero manifestar minha sincera gratidão e carinho ao professor Dr. Leonardo Silveira Borges, que gentilmente aceitou o desafio de me orientar e se mostrou um excelente orientador, e aos professores Dr. José Luiz Rosas Pinho e Dr^a. Rosilene Beatriz Machado, que me acolheram com generosidade durante grande parte da graduação. Eles não apenas ampliaram meu conhecimento no campo da matemática, mas também me ensinaram lições valiosas sobre humanidade, ética e empatia.

Agradeço ainda a todos os amigos, colegas e profissionais que, de alguma forma, contribuíram para minha trajetória acadêmica, compartilhando experiências, ensinamentos e palavras de incentivo nos momentos mais desafiadores.

Por fim, minha imensa gratidão à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que transformou meu olhar para a ciência, especialmente para a Matemática e a Educação Matemática. Foram anos incríveis vividos nesta instituição de excelência, cuja qualidade e compromisso com o ensino e a pesquisa impactaram profundamente minha trajetória acadêmica e pessoal.

Resumo

É abordado um problema de valor de contorno envolvendo a equação de Poisson-Boltzmann que modela o potencial eletrostático em um canal formado por duas placas paralelas com uma solução eletrolítica confinada entre as placas. Além disso, é apresentada a existência e unicidade da solução do problema, com soluções especiais como limitantes inferior e superior, chamadas de solução de Debye-Hückel e solução de Gouy-Guapman, respectivamente. Os resultados são baseados no princípio de máximo para equações elípticas e são úteis para caracterizar o comportamento das soluções.

Palavras-chave: Equação de Poisson-Boltzmann; Equação Diferencial; Placas Paralelas.

Abstract

A boundary value problem involving the Poisson-Boltzmann equation that models the electrostatic potential in a channel formed by two parallel plates with an electrolytic solution confined between the plates is addressed. In addition, the existence and uniqueness of the solution to the problem are presented, with special solutions as lower and upper bounds, called the Debye-Hückel solution and the Gouy-Guapman solution, respectively. The results are based on the maximum principle for elliptic equations and are useful to characterize the behavior of the solutions.

Keywords: Poisson-Boltzmann Equation; Differential Equation; Parallel Plates.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Temperatura do bolo.	17
Figura 1.2 – Solução Circuito em série.	19
Figura 1.3 – Solução Movimento Criticamente Amortecido.	20
Figura 1.4 – Solução Movimento Forçado Não Amortecido.	21
Figura 1.5 – Solução Viga Engastada.	22
Figura 1.6 – Solução Carga de Euler.	23
Figura 2.1 – Diagrama simplificado da estrutura de uma EDL.	25
Figura 4.1 – Representação geométrica de $\text{sen}(a)$, $\text{cos}(a)$, $\text{senh}(a)$ e $\text{cosh}(a)$. Em azul, circunferência $x^2 + y^2 = 1$ e, em vermelho, a hipérbole $x^2 - y^2 = 1$.	40

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela de temperatura em função do tempo.	18
--	----

Sumário

	Lista de ilustrações	6
	Lista de tabelas	7
	INTRODUÇÃO	9
1	EQUAÇÃO DIFERENCIAL	11
1.1	Classificação por tipo	12
1.2	Classificação por ordem	12
1.3	Classificação por linearidade	13
1.4	Solução de uma EDO	14
1.5	Problemas de Valor inicial	14
1.5.1	PVI de primeira e segunda ordem	14
1.6	Problemas de Valor de Contorno	15
1.7	Aplicações de EDOs	16
2	A EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN	24
2.1	Dupla Camada Elétrica	24
2.2	Equação de Poisson-Boltzmann	25
2.3	Descrição do modelo	26
2.4	Análise Teórica	28
3	CONCLUSÃO	38
4	APÊNDICE	39
4.1	Funções hiperbólicas	39
4.1.1	Propriedades	39
4.2	Resultados auxiliares	40
	REFERÊNCIAS	41

Introdução

Equações diferenciais modelam diversos fenômenos físicos nas mais distintas áreas do conhecimento. Em particular, tem-se a equação de Poisson-Boltzmann, que descreve a distribuição do potencial eletrostático em uma solução. Quando esta solução está confinada entre duas placas paralelas, formando um microcanal, a equação de Poisson-Boltzmann clássica é capaz de prever a distribuição do potencial eletrostático próximo à superfície.

A modelagem deste potencial eletrostático desempenha um papel importante em vários sistemas físico-químicos, como dispositivos fluídicos em micro/nanoescala [8, 13, 25]. Este modelo, baseado na equação de Poisson-Boltzmann, tem sido bem sucedido em prever com precisão a distribuição do potencial elétrico da dupla camada próximo às superfícies [11, 12, 14, 27]. No entanto, como se supõe que os íons eletrolíticos satisfaçam a distribuição de Boltzmann, a equação de Poisson-Boltzmann é inerentemente não linear e bastante difícil de resolver analiticamente.

Em alguns casos especiais existem soluções explícitas simples para a equação de Poisson-Boltzmann, como por exemplo: uma única placa infinita com carga uniforme, um cilindro com carga infinita ou para uma esfera carregada [3, 12, 14, 24]. No caso da interação de duas placas carregadas, Behrens e Borkovec [4] obtiveram uma solução fechada em termos das chamadas funções elípticas de Jacobi.

Consequentemente, obter informações sobre o comportamento da solução, como por exemplo, em quais regiões o potencial é crescente ou decrescente, é fundamental, tanto para a parte teórica quanto para a parte numérica.

Dados potenciais nas superfícies das placas, é gerado entre elas um potencial eletrostático. Sendo assim, o uso da equação de Poisson-Boltzmann é atrativo para modelar tal potencial. Os objetivos deste trabalho são:

- Discutir aspectos físicos que envolvem o potencial eletrostático gerado entre duas placas paralelas;
- Discutir a equação de Poisson-Boltzmann;
- Gerar um modelo do potencial eletrostático entre duas placas paralelas a partir de investigações do aspecto teórico do problema;
- Fornecer resultados para a existência e unicidade de solução para o problema/modelo obtido;

- Obter resultados de limitação (cotas), mais precisamente, no caso de superfícies hidrofóbicas, ou seja, quando ambos os potenciais superficiais são negativos, com base nos princípios de máximo para equações elípticas será mostrado que a solução do problema é limitada inferiormente por uma solução do tipo Debye-Hückel e limitada superiormente por uma solução do tipo Gouy-Chapman [14, 26];
- Fornecer resultados para caracterização do comportamento da solução.

No Capítulo 1 será feita uma breve descrição de equações diferenciais, problemas de valor inicial e problemas de valor de contorno, servindo de motivação para este trabalho. No Capítulo 2 os objetivos elencados serão gradativamente obtidos, fornecendo análise teórica robusta. As conclusões estão no Capítulo 3 e algumas informações adicionais como funções hiperbólicas e o teorema do valor médio, encontram-se no Apêndice.

1 Equação Diferencial

O presente capítulo, com base em [28], tem como objetivo apresentar ao leitor uma breve introdução ao tema das equações diferenciais (ED), com a finalidade de contextualizar os tópicos abordados nos capítulos subsequentes. Neste capítulo, serão apresentadas a definição de uma ED, suas classificações por tipo, ordem e linearidade, além da solução de uma EDO (Equação Diferencial Ordinária), que, como será visto adiante, é uma classe específica de equações diferenciais. Também serão discutidos problemas de valor inicial e exemplos com aplicações.

A derivada dy/dx de uma função $y = \phi(x)$ é, em si, outra função, muitas vezes denotada por $\phi'(x)$, encontrada por meio de uma regra apropriada. Por exemplo, a função $y = e^{0,2x^4}$ é diferenciável no intervalo $(-\infty, +\infty)$, e sua derivada é $dy/dx = 0,8xe^{0,2x^4}$.

Se substituída a função inicial do lado direito, tem-se

$$\frac{dy}{dx} = 0,8xy, \quad (1.1)$$

desse modo, sabendo apenas a equação (1.1), o problema se torna em como resolver a equação para a desconhecida função $y = \phi(x)$. A equação (1.1) é um exemplo de equação diferencial.

Definição 1.1. *Uma equação que contém as derivadas (diferenciais) de uma ou mais variáveis dependentes em relação a uma ou mais variáveis independentes é chamada de equação diferencial.*

Para as derivadas ordinárias, ao longo do texto será utilizada a notação de Leibniz $dy/dx, dy^2/dx^2, dy^3/dx^3, \dots, dy^n/dx^n$. Ou a notação linha $y', y'', y''', y^{(4)}, y^{(5)}, \dots, y^{(n)}$. Vale perceber que a linha a partir da 4ª derivada, utiliza-se $y^{(n)}$, em que n simboliza a n -ésima derivada em ambas as notações.

A de Leibniz tem a vantagem de explicitar claramente as variáveis dependentes e independentes. Por exemplo, na equação

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 16x = 0,$$

\uparrow
 Função desconhecida
 ou variável dependente

\downarrow
 Variável independente

é fácil verificar que x é a variável dependente e t é a variável independente.

Para as derivadas parciais, o símbolo utilizado será $\frac{\partial y}{\partial x}$ para a primeira derivada, $\frac{\partial y^2}{\partial x^2}$ para a segunda derivada, e assim por diante. Note que neste caso, em ambos os exemplos, a variável dependente y está sendo derivada em relação à variável independente x .

A seguir, serão apresentadas classificações, como tipo, ordem e linearidade de uma equação diferencial.

1.1 Classificação por tipo

Equação diferencial ordinária (EDO): Se uma equação contiver apenas derivadas ordinárias de uma ou mais variáveis dependentes em relação a uma única variável independente, então é uma equação diferencial ordinária.

Por exemplo,

$$\frac{d^2y}{dx^2} - \frac{dy}{dx} + 6y = 0 \quad \text{e} \quad \frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = 2x + y.$$

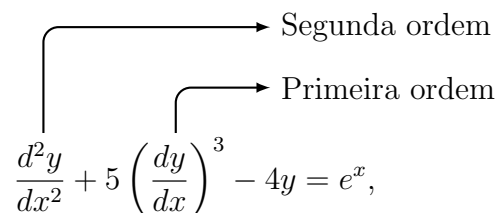
Equação diferencial parcial (EDP): Se uma equação envolve as derivadas parciais de uma ou mais variáveis dependentes de duas ou mais variáveis independentes, então é uma equação diferencial parcial.

Por exemplo,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}.$$

1.2 Classificação por ordem

A ordem de uma equação diferencial, seja ela uma EDO ou EDP, é a ordem da maior derivada na equação. Por exemplo,

$$\frac{d^2y}{dx^2} + 5 \left(\frac{dy}{dx} \right)^3 - 4y = e^x,$$


é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem.

Em símbolos, pode-se expressar uma equação diferencial ordinária de ordem n em uma variável dependente na forma geral

$$F(x, y, y', \dots, y^{(n)}) = 0, \tag{1.2}$$

em que F é uma função de valores reais de $n + 2$ variáveis, $x, y, y', \dots, y^{(n)}$.

1.3 Classificação por linearidade

Diz-se que (1.2) de ordem n é linear se F for linear em $y, y', \dots, y^{(n)}$. Ou seja, isso significa que uma EDO de n -ésima ordem é linear quando

$$F(x, y, y', \dots, y^{(n)}) = a_n(x)y^{(n)} + a_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \dots + a_1(x)y' + a_0(x)y - g(x) = 0,$$

ou,

$$a_n(x)\frac{d^n y}{dx^n} + a_{n-1}(x)\frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}} + \dots + a_1(x)\frac{dy}{dx} + a_0(x)y = g(x). \quad (1.3)$$

Há pelo menos dois casos especiais: a equação diferencial linear de primeira ordem e a de segunda ordem

$$a_1(x)\frac{dy}{dx} + a_0(x)y = g(x) \quad \text{e} \quad a_2(x)\frac{d^2y}{dx^2} + a_1(x)\frac{dy}{dx} + a_0(x)y = g(x).$$

Da equação (1.3), em seu lado esquerdo, no caso da adição de EDOs lineares, pode-se observar duas propriedades:

- A variável dependente y e todas as suas derivadas $y', y'', \dots, y^{(n)}$ são do primeiro grau, ou seja, a potência de cada termo envolvendo y é um.
- Os coeficientes a_0, a_1, \dots, a_n de $y, y', \dots, y^{(n)}$ dependem, quando muito, da variável independente x . As equações

$$y'' - 2y' + y = 0 \quad \text{e} \quad \frac{d^3y}{dx^3} + \frac{dy}{dx} - 5y = e^x,$$

são, respectivamente, equações diferenciais ordinárias lineares de segunda e terceira ordens. Uma equação ordinária não linear é simplesmente uma equação que não é linear. Funções não lineares da variável dependente ou de suas derivadas, como $\text{sen}(y)$ ou $e^{y'}$, não podem aparecer em uma equação linear. Assim,

Termo não linear:
coeficiente depende de y

$$(1 - y)y' + 2y = e^x,$$

Termo não linear:
função não linear de y

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \text{sen}(y) = 0,$$

e,

Termo não linear:
potência diferente de 1

$$\frac{d^4y}{dx^4} + y^2 = 0,$$

são exemplos de equação diferencial ordinária não linear de primeira, segunda e quarta ordem, respectivamente.

1.4 Solução de uma EDO

Definição 1.2. *Toda função ϕ , definida em um intervalo I que tem pelo menos n derivadas contínuas em I , as quais quando substituídas em uma equação diferencial ordinária de ordem n reduzem a equação a uma identidade, é denominada uma **solução** da equação diferencial no intervalo.*

Ocasionalmente, será conveniente denotar uma solução pelo símbolo alternativo $y(x)$.

Ao procurar por uma solução, simultaneamente, deve-se procurar o intervalo em que ela está definida. O intervalo I da Definição 1.2 é alternativamente conhecido como intervalo de definição, de existência, de validade ou de domínio da solução e pode ser um intervalo aberto (a, b) , um intervalo fechado $[a, b]$, um intervalo infinito (a, ∞) , e assim por diante.

1.5 Problemas de Valor inicial

Frequentemente, são estudados problemas em que procura-se uma solução $y(x)$ para uma equação de modo que $y(x)$ satisfaça determinadas condições iniciais, isto é, as condições impostas a $y(x)$ ou suas derivadas. Em algum intervalo I contendo x_0 , o problema

$$\begin{aligned} \text{Resolver : } & \frac{d^n y}{dx^n} = f(x, y, y', \dots, y^{(n-1)}), \\ \text{Sujeita } & a : y(x_0) = y_0, y'(x_0) = y_1, \dots, y^{(n-1)}(x_0) = y_{n-1}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

em que y_0, y_1, \dots, y_{n-1} são constantes reais especificadas, é chamado de problema de valor inicial (PVI). Os valores de $y(x)$ e suas $n - 1$ derivadas em um único ponto $x_0 : y(x_0) = y_0, y'(x_0) = y_1, \dots, y^{(n-1)}(x_0) = y_{n-1}$ são chamados de condições iniciais.

1.5.1 PVI de primeira e segunda ordem

O problema apresentado em (1.4) é também chamado de problema de valor inicial de ordem n . Por exemplo,

$$\begin{aligned} \text{Resolver : } & \frac{dy}{dx} = f(x, y), \\ \text{Sujeita } & a : y(x_0) = y_0, \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Resolver : } & \frac{d^2y}{dx^2} = f(x, y, y'), \\ \text{Sujeita a : } & y(x_0) = y_0, y'(x_0) = y_1, \end{aligned} \quad (1.6)$$

são problemas de valor inicial de primeira e segunda ordens, respectivamente.

Analisando geometricamente, em (1.5), procura-se por uma solução da equação diferencial $y' = f(x, y)$ em um intervalo I contendo x_0 de tal forma que o seu gráfico passe pelo ponto (x_0, y_0) prescrito. Em (1.6), deseja-se encontrar uma solução $y(x)$ da equação diferencial $y'' = f(x, y, y')$ em um intervalo I contendo x_0 de forma que o gráfico não somente passe por um ponto (x_0, y_0) , mas também o faça de tal forma que a inclinação da curva nesse ponto seja y_1 .

Teorema 1.3 (Existência de uma única solução). *Seja R uma região retangular no plano xy definida por $a \leq x \leq b$, $c \leq y \leq d$ que contém o ponto (x_0, y_0) . Se $f(x, y)$ e $\frac{\partial f}{\partial y}$ são contínuas em R , então existe algum intervalo $I_0 : x_0 - h < x < x_0 + h$, $h > 0$, contido em $a \leq x \leq b$, e uma única função $y(x)$, definida em I_0 , que é uma solução do problema de valor inicial (1.5).*

A demonstração deste teorema poderá ser vista em [6].

Perceba que as condições do Teorema 1.3 são suficientes, mas não necessárias. Isto significa que quando $f(x, y)$ e $\frac{\partial f}{\partial y}$ são contínuas em uma região retangular R , deve-se sempre concluir que há uma única solução para (1.5) quando (x_0, y_0) for um ponto interior de R . Porém, se as condições dadas na hipótese do Teorema 1.3 não forem satisfeitas, qualquer coisa pode ocorrer: o problema pode ainda ter uma solução e essa solução pode ser única, ou pode ter várias soluções, ou ainda não ter nenhuma solução.

1.6 Problemas de Valor de Contorno

Diferentemente de um Problema de Valor Inicial, um Problema de Valor de Contorno (PVC) ou de Fronteira (PVF) de segunda ordem e linear consiste em

$$\begin{aligned} \text{Resolver : } & a_2(x) \frac{d^2y}{dx^2} + a_1(x) \frac{dy}{dx} + a_0(x)y - g(x) = 0, \\ \text{Sujeita a : } & y(a) = y_0, y(b) = y_1, \end{aligned}$$

no qual busca-se uma solução y que satisfaça a EDO no intervalo $a < x < b$, e, nas extremidades, $x = a$ e $x = b$, a solução y deve satisfazer as condições de contorno $y(a) = y_0$ e $y(b) = y_1$.

De uma forma mais geral, pode-se considerar a equação

$$y'' = f(x, y, y'), \quad x \in [a, b], \quad (1.7)$$

com a condição de fronteira

$$y(a) = y_0, \quad y(b) = y_1. \quad (1.8)$$

Foge ao escopo deste trabalho lidar com um caso geral como este, entretanto, Schrader [20] demonstra alguns teoremas sobre existência e unicidade de solução para (1.7) e (1.8) bem como outras possibilidades para a condição de fronteira.

1.7 Aplicações de EDOs

Nesta seção, serão apresentadas algumas aplicações das EDOs por meio de exemplos práticos, mostrando como elas aparecem em diferentes contextos. O foco será apresentar os resultados, sem entrar nos detalhes dos métodos utilizados ou nos aspectos físicos envolvidos. A proposta é dar uma visão geral que facilite a compreensão da importância das EDOs. Para aqueles que desejam aprofundamento nos métodos e aspectos físicos, sugere-se a leitura do livro de Zill [28].

A seguir serão apresentados dois exemplos de aplicações de equações diferenciais ordinárias lineares.

Exemplo 1.4 (Esfriamento de um bolo). *Quando um bolo é tirado do forno, sua temperatura é $300^\circ F$. Três minutos mais tarde, sua temperatura é $200^\circ F$. Quanto tempo levará para o bolo resfriar até a temperatura ambiente de $70^\circ F$?*

Solução: *Para a resolução deste problema, será utilizada a lei de resfriamento/aquecimento de Newton.*

A formulação matemática da lei empírica de Newton do resfriamento/aquecimento de um objeto é dada pela equação diferencial linear de primeira ordem

$$\frac{dT(t)}{dt} = k(T(t) - T_m), \quad (1.9)$$

em que k é uma constante de proporcionalidade, $T(t)$ é a temperatura do objeto no tempo t , com $t > 0$ e T_m é a temperatura ambiente, isto é, a temperatura do meio em torno do objeto.

Seja $T_m = 70$ em (1.9), desse modo segue o problema de valor inicial

$$\begin{aligned} \frac{dT(t)}{dt} &= k(T(t) - 70), \\ T(0) &= 300. \end{aligned}$$

É necessário encontrar uma solução e determinar o valor de k de modo que $T(3) = 200$.

Assim, segue que

$$\frac{dT(t)}{T(t) - 70} = k dt,$$

tem-se que $\ln |T(t) - 70| = kt + c_1$ e, portanto, $T(t) = 70 + c_2 e^{kt}$, com c_1 e c_2 constantes reais.

Quando $t = 0$, tem-se $T(0) = 300$ e, portanto, substituindo, segue que $300 = 70 + c_2$ resultando em $c_2 = 230$. Dessa forma, $T(t) = 70 + 230e^{kt}$. Finalmente, a medição

$$T(3) = 200 \Rightarrow e^{3k} = \frac{13}{23} \Rightarrow k = \frac{1}{3} \ln \left(\frac{13}{23} \right) \approx -0,19018.$$

Assim,

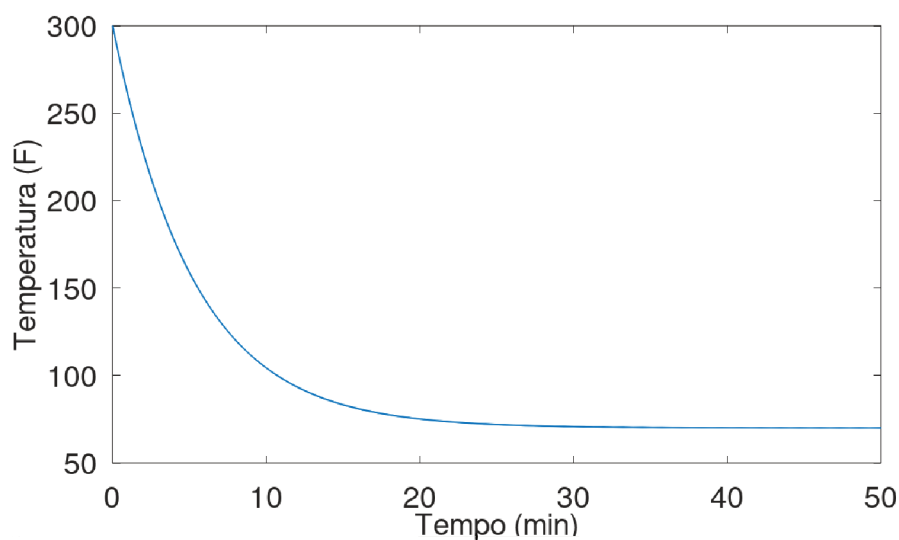
$$T(t) = 70 + 230e^{-0,19018t}. \quad (1.10)$$

Observe que (1.10) não fornece uma solução finita para $T(t) = 70$, uma vez que $\lim_{t \rightarrow \infty} T(t) = 70$. Intuitivamente, porém, espera-se que o bolo atinja a temperatura ambiente após um período razoavelmente longo.

A temperatura ambiente em (1.9) não é necessariamente constante e pode ser descrita por uma função $T_m(t)$ em que t é um dado instante de tempo.

A temperatura de um bolo em resfriamento tende à temperatura ambiente, como é possível ver na Tabela 1 e Figura 1.1 a seguir:

Figura 1.1 – Temperatura do bolo.



Fonte: extraído de Zill [28].

Tabela 1 – Tabela de temperatura em função do tempo.

Tempo (t) (min)	Temperatura (T(t)) (F)
20,1	75°
21,3	74°
22,8	73°
24,9	72°
28,6	71°
32,3	70,5°

Fonte: extraído de Zill [28].

Sendo a Tabela 1 apresentada com o tempo (t) em minutos e a temperatura T em função de t .

Exemplo 1.5 (Circuito em série). Para um circuito em série contendo apenas um resistor e indutor, a segunda lei de Kirchhoff estabelece que a soma das quedas de tensão no indutor $L \left(\frac{di(t)}{dt} \right)$ e no resistor ($Ri(t)$) é igual à tensão aplicada no circuito ($E(t)$).

Obtém-se, assim, a equação diferencial linear para a corrente $i(t)$,

$$L \frac{di(t)}{dt} + Ri(t) = E(t), \quad (1.11)$$

em que, L e R são constantes conhecidas como indutância e a resistência, respectivamente. A corrente $i(t)$ é também chamada de resposta do sistema.

Sabendo disso, deseja-se encontrar uma solução para o seguinte problema: uma bateria de 12 volts é conectada a um circuito em série no qual a indutância é $\frac{1}{2}$ henry¹ e a resistência é de 10 ohms. Determine a corrente i se a corrente inicial for 0.

Solução: De (1.11) e das informações do problema, segue que

$$\frac{1}{2} \frac{di(t)}{dt} + 10i(t) = 12,$$

sujeita a $i(0) = 0$. Em primeiro lugar, multiplica-se a equação diferencial por 2 e, usando o fator integrante, e^{20t} , obtém-se

$$\frac{d}{dt} [e^{20t}i(t)] = 24e^{20t}.$$

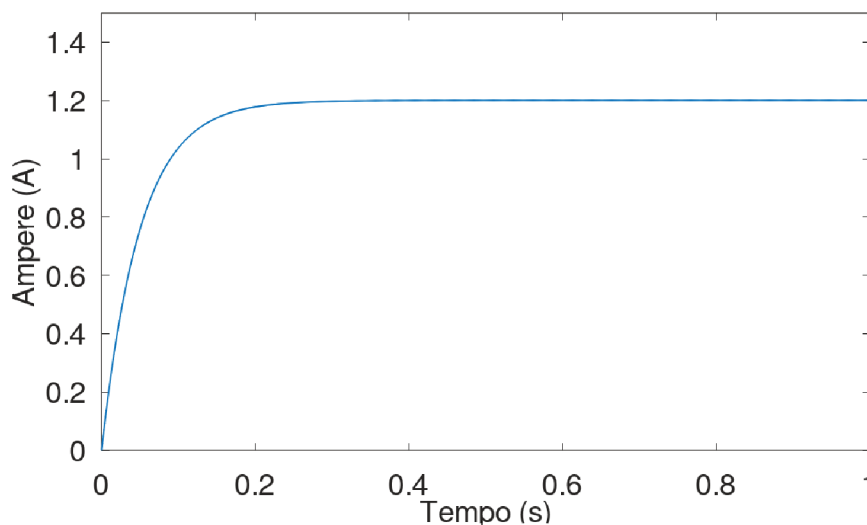
Integrando cada lado da última equação e resolvendo-a, obtém-se

$$i(t) = \frac{6}{5} + ce^{-20t}.$$

Como $i(0) = 0$, tem-se que $0 = \frac{6}{5} + c \Rightarrow c = -\frac{6}{5}$. Veja na Figura 1.2 o gráfico da solução.

¹ Quando a taxa de variação da corrente elétrica no circuito é um ampére por segundo (1 A/s) e a força eletromotriz resultante é de um volt (1 V), a indutância do circuito é de um henry (1 H).

Figura 1.2 – Solução Circuito em série.



Fonte: elaborado pela autora.

A seguir serão apresentados dois exemplos de aplicações de problemas de valores iniciais de segunda ordem.

Exemplo 1.6 (Movimento criticamente amortecido). *Uma massa pesando 8 libras alonga uma mola em 2 pés. Supondo que uma força amortecedora igual a duas vezes a velocidade instantânea aja sobre o sistema, determine a equação de movimento se o peso for inicialmente solto de uma posição de equilíbrio a uma velocidade de 3 pés/s para cima.*

Solução: Com base na lei de Hooke, tem-se que $8 = k \cdot 2$ resulta em $k = 4$ lb/pés e que $W = mg$ resulta em $m = \frac{8}{32} = \frac{1}{4}$ slug². A equação diferencial do movimento é então

$$\frac{1}{4} \frac{d^2x}{dt^2} = -4x - 2 \frac{dx}{dt} \quad \text{ou} \quad \frac{d^2x}{dt^2} + 8 \frac{dx}{dt} + 16x = 0. \quad (1.12)$$

A equação auxiliar (1.12) é $m^2 + 8m + 16 = (m + 4)^2 = 0$, de forma que $m_1 = m_2 = -4$. Portanto, o sistema é criticamente amortecido e

$$x(t) = c_1 e^{-4t} + c_2 t e^{-4t}.$$

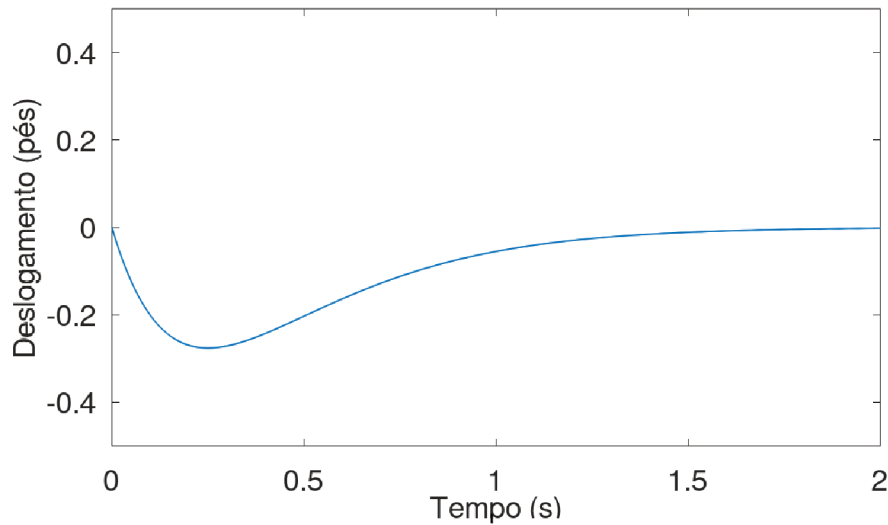
Aplicando as condições iniciais $x(0) = 0$ e $x'(0) = -3$, obtém-se que $c_1 = 0$ e $c_2 = -3$. Logo, a equação do movimento é

$$x(t) = -3t e^{-4t}.$$

Na Figura 1.3, pode ser visto um gráfico para a solução apresentada do problema.

² O slug é uma unidade de massa no Sistema Inglês. Um slug é aproximadamente 14,593902 quilogramas.

Figura 1.3 – Solução Movimento Criticamente Amortecido.



Fonte: elaborado pela autora.

Exemplo 1.7 (Movimento forçado não amortecido). *Resolva o problema de valor inicial*

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = F_0 \operatorname{sen}(\gamma t), \quad x(0) = 0, \quad x'(0) = 0,$$

em que F_0 é uma constante e $\gamma \neq \omega$.

Solução: A função complementar é $x_c(t) = c_1 \cos(\omega t) + c_2 \operatorname{sen}(\omega t)$. Para obter uma solução particular, experimenta-se $x_p(t) = A \cos(\gamma t) + B \operatorname{sen}(\gamma t)$ de tal forma que

$$x_p'' + \omega^2 x_p = A(\omega^2 - \gamma^2) \cos(\gamma t) + B(\omega^2 - \gamma^2) \operatorname{sen}(\gamma t) = F_0 \operatorname{sen}(\gamma t).$$

Igualando os coeficientes, obtém-se imediatamente $A = 0$ e $B = F_0/(\omega^2 - \gamma^2)$.

Logo,

$$x_p(t) = \frac{F_0}{\omega^2 - \gamma^2} \operatorname{sen}(\gamma t).$$

Aplicando as condições iniciais dadas à solução geral

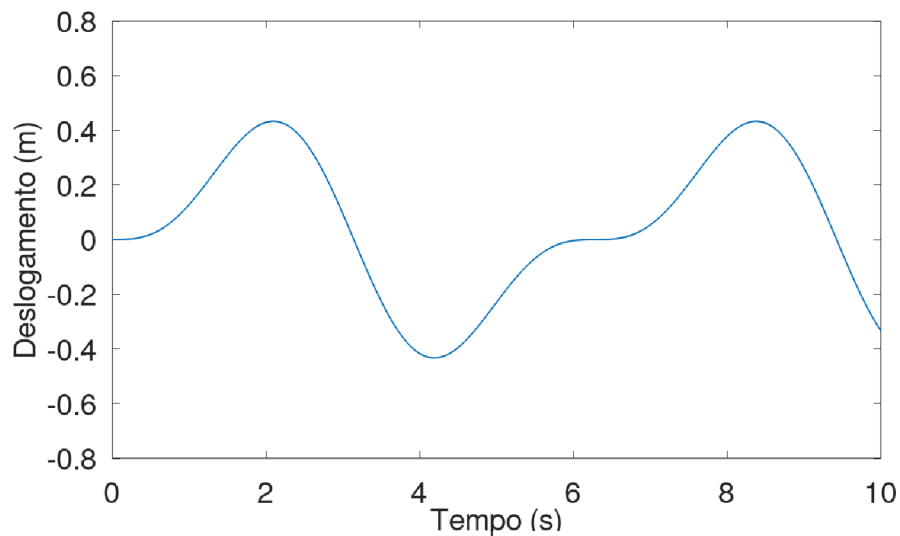
$$x(t) = c_1 \cos(\omega t) + c_2 \operatorname{sen}(\omega t) + \frac{F_0}{\omega^2 - \gamma^2} \operatorname{sen}(\gamma t),$$

obtem-se que $c_1 = 0$ e $c_2 = -\gamma F_0/\omega(\omega^2 - \gamma^2)$. Assim, a solução será

$$x(t) = \frac{F_0}{\omega(\omega^2 - \gamma^2)} (-\gamma \operatorname{sen}(\omega t) + \omega \operatorname{sen}(\gamma t)), \quad \gamma \neq \omega.$$

Escolhendo arbitrariamente valores para os parâmetros dados, sejam $F_0 = 1$, $\omega = 2$ e $\gamma = 1$, tem-se o gráfico, na Figura 1.4, de uma possível solução:

Figura 1.4 – Solução Movimento Forçado Não Amortecido.



Fonte: elaborado pela autora.

A seguir serão apresentados dois exemplos de aplicações de problemas de valores de contorno lineares.

Exemplo 1.8 (Uma viga engastada). *Uma viga de comprimento L está engastada, ou seja, que está encaixada em ambas as extremidades. Qual será a deflexão³ da viga se uma carga constante w_0 for uniformemente distribuída ao longo de seu comprimento, isto é, $w(x) = w_0$, $0 < x < L$?*

Solução: Assuma que a deflexão $y(x)$ satisfaz

$$EI \frac{d^4 y}{dx^4} = w_0.$$

Como a viga está engastada tanto na extremidade esquerda ($x = 0$) como na direita ($x = L$), não há deflexão vertical e a reta de deflexão é horizontal nesses pontos. Assim, as condições de contorno são

$$y(0) = 0, y'(0) = 0 \quad e \quad y(L) = 0, y'(L) = 0.$$

Pode-se resolver a equação diferencial não homogênea da forma usual (encontre y_c observando que $m = 0$ é uma raiz de multiplicidade 4 da equação auxiliar $m^4 = 0$ e depois encontre uma solução particular pelo método dos coeficientes a determinar) ou pode-se simplesmente integrar quatro vezes seguidas a equação $d^4 y/dx^4 = w_0/EI$. De qualquer forma, encontra-se que a solução geral da equação $y = y_c + y_p$ é

$$y(x) = c_1 + c_2 x + c_3 x^2 + c_4 x^3 + \frac{w_0}{24EI} x^4.$$

³ Deflexão é a alteração ou desvio da posição natural (de alguém ou algo) para um dos lados.

As condições $y(0) = 0$, $y'(0) = 0$ resultam, sucessivamente em, $c_1 = 0$ e $c_2 = 0$, enquanto as condições remanescentes $y(L) = 0$ e $y'(L) = 0$ aplicadas à $y(x) = c_3x^2 + c_4x^3 + \frac{\omega_0}{24EI}x^4$ dão origem às equações

$$c_3L^2 + c_4L^3 + \frac{\omega_0}{24EI}L^4 = 0,$$

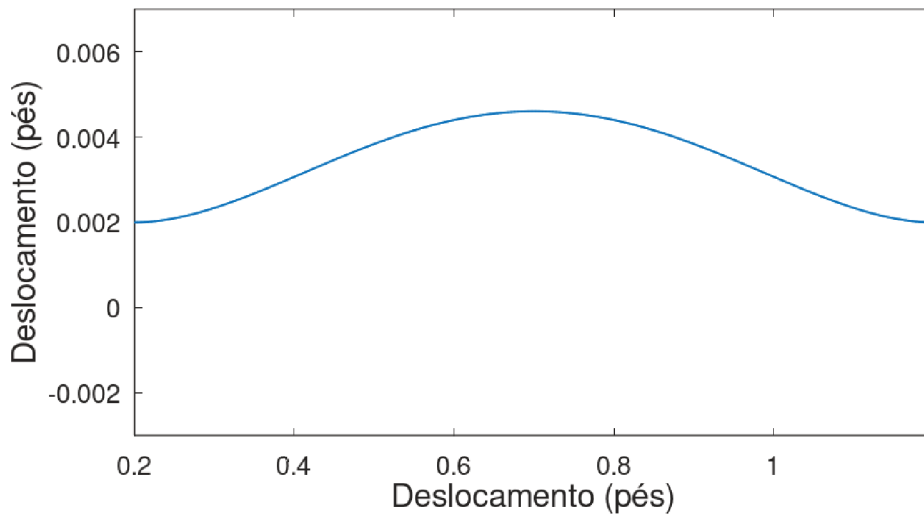
$$2c_3L + 3c_4L^2 + \frac{\omega_0}{6EI}L^3 = 0.$$

Resolvendo esse sistema, obtém-se $c_3 = \omega_0L^2/24EI$ e $c_4 = -\omega_0L/12EI$. Assim a deflexão é

$$y(x) = \frac{\omega_0L^2}{24EI}x^2 - \frac{\omega_0L}{12EI}x^3 + \frac{\omega_0}{24EI}x^4 \quad \text{ou} \quad y(x) = \frac{\omega_0}{24EI}x^2(x-L)^2.$$

Escolhendo valores arbitrários para ω_0 , E , I e L , sejam $\omega_0 = 10$, $E = 2$, $I = 5$ e $L = 1$, para fins de análise de gráfico, na Figura 1.5.

Figura 1.5 – Solução Viga Engastada.



Fonte: adaptado de Zill [28].

Exemplo 1.9 (A carga de Euler). *Determine a deflexão de uma coluna vertical, fina e homogênea, de comprimento L , sujeita a uma carga axial⁴ constante P , considerando que a coluna está simplesmente apoiada em ambas as extremidades.*

Solução: O problema de contorno a ser resolvido é

$$EI \frac{d^2y}{dx^2} + Py = 0, \quad y(0) = 0, \quad y(L) = 0.$$

Observe primeiramente que $y = 0$ é uma solução perfeitamente aceitável desse problema. Essa solução tem uma interpretação intuitiva e simples: se a carga P não

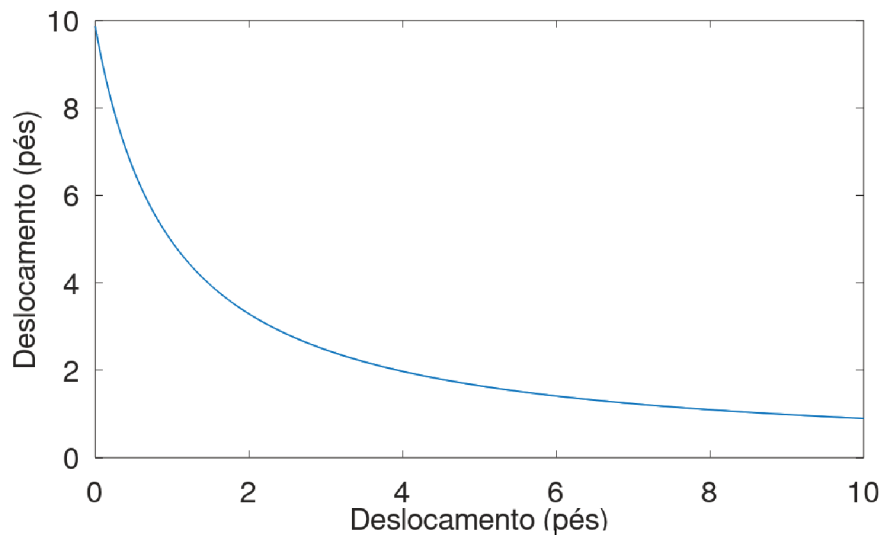
⁴ É uma força que atua paralelamente ao eixo de um elemento estrutural, como um rolamento ou uma barra de ferro.

for grande o suficiente, não haverá deflexão. A questão é esta: para quais valores de P a coluna vai defletir? Em termos matemáticos: para quais valores de P o problema de contorno dado tem soluções não triviais? Escrevendo $\lambda = P/EI$, observa-se que

$$y'' + \lambda y = 0, \quad y(0) = 0, \quad y(L) = 0,$$

as curvas de deflexão $y_n(x) = c_2 \text{sen}(n\pi x/L)$ são correspondentes aos seguintes autovalores $\lambda_n = P_n/EI = n^2\pi^2/L^2$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Fisicamente, isso significa que a coluna vai deformar-se ou defletir somente quando a força compressiva assumir um dos valores a seguir: $P_n = n^2\pi^2 EI/L^2$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Essas forças são chamadas de cargas críticas. A curva de deflexão correspondente à menor carga crítica $P_1 = \pi^2 EI/L^2$, chamada de carga de Euler, é $y_1(x) = c_2 \text{sen}(\pi x/L)$ e é conhecida como o primeiro modo de deformação. Para o gráfico na Figura 1.6, foram escolhidos valores arbitrariamente para as constantes E , I e L em P_1 . Sejam, $E = 1$, $I = 1$ e $L = 1$.

Figura 1.6 – Solução Carga de Euler.



Fonte: extraído de Zill [28].

Após a breve contextualização sobre o assunto das Equações Diferenciais, será iniciado o próximo capítulo, que possui um foco maior na modelagem proposta, apresentando aspectos básicos que podem ser necessários para uma melhor compreensão.

2 A Equação de Poisson-Boltzmann

Este capítulo tem como objetivo apresentar conceitos fundamentais, como a equação de Poisson-Boltzmann e a Dupla Camada Elétrica (EDL), os quais são essenciais para a compreensão da modelagem do modelo proposto. Além disso, será abordada a formulação matemática necessária para a modelagem do problema, acompanhada de uma análise teórica detalhada, voltada para a solução da modelagem proposta. Vale ressaltar que a solução do modelo utilizando a equação de Poisson-Boltzmann é uma aproximação do que se apresenta no mundo real, bem como qualquer outro modelo teórico, tendo assim algumas restrições específicas.

2.1 Dupla Camada Elétrica

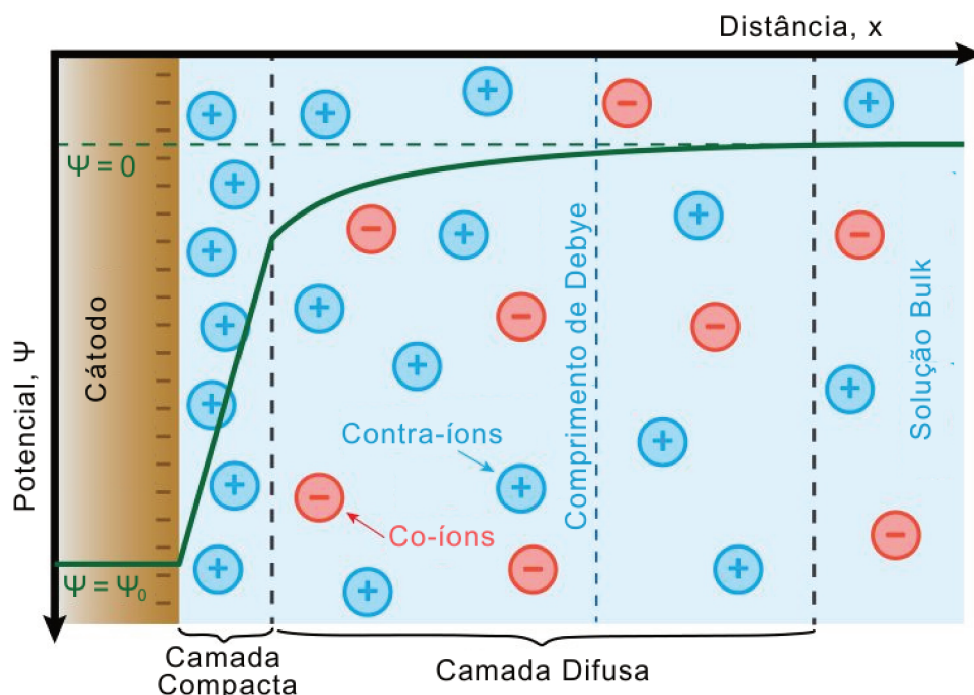
A Dupla Camada Elétrica (ou, mais popularmente conhecida, como Electric Double Layer (EDL)), é um dos conceitos mais antigos e fundamentais em eletroquímica. Um exemplo mais recente sobre o assunto que pode ser citado, é a reação eletroquímica de redução de dióxido de carbono, em que foi sugerido utilizar a EDL para controlá-lo [21].

Ao expor uma superfície carregada a um eletrólito, o campo elétrico produzido pela superfície atuará nos íons carregados da solução e fará com que eles reorganizem suas posições. O movimento dos íons resultará em concentrações diferentes na interface, comparado com a solução em que estão, com uma abundância de contra-íons, ou seja, de íons de cargas opostas e uma deficiência de co-íons, ou seja, de íons de mesmas cargas. Isso dá origem a uma estrutura de íons chamada de Dupla Camada Elétrica, um modelo que descreve como os íons se organizam em uma solução sob o potencial aplicado.

A EDL é essencialmente uma parede de íons que circunda a superfície de uma forma que equilibra sua carga e filtra o potencial da superfície. Como um todo, ela é geralmente modelada como tendo duas regiões, uma camada compacta (também conhecida como camada de Helmholtz) e uma camada difusa (também conhecida como camada de Gouy-Chapman).

A seguir, na Figura 2.1, pode ser visto um diagrama simplificado da estrutura de uma EDL. A magnitude do potencial ψ decai rápida e linearmente na camada compacta onde os contra-íons aglomeram-se na superfície. O potencial então decai gradualmente para zero na camada difusa.

Figura 2.1 – Diagrama simplificado da estrutura de uma EDL.



Fonte: extraído de Johnstone [9]. Traduzido pela autora.

A camada compacta é composta por íons que se aglomeram na superfície e essencialmente ficam presos a ela. Já a camada difusa, localizada após a camada compacta, apresenta menor densidade e estruturação. Qualquer potencial não blindado remanescente decai gradualmente até zero dentro da camada difusa. A distância ao longo da qual o potencial decai na camada difusa pode ser estimada utilizando a teoria de Debye-Hückel. Como a derivação dessa teoria é bastante complexa, será omitida, sendo apresentada diretamente a solução, obtendo-se:

$$\psi = \psi_0 \exp\left(-\frac{x}{\kappa^{-1}}\right),$$

em que ψ é o potencial na superfície do eletrodo, ψ_0 é o potencial inicial na superfície do eletrodo, x é a distância do eletrodo e κ^{-1} é o comprimento de Debye.

Após essa breve contextualização sobre o que é a EDL, será apresentada a Equação de Poisson-Boltzmann, com o objetivo de complementar a leitura para a posterior apresentação do problema e sua modelagem.

2.2 Equação de Poisson-Boltzmann

A equação de Poisson-Boltzmann é uma ferramenta amplamente utilizada na Matemática Aplicada, especialmente em estudos físico-químicos. Trata-se de uma equação diferencial que descreve como o potencial eletrostático se distribui em uma solução con-

tendo cargas móveis e fixas. Tal distribuição de potencial é capaz de mostrar como as interações eletrostáticas podem alterar as moléculas presentes em uma solução [1].

Essa equação é, na verdade, a combinação da equação de Poisson com a distribuição de Boltzmann. A equação de Poisson descreve a distribuição de cargas em um meio com constante dielétrica, enquanto a distribuição de Boltzmann modela as densidades de cargas elétricas. Juntas, essas equações fundamentam o estudo dos fenômenos relacionados às distribuições de cargas em soluções eletrolíticas [22].

Matematicamente, a equação de Poisson-Boltzmann é expressa da seguinte forma:

$$\psi''(y) = -4\pi\epsilon^{-1} \sum_{j=1}^M q_j n_j^\infty e^{-\beta q_j \psi(y)}.$$

Os termos presentes na equação serão detalhadamente explicados posteriormente, no desenvolvimento da argumentação sobre a modelagem matemática.

Com base nos conceitos abordados no capítulo anterior, pode-se concluir que a equação de Poisson-Boltzmann é, na verdade, uma equação não linear. Para encontrar uma solução específica, são necessárias condições de contorno, configurando assim um problema de valor de contorno.

2.3 Descrição do modelo

Para a descrição do modelo, bem como para a análise teórica, utilizou-se como referencial teórico o artigo que poderá ser visto em [7]. Considere uma solução eletrolítica¹ dentro de um canal formado por duas placas hidrofóbicas² horizontais paralelas, com o sistema em equilíbrio termodinâmico, ou seja, o sistema apresenta uniformidade nas propriedades termodinâmicas, como temperatura, pressão e composição, e não há transferência de energia ou massa. E além disso, suponha que a largura e o comprimento do canal sejam muito maior que sua altura b . Suponha que a solução contenha M espécies iônicas³, e sejam $q_j \neq 0$ a carga, e n_j^∞ a concentração iônica da j -ésima espécie iônica. Assuma a neutralidade de carga que é uma condição do sistema em que ele possui a mesma quantidade de elétrons e prótons, ou seja, a soma dos elétrons (positivos) com os prótons (negativos), resulta em zero. Desse modo, obtém-se

$$\sum_{j=1}^M q_j n_j^\infty = 0. \quad (2.1)$$

¹ É uma solução com íons livres cuja uma das capacidades é a de transportar corrente elétrica.

² Termo associado a uma substância, ou como nesse caso, uma superfície, que repele água.

³ É um átomo (ou grupo de átomos) que possui carga elétrica devido à perda ou ao ganho de elétrons, resultando em cargas positivas (cátions) ou negativas (ânions).

Seja e_c a carga protônica⁴, tal que $z_j = q_j e_c^{-1}$, isto é, $|z_j|$ é a valência⁵ da j -ésima espécie iônica. De (2.1) tem-se, sem perda de generalidade, que existe um número inteiro

$$1 \leq M^* < M,$$

tal que para $1 \leq j \leq M^*$ tem-se $q_j > 0$ e para $M^* + 1 \leq j \leq M$ tem-se $q_j < 0$.

Sob tais circunstâncias, os íons no eletrólito concentram-se perto das placas dando origem à chamada Dupla Camada Elétrica [13, 15, 16]. A seguir, será apresentado o Comprimento de Debye-Hückel

$$\lambda_D = \left(\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty \right)^{-\frac{1}{2}},$$

em que $\beta = (\kappa_B T)^{-1}$, com κ_B sendo a constante de Boltzmann⁶, T a temperatura cuja medida é dada em kelvin e ϵ é a constante dielétrica, uma propriedade física que mede a capacidade de um material isolante de armazenar cargas elétricas. Além disso, sejam $\hat{\zeta}_1$ e $\hat{\zeta}_2$ os potenciais de superfície nos extremos do intervalo $[0, b]$, respectivamente. Tendo em vista a lei de Gauss⁷, o potencial eletrostático de equilíbrio ψ satisfaz

$$\Delta\psi = -4\pi\epsilon^{-1}\rho, \quad (2.2)$$

em que Δ denota Laplaciano de ϕ . De modo geral, o Laplaciano de uma função real $f = f(x_1, \dots, x_n)$ é definida por

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} + \dots + \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2}.$$

Além disso, ρ denota a distribuição volumétrica de carga no canal. Vale ressaltar que não está restrito ao caso em que a altura do canal é muito maior do que λ_D . Sob esta suposição, é uma questão sutil se a equação convencional de Boltzmann usada para descrever as distribuições de íons dentro do canal é suficientemente precisa, já que as duas EDLs nas placas podem se sobrepor. De fato, no caso da EDL fortemente sobreposta, o uso da distribuição de Boltzmann não é mais aceitável, pois resulta em uma descrição imprecisa do potencial e da distribuição iônica na região da EDL sobreposta [2, 13, 18, 19]. Esta é uma questão particularmente importante no caso de canais em nanoescalas [2, 8, 25]. Para contornar tais imprecisões em canais de nanoescalas, modelos alternativos baseados em melhorias da equação de Poisson-Boltzmann foram propostos [18, 19]. Como não

⁴ É a carga positiva que um próton possui. Se a carga protônica e a iônica forem as mesmas, tem-se a neutralidade de carga, caso contrário, diz-se que o sistema está carregado.

⁵ Valência é um número que indica a capacidade que um átomo tem de se combinar com outros.

⁶ Relaciona a temperatura e energia térmica das partículas. Seu valor é aproximadamente $1,38 \times 10^{-23} J/K$.

⁷ É a lei que estabelece a relação entre o fluxo do campo elétrico através de uma superfície fechada com a carga elétrica que existe dentro do volume limitado por esta superfície.

será aprofundado este tópico, assuma que os íons satisfazem a distribuição clássica de Boltzmann [12, 14], tal que

$$\rho(y) = \sum_{j=1}^M q_j n_j^\infty e^{-\beta q_j \psi(y)}.$$

Assim, de (2.2) temos o seguinte problema de valor de contorno para ψ , que é a chamada Equação de Poisson-Boltzmann para o potencial entre duas placas paralelas

$$\begin{aligned} \psi''(y) &= -4\pi\epsilon^{-1} \sum_{j=1}^M q_j n_j^\infty e^{-\beta q_j \psi(y)}, \quad 0 < y < b, \\ \psi(0) &= \hat{\zeta}_1, \quad \psi(b) = \hat{\zeta}_2. \end{aligned} \quad (2.3)$$

É conveniente considerar o problema (2.3) em sua forma adimensional, para fins de generalização, ou seja, independente da unidade de medida que está sendo utilizada no problema original. A partir da adimensionalização é possível ampliar a discussão sobre o problema, podendo fornecer informações relevantes sobre parâmetros que poderão ser descartados ou aproximados, por exemplo, quando o valor de $\psi''(y)$ tende a ser muito grande. Para tanto, seja $\varphi(y) = \beta e_c \psi(y)$, o potencial escalonado pela carga protônica e_c e a energia térmica $\kappa_B T$, para que φ satisfaça

$$\begin{aligned} \varphi''(y) &= -\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j n_j^\infty e^{-z_j \varphi(y)}, \quad 0 < y < b, \\ \varphi(0) &= \zeta_1, \quad \varphi(b) = \zeta_2, \end{aligned} \quad (2.4)$$

em que $\zeta_1 = \beta e_c \hat{\zeta}_1$, $\zeta_2 = \beta e_c \hat{\zeta}_2$.

2.4 Análise Teórica

Esta seção é dedicada a analisar o problema de valor de contorno (2.4). Para isso, a seguir será tratado do teorema referente à existência e unicidade de solução para o problema de valor de contorno.

Teorema 2.1. *Seja ζ_1, ζ_2 com $\zeta_1, \zeta_2 \in \mathbb{R}$. Existe um único*

$$\varphi \in C^2(]0, b[) \cap C^1([0, b])$$

que resolve (2.4).

Demonstração: Seja F definida por

$$F(t) = -\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j n_j^\infty e^{-z_j t}. \quad (2.5)$$

Disso, segue que

$$\begin{aligned}
F'(t) &= \frac{d}{dt} \left(-\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j n_j^\infty e^{-z_j t} \right) \\
&= -\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M \left(\frac{d}{dt} (z_j n_j^\infty e^{-z_j t}) \right) \\
&= -\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M \left(z_j n_j^\infty \frac{d}{dt} (e^{-z_j t}) \right) \\
&= \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t},
\end{aligned}$$

portanto,

$$F'(t) = \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t} > 0, \forall t \in \mathbb{R},$$

ou seja, F é uma função crescente em \mathbb{R} , pelo teste da 1ª derivada. Assim, F e as condições do problema de contorno (2.4) cumprem as hipóteses do Teorema 4.1, do Apêndice [[5], Teorema 3.5.2, pag. 194], que garante a existência e unicidade.

Como resultado, dados $\zeta_1, \zeta_2 \in \mathbb{R}$ quaisquer, o problema (2.4) tem uma solução única. ■

A seguir será apresentado um importante teorema que trata sobre o princípio do máximo para problemas de valor de contorno para equações elípticas não lineares de segunda ordem, este poderá ser visto em [[17], Teorema 22, pág. 48]. A demonstração deste teorema foge do escopo deste trabalho.

Teorema 2.2. *Seja $u(x)$ a solução do problema de valor de contorno*

$$u'' + H(x, u, u') = 0, \quad a < x < b,$$

$$u(a) = \zeta_1, \quad u(b) = \zeta_2.$$

Suponha que H , $\frac{\partial H}{\partial y}$, $\frac{\partial H}{\partial z}$ são contínuas e que $\frac{\partial H}{\partial y} \leq 0$. Se $z_1(x)$ satisfaz

$$z_1'' + H(x, z_1, z_1') \leq 0, \quad a < x < b, \tag{2.6}$$

$$z_1(a) \geq \zeta_1, \quad z_1(b) \geq \zeta_2, \tag{2.7}$$

e se $z_2(x)$ satisfaz

$$z_2'' + H(x, z_2, z_2') \geq 0, \quad a < x < b, \tag{2.8}$$

$$z_2(a) \leq \zeta_1, \quad z_2(b) \leq \zeta_2, \tag{2.9}$$

portanto, os limites superior e inferior

$$z_2(x) \leq u(x) \leq z_1(x),$$

são válidos.

Para prosseguir com a análise, sejam

$$\bar{z} = \sum_{j=1}^M |z_j|, \quad \bar{n}^\infty = \sum_{j=1}^M |n_j^\infty|, \quad (2.10)$$

e sejam os limitantes inferior e superior, respectivamente, para o comprimento de Debye-Hückel⁸ λ_D :

$$\begin{aligned} \underline{\lambda}_D &= \left(\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^{M^*} z_j^2 n_j^\infty \right)^{-\frac{1}{2}}, \\ \bar{\lambda}_D &= \left(\frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z}^2 \bar{n}^\infty}{\epsilon} \right)^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Usualmente, as concentrações iônicas em massa (ou *bulk ionic concentrations*) são bastante grandes e λ_D torna-se uma pequena constante [12].

Na sequência, será utilizada a seguinte solução explícita da equação de Poisson-Boltzmann para uma única placa uniformemente carregada, imersa em um eletrólito $\bar{z} : \bar{z}$ com concentração iônica volumétrica dada por \bar{n}^∞ . Os detalhes para obter tal solução seguem a abordagem descrita em [[14], pag. 160-161].

Lema 2.3. *Sejam \bar{z} e \bar{n}^∞ , dados por (2.10) e $\bar{\varphi}_0 \leq 0$ constante qualquer, o problema*

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}''(y) &= \frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z} \bar{n}^\infty}{\epsilon} \sinh(\bar{z} \bar{\varphi}(y)), \quad 0 < y < b, \\ \bar{\varphi}(0) &= \bar{\varphi}_0, \\ \bar{\varphi}(y) &\rightarrow 0, \quad y \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (2.12)$$

tem a solução explícita

$$\bar{\varphi}(y) = \frac{4}{\bar{z}} \operatorname{arctanh} \left(e^{-\bar{\lambda}_D^{-1} y} \tanh \left(\frac{\bar{z} \bar{\varphi}_0}{4} \right) \right), \quad (2.13)$$

em que $\bar{\lambda}_D$ é dado em (2.11).

O próximo teorema fornece um limitante inferior e um limitante superior para φ , é baseado no Teorema 2.2, o princípio do máximo para problemas de valores de contorno relacionados a equações elípticas não lineares.

Teorema 2.4. *Dado $\zeta_1, \zeta_2 \leq 0$, a solução φ de (2.4) satisfaz*

$$\underline{\varphi}(y) \leq \varphi(y) \leq \bar{\varphi}(y), \quad \forall y \in [0, b], \quad (2.14)$$

⁸ É uma escala de comprimento que indica a distância em que as cargas elétricas podem se separar significativamente

em que

$$\underline{\varphi}(y) = \frac{\zeta_1 \sinh(\underline{\lambda}_D^{-1}(b-y)) + \zeta_2 \sinh(\underline{\lambda}_D^{-1}y)}{\sinh(\underline{\lambda}_D^{-1}b)}, \quad (2.15)$$

$\bar{\varphi}_0$ é dado por (2.13) e

$$\bar{\varphi}_0 = \begin{cases} \zeta_1, & \text{se } \tanh\left(\frac{\bar{z}}{4}\zeta_1\right) \geq e^{\bar{\lambda}_D^{-1}b} \tanh\left(\frac{\bar{z}}{4}\zeta_2\right), \\ \frac{4}{\bar{z}} \operatorname{arctanh}\left(e^{\bar{\lambda}_D^{-1}b} \tanh\left(\frac{\bar{z}}{4}\zeta_2\right)\right), & \text{se } \tanh\left(\frac{\bar{z}}{4}\zeta_1\right) < e^{\bar{\lambda}_D^{-1}b} \tanh\left(\frac{\bar{z}}{4}\zeta_2\right). \end{cases} \quad (2.16)$$

Demonstração: Tem-se que $\underline{\varphi}$ dado por (2.15) satisfaz o seguinte problema de valor de contorno

$$\begin{aligned} \underline{\varphi}''(y) &= \underline{\lambda}_D^{-2} \underline{\varphi}(y), \quad 0 < y < b, \\ \underline{\varphi}(0) &= \zeta_1, \quad \underline{\varphi}(b) = \zeta_2. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Considerando $H(x, y, z) = -\underline{\lambda}_D^{-2}y$ e $z_1 \equiv 0$, tem-se que H satisfaz as hipóteses do Teorema 2.2 e z_1 satisfaz (2.6) e (2.7), desde que ζ_1 e ζ_2 sejam não positivos. Assim, segue-se que $\underline{\varphi} \leq 0$, $\forall y \in [0, b]$. A condição de neutralidade (2.1) em $F(t)$, dado por (2.5), resulta em $F(0) = 0$, assim, se $t < 0$, o Teorema do Valor Médio 4.2 produz

$$F(t) = F'(t^*)t = \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} t \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t^*}, \quad (2.18)$$

para algum $t^* \in]t, 0[$. De $(1 - e^{-z_j t^*}) < 0$ se $1 \leq j \leq M^*$ e de (2.18) tem-se que

$$\begin{aligned} \underline{\lambda}_D^{-2} - F(t) &= \underline{\lambda}_D^{-2} - F'(t)t^* \\ &= \left(\left(\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^{M^*} z_j^2 n_j^\infty \right)^{-\frac{1}{2}} \right)^{-2} t - \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} t \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t^*} \\ &= \frac{4\pi\beta e_c^2 t}{\epsilon} \sum_{j=1}^{M^*} z_j^2 n_j^\infty - \frac{4\pi\beta e_c^2 t}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t^*} \\ &= \frac{4\pi\beta e_c^2 t}{\epsilon} \left(\sum_{j=1}^{M^*} z_j^2 n_j^\infty - \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t^*} \right) \\ &= \frac{4\pi\beta e_c^2 t}{\epsilon} \left(\sum_{j=1}^{M^*} z_j^2 n_j^\infty - \sum_{j=1}^{M^*} z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t^*} - \sum_{j=M^*+1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t^*} \right) \\ &= \frac{4\pi\beta e_c^2 t}{\epsilon} \left(\sum_{j=1}^{M^*} z_j^2 n_j^\infty (1 - e^{-z_j t^*}) - \sum_{j=M^*+1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t^*} \right), \end{aligned}$$

é não negativo para todo $t \leq 0$. Como resultado, uma vez que $\underline{\varphi} \leq 0$, segue que

$$F(\underline{\varphi}(y)) \leq \underline{\lambda}_D^{-2} \underline{\varphi}(y), \quad \forall y \in [0, b],$$

e obtém-se de (2.17),

$$\underline{\varphi}''(y) - F(\underline{\varphi}(y)) \geq 0, \quad \forall y \in (0, b).$$

Isso significa que φ satisfaz (2.8) e (2.9), e usando o Teorema 2.2, a desigualdade à esquerda em (2.14) se mantém. Agora, levando em consideração a equação (2.12), o Lema 2.3 assegura que $\bar{\varphi}$ dado por (2.13) satisfaz o seguinte problema de valor de contorno:

$$\begin{aligned}\bar{\varphi}''(y) &= \frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z}^2 \bar{n}^\infty}{\epsilon} \sinh(\bar{z} \bar{\varphi}(y)), 0 < y < b, \\ \bar{\varphi}(0) &= \bar{\varphi}_0, \\ \bar{\varphi}(b) &= \frac{4}{\bar{z}} \operatorname{arctanh} \left(e^{-\bar{\lambda}_D^{-1} b} \tanh \left(\frac{\bar{z} \bar{\varphi}_0}{4} \right) \right).\end{aligned}$$

Assumindo que $\bar{\varphi}_0$ satisfaz (2.16), à medida que a função tangente hiperbólica aumenta em $(-\infty, +\infty)$, tem-se que

$$\bar{\varphi}(0) \geq \zeta_1, \quad \bar{\varphi}(b) \geq \zeta_2, \quad (2.19)$$

e que

$$\bar{\varphi}(y) \leq 0, \quad \forall y \in [0, b]. \quad (2.20)$$

Seja

$$G(t) = \frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z} \bar{n}^\infty}{\epsilon} \sinh(\bar{z}t) - F(t).$$

Disso, e de $F(t)$ dado em (2.5), segue que

$$G(t) = \frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z} \bar{n}^\infty}{\epsilon} \sinh(\bar{z}t) - \left(-\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j n_j^\infty e^{-z_j t} \right).$$

Tendo em vista (2.20) e (2.10), para cada $t \leq 0$, tem-se que

$$\begin{aligned}G'(t) &= \frac{d}{dt} \left(\frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z} \bar{n}^\infty}{\epsilon} \sinh(\bar{z}t) - \left(-\frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j n_j^\infty e^{-z_j t} \right) \right) \\ &= \frac{d}{dt} \left(\frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z} \bar{n}^\infty}{\epsilon} \sinh(\bar{z}t) + \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j n_j^\infty e^{-z_j t} \right) \\ &= \frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z}^2 \bar{n}^\infty}{\epsilon} \cosh(\bar{z}t) - \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t}.\end{aligned}$$

Sabendo que vale a equação (4.1) dada no Apêndice, segue que

$$\begin{aligned}
 G'(t) &= \frac{8\pi\beta e_c^2 \bar{z}^2 \bar{n}^\infty e^{\bar{z}t} + e^{-\bar{z}t}}{\epsilon} - \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t} \\
 &= \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \left(\bar{z}^2 \bar{n}^\infty (e^{\bar{z}t} + e^{-\bar{z}t}) - \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty e^{-z_j t} \right) \\
 &\geq \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \left(\bar{z}^2 \bar{n}^\infty (e^{\bar{z}t} + e^{-\bar{z}t}) - e^{-\bar{z}t} \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty \right) \\
 &= \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} \left(\bar{z}^2 \bar{n}^\infty e^{\bar{z}t} + e^{-\bar{z}t} \left(\bar{z}^2 \bar{n}^\infty - \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty \right) \right) \\
 &> \frac{4\pi\beta e_c^2}{\epsilon} e^{-\bar{z}t} \left(\left(\sum_{j=1}^M |z_j| \right)^2 \left(\sum_{j=1}^M |n_j^\infty| \right) - \sum_{j=1}^M z_j^2 n_j^\infty \right) \\
 &> 0.
 \end{aligned}$$

Como $G(0) = 0$ e G é uma função crescente em $(-\infty, +\infty)$, tem-se que $G(t) \leq 0$ para $t \leq 0$ e, como consequência,

$$\bar{\varphi}''(y) - F(\bar{\varphi}(y)) \leq 0, \forall y \in [0, b]. \quad (2.21)$$

De (2.21) e (2.19), tem-se que $\bar{\varphi}$ satisfaz (2.6) e (2.7), e usando mais uma vez o Teorema 2.2, obtemos a desigualdade correta em (2.14). \blacksquare

Corolário 2.5. *Supondo que $\zeta_1, \zeta_2 \leq 0$, com $\zeta_1 = \beta e_c \hat{\zeta}_1$ e $\zeta_2 = \beta e_c \hat{\zeta}_2$, segue que*

$$\varphi'(0) \geq \lambda_D^{-1} \left[\frac{\zeta_2 - \zeta_1 \cosh(\lambda_D^{-1} b)}{\sinh(\lambda_D^{-1} b)} \right], \quad (2.22)$$

e

$$\varphi'(b) \leq \lambda_D^{-1} \left[\frac{\zeta_2 \cosh(\lambda_D^{-1} b) - \zeta_1}{\sinh(\lambda_D^{-1} b)} \right]. \quad (2.23)$$

Demonstração: As expressões no lado direito de (2.22) e (2.23) são iguais a $\underline{\varphi}'(0)$ e $\underline{\varphi}'(b)$, respectivamente. De (2.14) tem-se que

$$\begin{aligned}
 \frac{\varphi(y) - \varphi(0)}{y} &\geq \frac{\underline{\varphi}(y) - \underline{\varphi}(0)}{y}, \forall 0 < y \leq b, \\
 \frac{\varphi(y) - \varphi(b)}{y - b} &\leq \frac{\underline{\varphi}(y) - \underline{\varphi}(b)}{y - b}, \forall 0 \leq y < b,
 \end{aligned}$$

de tal modo que $\varphi'(0) \geq \underline{\varphi}'(0)$, $\varphi'(b) \leq \underline{\varphi}'(b)$ e que vale (2.22) e (2.23). \blacksquare

Vale ressaltar que o limitante inferior $\underline{\varphi}$ é chamado de aproximação de Debye-Hückel [14], por sua vez, o limitante superior $\bar{\varphi}$ é também conhecido como potencial de Gouy-Chapman.

Segue de (2.14) que o potencial eletrostático φ é intermediário entre os dois regimes. Dentro do contexto da teoria de Poisson-Boltzmann tais resultados são válidos mesmo no caso de micro/nanocanais, em que b tem ordem de grandeza menor ou igual ao comprimento $\bar{\lambda}_D$ de Debye-Hückel. Ao assumir que $\zeta_1, \zeta_2 < 0$, tem-se que $\bar{\varphi}_0 < 0$, em virtude de (2.14). Deste modo,

$$\varphi(y) \leq \bar{\varphi}(y) < 0, \forall y \in [0, b],$$

e isso está de acordo com a intuição física de que o potencial eletrostático entre placas paralelas com potenciais de superfície negativos é negativo. Como resultado, tem-se o lema a seguir.

Lema 2.6. *Suponha que*

$$\varphi''(y) = F(\varphi(y)) < 0, \forall y \in]0, b[, \quad (2.24)$$

e suponha que exista $0 \leq c_1 < c_2 \leq b$ de tal modo que $\varphi'(c_1) = \varphi'(c_2) = 0$. Conclui-se que existe, no máximo, um c tal que φ' altere o sinal, no máximo, uma vez em $[0, b]$.

Demonstração: O Teorema do Valor Médio e (2.24) produzem, para alguns $c_1 < c_* < c_2$,

$$0 = \varphi'(c_2) - \varphi'(c_1) = \varphi''(c_*)(c_2 - c_1) < 0.$$

Portanto, conclui-se que existe, no máximo, um desses c , tal que φ' muda de sinal, no máximo, uma vez em $[0, b]$. ■

Assim, segue o teorema que estabelece o comportamento da solução em relação às regiões de crescimento e decrescimento da solução φ .

Teorema 2.7. *Assuma que $\zeta_1, \zeta_2 < 0$. Por isso,*

(i). *Se*

$$\zeta_1 \cosh(\bar{\lambda}_D^{-1}b) < \zeta_2 < \frac{1}{\cosh(\bar{\lambda}_D^{-1}b)}\zeta_1, \quad (2.25)$$

existe $0 < c < b$ tal que φ é crescente em $[0, c[$ e decrescente em $]c, b]$.

(ii). *Se*

$$\frac{1}{\cosh(\bar{\lambda}_D^{-1}b)}\zeta_1 \leq \zeta_2, \quad (2.26)$$

então, ou φ é crescente em $[0, c[$ e decrescente em $]c, b]$ para algum $c \in]0, b[$ ou φ é crescente em $[0, b]$.

(iii). *Se*

$$\zeta_2 \leq \zeta_1 \cosh(\bar{\lambda}_D^{-1}b), \quad (2.27)$$

então, ou φ é crescente em $[0, c[$ e decrescente em $]c, b]$ para algum $c \in]0, b[$ ou φ é decrescente em $[0, b]$.

Demonstração: Suponha $\zeta_1, \zeta_2 < 0$.

i.

De (2.22), (2.23) e (2.25), segue que $\varphi'(0) > 0$ e $\varphi'(b) < 0$. Portanto, de acordo com o Lema 2.6 segue que existe $c \in]0, b[$, tal que φ é crescente em $[0, c[$ e decrescente em $]c, b]$.

ii.

Sabe-se da definição e propriedade do cosseno hiperbólico que

$$\cosh^2(x) \geq 1, \forall x \in \mathbb{R}.$$

Note que

$$\cosh^2(\underline{\lambda}_D^{-1}b) > 1, \quad (2.28)$$

pois se $\cosh^2(\underline{\lambda}_D^{-1}b) = 1$, tem-se que $\underline{\lambda}_D^{-1}b = 0$, ou seja, $\underline{\lambda}_D^{-1} = 0$ ou $b = 0$, mas $\underline{\lambda}_D^{-1} > 0$ e $b > 0$, logo, $\underline{\lambda}_D^{-1}b > 0$, e isso implica em $\cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) > 1$.

Por hipótese, tem-se que $\zeta_1 < 0$, logo, em (2.28), segue que

$$\zeta_1 \cosh^2(\underline{\lambda}_D^{-1}b) < \zeta_1,$$

e vale que

$$\zeta_1 \cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) \cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) < \zeta_1,$$

e disso, segue que

$$\zeta_1 \cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) < \frac{1}{\cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b)} \zeta_1. \quad (2.29)$$

De (2.26) e (2.29), segue que

$$\zeta_1 \cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) < \frac{1}{\cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b)} \zeta_1 \leq \zeta_2,$$

ou seja,

$$\zeta_1 \cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) < \zeta_2.$$

Por outro lado,

$$0 < \zeta_2 - \zeta_1 \cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b).$$

Disso, de $\underline{\lambda}^{-1} > 0$ e $\sinh(\underline{\lambda}^{-1}b) > 0$ em (2.22), segue que $\varphi'(0) > 0$, ou seja, é um função crescente.

Para $\varphi'(b)$ tem-se 3 casos:

- Caso 1: Se $\varphi'(b) < 0$, então o resultado segue do item *i*.
- Caso 2: Se $\varphi'(b) = 0$, então pelo Lema 2.6, existe, no máximo, um y tal que $\varphi'(y)$ troca de sinal. Assim, $\varphi'(y) > 0, \forall y \in]0, b[$.

- Caso 3: Se $\varphi'(b) > 0$, então pelo Lema 2.6, e do fato de $\varphi'(0) > 0$, segue que φ é uma função crescente.

Ou seja, para os casos analisados encontra-se que ou φ é crescente em $[0, c]$ e decrescente em $]c, b]$ para algum $c \in]0, b[$ ou φ é crescente em $[0, b]$.

iii.

De (2.27) e (2.29), segue que

$$\zeta_2 \leq \zeta_1 \cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) < \frac{\zeta_1}{\cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b)},$$

ou seja,

$$\zeta_2 < \frac{\zeta_1}{\cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b)}.$$

Por outro lado,

$$\zeta_2 \cosh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) - \zeta_1 < 0.$$

Disso, de $\underline{\lambda}_D^{-1} > 0$, $\sinh(\underline{\lambda}_D^{-1}b) > 0$ e de (2.23) segue que $\varphi'(b) < 0$, logo, a função é decrescente.

Para $\varphi'(0)$ tem-se 3 casos:

- Caso 1: Se $\varphi'(0) > 0$, então o resultado segue do item *i*.
- Caso 2: Se $\varphi'(0) = 0$, então pelo Lema 2.6, existe, no máximo, um y tal que $\varphi'(y)$ troca de sinal. Assim, $\varphi'(y) < 0, \forall y \in]0, b[$.
- Caso 3: Se $\varphi'(b) < 0$, então pelo Lema 2.6, e do fato de $\varphi'(b) < 0$, segue que φ é uma função decrescente.

Ou seja, para os casos analisados encontra-se que ou φ é crescente em $[0, c[$ e decrescente em $]c, b]$ para algum $c \in]0, b[$ ou φ é decrescente em $[0, b]$. ■

A análise teórica inicial teve como objetivo garantir a existência de solução para o PVC proposto pela modelagem, o qual tem o papel de representar o potencial eletrostático entre duas placas paralelas carregadas. Contudo, é fato que tal PVC pode apresentar dificuldades significativas para se encontrar uma solução explícita que elucide o problema. Por esse motivo, tornou-se necessário realizar um estudo aprofundado para analisar o comportamento dessa solução.

A partir disso, constatou-se, utilizando o Teorema 2.1, que o problema, de fato, possui uma única solução. O Lema 2.3 foi empregado para auxiliar na demonstração do

Teorema 2.4, cuja função é garantir a existência de limitantes para a solução, restringindo assim o domínio a ser estudado e proporcionando maior precisão na análise do comportamento da função solução. O Corolário 2.5 apresenta os valores minorante e majorante para a derivada da solução nos extremos do domínio. Este resultado, em conjunto com o Lema 2.6, foi utilizado para embasar a demonstração do Teorema 2.7.

Por fim, o Teorema 2.7 estabelece o comportamento da solução entre os limitantes encontrados anteriormente, indicando, por exemplo, se a função cresce ou decresce. Do ponto de vista físico, avalia-se se o potencial eletrostático aumenta ou diminui conforme as hipóteses do teorema.

3 Conclusão

O presente trabalho abordou inicialmente o conceito e a relevância das Equações Diferenciais, com ênfase em suas principais classificações. Destacaram-se as Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs), com uma análise detalhada de seus aspectos teóricos aplicados a problemas de valor de contorno, que serviram de base para a modelagem matemática desenvolvida.

Além disso, foi introduzida e contextualizada a teoria das Duplas Camadas Elétricas (EDLs) e a Equação de Poisson-Boltzmann, destacando sua importância na modelagem físico-matemática do problema em estudo. Essas abordagens proporcionaram uma visão abrangente do embasamento teórico necessário para a análise de sistemas descritos por EDOs em contextos aplicados.

A descrição do modelo incluiu hipóteses fundamentais para consolidar a teoria apresentada. Na análise teórica da modelagem, foi feita uma investigação do Problema de Valor de Contorno, com o objetivo de caracterizar o comportamento da solução, mesmo sem conhecê-la explicitamente. Exemplos disso são os limitantes, sendo as soluções de Debye-Hückel e Gouy-Chapman.

Para trabalhos futuros, sugere-se a resolução do problema utilizando o Método de Diferenças Finitas. Esse método numérico pode ser aplicado para investigar o comportamento da solução original, permitindo uma análise comparativa com métodos analíticos e a avaliação da precisão por meio de análise de erros. A aplicação do método de diferenças finitas também possibilita a verificação da estabilidade e convergência da solução, enriquecendo a discussão sobre as limitações e vantagens das abordagens numéricas em relação às analíticas.

Por fim, a modelagem do problema proposto demonstrou ter aplicações não apenas na Matemática, mas também em áreas como Física e Química, podendo ser relevante para a Engenharia, por exemplo, no desenvolvimento de baterias e outros dispositivos eletroquímicos.

4 Apêndice

4.1 Funções hiperbólicas

As funções hiperbólicas são similares às funções trigonométricas ordinárias (ou circulares) com a propriedade de gerar uma hipérbole [10]. As funções hiperbólicas mais comuns são o seno hiperbólico e cosseno hiperbólico, e podem ser expressas da seguinte maneira:

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2},$$

e,

$$\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}. \quad (4.1)$$

4.1.1 Propriedades

São propriedades das funções hiperbólicas [10]:

$$\frac{d}{dx} \sinh(x) = \cosh(x),$$

$$\frac{d}{dx} \cosh(x) = \sinh(x),$$

$$\sinh(x + y) = \sinh(x) \cosh(y) + \cosh(x) \sinh(y),$$

$$\sinh(x - y) = \sinh(x) \cosh(y) - \cosh(x) \sinh(y),$$

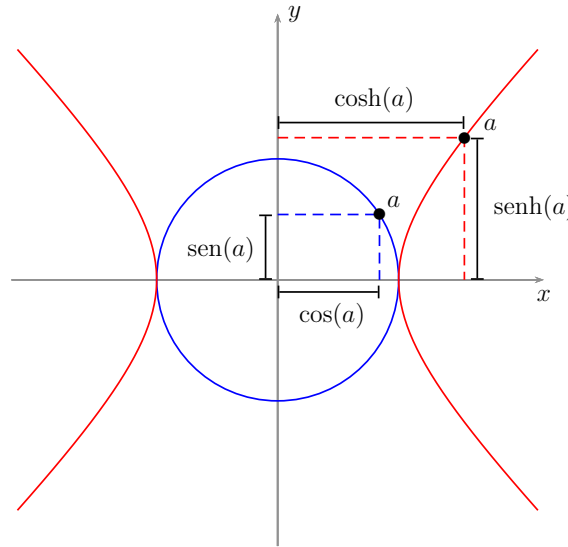
$$\cosh(x + y) = \cosh(x) \cosh(y) + \sinh(x) \sinh(y),$$

e,

$$\cosh(x - y) = \cosh(x) \cosh(y) - \sinh(x) \sinh(y).$$

Essa categoria de funções recebe esse nome porque, enquanto as funções trigonométricas frequentemente estão associadas a círculos ou elipses em diversos contextos, as funções hiperbólicas, em situações semelhantes, estão relacionadas a hipérbolas. Na Figura 4.1, será apresentada uma interpretação geométrica do seno hiperbólico e do cosseno hiperbólico em comparação com o seno e o cosseno.

Figura 4.1 – Representação geométrica de $\text{sen}(a)$, $\text{cos}(a)$, $\text{senh}(a)$ e $\text{cosh}(a)$. Em azul, circunferência $x^2 + y^2 = 1$ e, em vermelho, a hipérbole $x^2 - y^2 = 1$.



Fonte: elaborado pela autora.

4.2 Resultados auxiliares

Teorema 4.1. *Suponha que:*

- (i) $x_1 < x_2$ implica em $f(t, x_1, y) \leq f(t, x_2, y)$ para todo $(t, y) \in [a, b] \times \mathbb{R}$;
- (ii) $|f(t, x, y) - f(t, x, z)| \leq M|y - z|$ em $[a, b] \times \mathbb{R}^2$;
- (iii) $a_0, a_1, b_0, b_1 \geq 0$, $a_0 + b_0 > 0$, $a_0 + a_1 > 0$, $b_0 + b_1 > 0$;

então pelo Problema de Valor de Contorno

$$x'' = f(t, x, x'), \quad a_0 x(a) - a_1 x'(a) = r, \quad b_0 x(b) + b_1 x'(b) = q,$$

tem uma única solução $x(t, r, q)$ para qualquer r, q e $x(t, r, q)$, $x'(t, r, q)$ são contínuos em $[a, b] \times \mathbb{R}^2$.

A demonstração deste teorema foge do escopo deste trabalho, mas pode ser encontrada no texto de Bernfeld [[5], Teorema 3.5.2, pag. 194], das referências.

Teorema 4.2. [Teorema do Valor Médio] *Seja f uma função contínua, definida no intervalo fechado $[a, b]$, para quaisquer $a, b \in \text{Dom}(f)$, e diferenciável em (a, b) , existe algum ponto c em (a, b) tal que*

$$f'(c) = \frac{f(b) - f(a)}{b - a}.$$

A demonstração deste teorema foge do escopo deste trabalho, mas pode ser encontrada no texto Teorema do Valor Médio e Aplicações [23], das referências.

Referências

- [1] ATTARD, Phil. *Thermodynamics and statistical mechanics: equilibrium by entropy maximisation*. Academic Press, 2002.
- [2] BALDESSARI, F.; SANTIAGO, J. G. Electrokinetics in nanochannels: part I. Electric double layer overlap and channel-to-well equilibrium. *J Colloid Interface Science*, v. 325, p. 526-538, 2008.
- [3] BEDIN, L.; BAZÁN, F. S. V.; GIORDANI, F. T. Analysis and spline approximation of surface charge and potential at planar electrochemical interfaces. *Math Meth Appl Sci*, v. 42, p. 6490-6504, 2019.
- [4] BEHRENS, S. H.; BORKOVEC, M. Exact Poisson-Boltzmann solution for the interaction of dissimilar charge-regulating surfaces. *Phys Rev E*, v. 60, p. 7040-7048, 1999.
- [5] BERNFELD, S. R.; LAKSHMIKANTHAM, V. *An Introduction to Nonlinear Boundary Value Problems*. Academic Press, New York, 1974.
- [6] BESSA, Mário. *Equações Diferenciais*. [S.L.]: Universidade Aberta.
- [7] BORGES, Leonardo S.; BEDIN, Luciano; BAZÁN, Fermín S. V.. Multidomain Chebyshev pseudo-spectral method applied to the Poisson–Boltzmann equation for two parallel plates. *Journal Of Engineering Mathematics*, [S.L.], v. 127, n. 1, 14 mar. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10665-021-10109-3>.
- [8] CHANG, C. C.; YANG, R. J. A perspective on streaming current in silica nanofluidic channels: Poisson-Boltzmann model versus Poisson-Nernst-Planck model. *J Colloid and Interface Science*, v. 339, p. 517-520, 2009.
- [9] JOHNSTONE, Sam; ANDERSON, Seth. What is an Electric Double Layer? Disponível em: <https://interfaces.che.wisc.edu/what-is-an-electric-double-layer/>. Acesso em: 03 maio 2024.
- [10] VASCONCELOS, Jerry Gleison Salgueiro Fidanza. *Funções hiperbólicas: história, conceito e aplicação*. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Matemática, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/4962/2/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Jerry%20Gleison%20S.%20F.%20Vasconcelos.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2024.

- [11] GRAY, C. G.; STILES, P. J. Nonlinear electrostatics: the Poisson-Boltzmann equation. *European Journal of Physics*, v. 39, p. 053002, 2018.
- [12] ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. 3. ed. Academic Press, New York, 2011.
- [13] JAMAATI, J.; NIEZMAND, H.; RENKSIZBULUT, M. Pressure-driven electrokinetic slip-flow in planar microchannel. *Int J Thermal Sciences*, v. 49, p. 1165-1174, 2010.
- [14] LAMM, G. The Poisson-Boltzmann equation. In: *Reviews in Computational Chemistry*, v. 19, p. 147-333, John Wiley and Sons, Hoboken, 2003.
- [15] LI, D. Electrokinetics in Microfluidics. In: *Interface Science and Technology Series*. v. 2, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [16] MIRBOZORGI, S. A.; NIEZMAND, H.; RENKSIZBULUT, M. Streaming electric potential in pressure-driven flows through reservoir-connected microchannels. *J Fluids and Engineering*, v. 129, p. 1346-1357, 2007.
- [17] PROTTER, M. H.; WEINBERGER, H. F. *Maximum Principles in Differential Equations*. Springer-Verlag, New York, 1984.
- [18] QU, W.; LI, D. A model for overlapped EDL. *J Colloid and Interface Science*, v. 224, p. 391-407, 2000.
- [19] REN, C. L. A new model for the electrical double layer interaction between two surfaces in aqueous solutions. *J Adhesion*, v. 80, p. 831-849, 2004.
- [20] SCHRADER, Keith W. Existence Theorems for Second Order Boundary Value Problems. *Journal of Differential Equations*, v. 5, p. 572-584, 1969.
- [21] SHIN, Seung-Jae; KIM, Dong Hyun; BAE, Geunsu; RINGE, Stefan; CHOI, Hansol; LIM, Hyung-Kyu; CHOI, Chang Hyuck; KIM, Hyungjun. On the importance of the electric double layer structure in aqueous electrocatalysis. *Nature Communications*, v. 13, n. 1, p. 1-8, 10 jan. 2022. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-021-27909-x>.
- [22] SOARES, Thereza A. et al. Aplicação da equação de Poisson-Boltzmann ao cálculo de propriedades dependentes do pH em proteínas. *Quim. Nova*, Recife-PE, v. 27, n. 4, p. 640-647, maio 2004.
- [23] SILVA, Paula Maria Gomes da. *Teorema do Valor Médio e Aplicações*. 2017. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Matemática, Universidade Estadual da Paraíba, Monteiro-PB, 2017. Disponível em: <https://>

[//dspace.bc.uepb.edu.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/13443/PDF%20-%20Paula%20Maria%20Gomes%20da%20Silva.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://dspace.bc.uepb.edu.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/13443/PDF%20-%20Paula%20Maria%20Gomes%20da%20Silva.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
Acesso em: 05 nov. 2024.

- [24] TRACY, C. A.; WIDOM, H. On exact solutions to the cylindrical Poisson-Boltzmann equation with applications to polyelectrolytes. *Physica A*, v. 244, p. 402-413, 1997.
- [25] VAN DER HEYDEN, F. H. J.; STEIN, D.; DEKKER, C. Streaming currents in a single nanofluidic channel. *Phys Rev Letters*, v. 95, p. 116104, 2005.
- [26] XING, X. Poisson-Boltzmann theory for two parallel uniformly charged plates. *Phys Rev E*, v. 83, p. 041410, 2011.
- [27] XIANG-YU, S.; CHEN, Y.; GUO-QING, Z. Closed-form solution of mid-potential between two parallel charged plates with more extensive applications. *Chin Phys B*, v. 24, p. 108203, 2015.
- [28] ZILL, Dennis G. *Equações Diferenciais com Aplicações em Modelagem*. São Paulo: Cengage Learning, 2011.