2ª Lei Da Termodinâmica

INTRODUÇÃO

Agora que já sabemos os tipos de transformações e todas suas características e os comportamentos de todos os seus gráficos, podemos trazer aplicações e buscar novos conceitos, como os que vamos abordar nesse tópico. **Se liga,** que é certeza cobrarem na P1 umas 3 ou 4 questões desse tema, com questões tanto nas objetivas quanto nas discursivas.

1 FORMULAÇÃO DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA

No capítulo 4.0 a gente discutiu a Primeira Lei da Termodinâmica em sua essência. Esta Lei impõe a seguinte restrição aos fenômenos naturais: *somente podem ocorrer transformações para as quais existem conservação de energia (Calor (Q), transformado em trabalho (W) e causando uma variação da energia interna* (ΔU) *).* Entretanto a exigência da conservação da energia é uma condição necessária para qualquer fenômeno, porém não é suficiente para a gente saber se um processo pode ou não ocorrer na natureza. Por exemplo, o calor flui espontaneamente de um corpo quente para um corpo frio. O fluxo de calor de um corpo frio para um corpo quente não ocorre espontaneamente. Porém, esta última transformação, embora não ocorra, não contraria a Primeira Lei da Termodinâmica.

Um ciclo ou transformação cíclica é uma sequência de processos tal que, o sistema, partindo do estado inicial (com coordenadas $P_i, V_i \; e \; T_i$), atinge um estado final cujas coordenadas de estado são exatamente iguais às iniciais. Um ciclo é representado, então, por uma curva fechada num diagrama envolvendo duas coordenadas de estado, como por exemplo, a Pressão P *versus* o Volume V, ou a Pressão P *versus* a Temperatura T, e por aí vai.

Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica num ciclo, teremos que a variação da energia interna será nula, pois a energia interna é função de estado e depende da temperatura inicial e final da transformação, como essa transformação é um ciclo a temperatura inicial é igual a final $T_f = T_i$, e então a variação de energia interna é nula. Assim, pela Primeira Lei da Termodinâmica, teríamos.

$$Q = W + \underbrace{\Delta U}_{0} = W$$

Show, então com isso podemos dizer que nos ciclos o calor cedido se transforma **integralmente** em trabalho e vice-versa, **certo**?

Errado! É possível sim transformar trabalho integralmente em calor, mas as experiências mostram que é **impossível** transformar integralmente calor em trabalho. O trabalho obtido em ciclos, é sempre menor que o calor cedido.

Daí, vemos que a Primeira Lei da Termodinâmica sozinha não pode descrever todos os fenômenos da natureza, sendo necessária adicionar uma restrição, a chamada Segunda Lei da Termodinâmica, que foi enunciada por dois cientistas, Kelvin e Clausius, que serão descritos abaixo:

Segundo Kelvin...

"É impossível a construção de uma máquina que, operando em um ciclo termodinâmico, converta toda a quantidade de calor recebida em trabalho."

Ou seja, um ciclo nunca terá um rendimento de 100% de conversão em trabalho, sempre ele perde alguma coisa, por menor que seja, pra o universo ao seu redor.

Já **Clausius** anunciou a Segunda Lei, dizendo...

"O calor não pode fluir, de forma espontânea, de um corpo de temperatura menor, para outro de temperatura mais alta."

Vimos aqui neste tópico alguns conceitos que nos dão uma visão mais qualitativa da Segunda Lei da Termodinâmica, nos próximos tópicos veremos de uma forma mais quantitativa estes conceitos podendo nos trazer uma melhor compreensão da natureza!

2 ENTROPIA

Vamos trabalhar agora um conceito que para muitos, quando aprenderam no ensino médio, foi somente o cálculo e não o que significa de verdade a **Entropia.**

Então, fala tu, **o que é Entropia?** 😁

Figura 4.2.0

Boa, Seu Albert! Mas cara, esse conceito é bastante “vazio”, não dá muito pra sacar o que se quer dizer com grau de desordem. Bem, esse é o conceito que geralmente se vê meio que por cima no Ensino Médio. Aqui, no ensino superior, o Instituto de Física pega beeeeem mais pesado nesse conceito, então vamos ver beeeem mais detalhadamente o que é entropia e como calculá-la!

*“**Entropia** é a grandeza que mede a desordem (grau de irreversibilidade) de um sistema. Com a entropia, procura-se mensurar a parcela de energia que não pode ser transformada em trabalho em transformações termodinâmicas a dada temperatura.”*

A entropia é uma **função de estado**, ou seja, para a sua determinação só são necessários os valores finais e iniciais da grandeza analisada, não importando se a transformação é reversível ou não.

Também podemos pensar em desordem como a organização das partículas. Na parte superior da figura ao lado, as partículas, em equilíbrio termodinâmico estão mais juntas, mais organizadas. Já no caso da parte inferior da figura, também em equilíbrio termodinâmico após a retirada do pistão adiabático e sem atrito caracterizando uma expansão livre, as mesmas partículas estão mais dispersas, mais distantes entre si e menos organizadas, neste caso o grau de desordem (entropia) é maior que na de cima.

Temos que a variação de entropia é dada por $\Delta S = S_B - S_A$, sendo B e A os estados finais e iniciais com temperatura T_B e T_A respectivamente e Q o calor cedido por A e recebido por B, teremos que:

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} = \frac{Q(T_A - T_B)}{T_A T_B}$$

Como o calor é cedido de A pra B, $T_A > T_B$, logo ΔS >0. Isso nos mostra que, em processos de não equilíbrio a temperatura é sempre maior que zero, já pra processos de equilíbrio $\Delta S = 0$, pois $T_A = T_B$.

Quando falamos em variação de entropia, estamos falando na entropia do sistema somada a entropia do universo que, em condições de isolamento térmico, nunca pode decrescer, ela não se altera quando ocorrer processos reversíveis (variação de entropia =0), mas aumenta em processos irreversíveis (variação de entropia >0).

Figura 4.2.2

Na termodinâmica o termo **universo é** um ambiente fechado o qual o sistema está inserido, e não o universo cosmológico o qual estamos acostumados a escutar falar. Apesar de o universo cosmológico estar em expansão, as teorias atuais afirmam que não há influência da variação de entropia nesse fenômeno.

Para determinar a entropia de um sistema, a gente pode usar a seguinte relação:

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

Ou, se preferir, integrando dos dois lados, teremos:

$$\int dS = \int \frac{d'Q}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Existem algumas variações para essa fórmula, variando a partir de cada situação. Eu aconselho que sempre você demonstre os casos, principalmente nas questões discursivas (tiram pontos se não demonstrar). Vamos demonstrar abaixo várias situações de transformações termodinâmicas e as suas respectivas fórmulas, porém decorar isso é um saco e se é bem fácil de confundir, acompanhe a demonstração e tente fazer sozinho depois, pode ver que é sempre a mesma coisa!

1- Sempre inicie a demonstração utilizando a regra básica ($dS = \frac{d'Q}{T}$) como equação para encontrar as outras.
2- Substitua do $d'Q$ por alguma relação que você queira usar, como por exemplo a 1ª Lei da termodinâmica, calor sensível, latente,etc...
3- Veja se é necessário substituir T por $\frac{PV}{nR}$ (da equação dos gases). Isso será necessária quando você quiser saber a entropia em função de volume ou pressão, por exemplo.
4- Integre definidamente dos dois lados, limitando a integral pelas temperaturas, volumes ou pressões iniciais e finais dependendo do diferencial da integral (dT, dV, dP).

Vamos lá!

2.1 ENTROPIA PARA TRANSFERÊNCIA DE CALOR SENSÍVEL:

1. $dS = \frac{d'Q}{T}$
2. Mas para calor sensível, quem é $d'Q$?

$$\Delta Q = mc\Delta T \quad ou\ d'Q = mcdT$$

$$dS = \frac{mcdT}{T}$$

3. Teremos uma integral em dT, então não precisa substituir por $\frac{pdV}{nr}$.
4. Integrando dos dois lados entre as situações iniciais e finais, teremos:

$$\int_{inicial}^{final} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{mcdT}{T}$$

$$S_{final} - S_{inicial} = \Delta S = mc \int_{T_i}^{T_F} \frac{dT}{T} = mc(lnT_F - lnT_i) = mcln\left(\frac{T_F}{T_i}\right)$$

$$\Delta S = mcln\left(\frac{T_F}{T_i}\right) = Cln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

Sendo **m** a massa, **c** o calor específico e **C** a capacidade térmica.

Show!! Então é só ir aplicando os passos para cada situação. Vamos mostrar mais alguns. É interessante que você tente demonstrar antes seguindo os passos, e se não conseguir olhe nossa explicação e tente ir fazendo só. Simbora!

2.2 Entropia para transferência de calor latente

Novamente, teremos:

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

Mas para calor latente, quem é d'Q?

$$\Delta Q = mL \quad ou\ d'Q = Ldm$$

Sendo **m** a massa e **L** o calor latente.

Integrando e substituindo na equação:

$$\int_i^f dS = \Delta S = \int_{m_i}^{m_f} \frac{Ldm}{T} = \frac{\Delta mL}{T}$$

Sendo T a temperatura constante de mudança de fase.

2.3 Entropia em função de Temperatura e Volume

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

Pela 1ª Lei da Termodinâmica, temos que $d'Q = d'W + dU$. Substituindo, teremos:

$$dS = \frac{d'W}{T} + \frac{dU}{T}$$

Também sabemos que $d'W = PdV$ e que $dU = nC_v dT$, logo:

$$dS = \frac{PdV}{T} + \frac{nC_v dT}{T}$$

Neste caso, devemos substituir o T da primeira parte da soma por PV/nR pois o diferencial da primeira está em volume (dV), como o segundo o diferencial que vai ser integrado é dT não precisamos substituir.

Logo, teremos:

$$dS = \frac{PdV}{PV/nR} + \frac{nC_v dT}{T} = \frac{nRdV}{V} + \frac{nC_v dT}{T}$$

Integrando dos dois lados, a gente vai ter:

$$\int_i^f dS = \Delta S = \int_{V_i}^{V_f} nR\frac{dV}{V} + \int_{T_i}^{T_F} nC_v \frac{dT}{T} = nR\big(ln(v_f) - \ln(v_i)\big) + nC_v\big(\ln(T_f) - \ln(T_i)\big)$$

$$\Delta S_{(T,V)} = nRln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + nC_v ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

No caso de uma **expansão livre**, a apenas o aumento do volume e a variação de temperatura é zero, logo $T_f = T_i$. Aplicando na fórmula:

$$\Delta S = nRln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + nC_v \ln(1) = nRln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Também podemos calcular o trabalho de um ciclo a partir da temperatura e da entropia usando a integral fechada (área gerada pelo ciclo). **Se liga**:

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

Integrando em ciclo dos dois lados, teremos:

$$\oint dS = \oint \frac{d'Q}{T}$$

Passando o T pro outro lado e substituindo d'Q pela 1ª lei da termodinâmica, teremos:

$$\oint TdS = \oint (d'W + dU) = \oint d'W + \oint dU$$

Mas, temos que a variação de energia interna em um ciclo é sempre zero!

$$\oint dU = 0$$

E então:

$$\oint d'W = \boldsymbol{W} = \oint \boldsymbol{TdS}$$

.

Em outras situações, basta aplicar nossas dicas e você terá o resultado esperado.

2.4 Entropia por Ludwig Boltzmann

Outra forma de ver a entropia e a desordem é na forma abordada em 1877 por Ludwig Boltzmann, atribuindo a probabilidade e estatística para definir desordem e entropia. O Boltzmann afirmou que a entropia de um sistema é proporcional ao logaritmo natural do número de microestados do sistema multiplicado por uma constante que foi denominada pelo seu nome.

$$S = k.\ln(\Omega)$$

Sendo k a constante de Boltzmann e Ω o número de microestados.

Obs: A constante de Boltzmann nada mais é que o quociente de duas constantes que a gente já conhece faz um tempão, a dos gases ideais (R) e de Avogadro (N_{av}).

$$k = \frac{R}{N_{Av}}$$

Mas o que é Microestado?

Microestado tem um conceito meio esquisito, porém nada absurdo. O número de Microestados são as possibilidades de formas de arranjos das disposições das partículas. Quem tem maior entropia é o sistema em que a probabilidade de suas partículas voltarem a um estado inicial seja menor, ou seja, após uma desorganização (transferência de calor -estado de não equilíbrio), daria mais trabalho para reorganizar como antes. Para ver melhor como funciona isso vamos ver o exemplo 4 desse tópico, que foi uma questão da P2 de 2013.1.

Massa! Depois de falar bastante de entropia, vamos relacionar tudo o que vimos a um novo conceito, que define se uma transformação pode ou não para voltar seu estado inicial de energia, a reversibilidade.

3 Processos Reversíveis

"Um processo é considerado reversível, quando é possível um sistema, após uma transformação, voltar ao estado inicial por meio de um processo inverso de forma espontânea, com a mesma quantidade de energia, sendo toda a energia podendo ser reutilizada."

Na real, não existe um processo completamente reversível, sendo todos os processos reversíveis **ideais**. Na Termodinâmica, diz-se que um processo é reversível quando há uma transformação com uma velocidade infinitesimalmente pequena, tendendo ao equilíbrio termodinâmico, como uma expansão muito lenta de um gás ideal com um pistão sem atrito, ou uma transferência de calor a partir de temperaturas infinitesimalmente diferentes.

Em processos reversíveis, a variação de entropia é zero $(\Delta S_{Reversível} = 0)$**.**

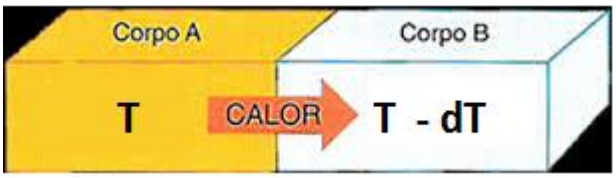

Figura 4.2.3- Processo Reversível

Exemplos de processos reversíveis:

- ✓ Em recipiente com paredes adiabáticas, fundir o gelo e posteriormente voltar a congela-lo em temperatura infinitesimalmente próxima a zero grau Celsius.
- ✓ Estirar ou comprimir uma mola ideal em uma pequena variação de comprimento;
- ✓ Ciclo de Carnot.

Processos reversíveis acontecem muuuuuito lentamente, como com troca de calor com diferença infinitesimal de temperatura, que são considerados processos isotérmicos reversíveis, ou com transferência de calor de quantidade nula, chamados de processos adiabáticos reversíveis.

4 PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

"Um processo é considerado irreversível quando, sem trabalho externo, não é possível uma transformação voltar ao seu estado inicial, tendo, espontaneamente, a transformação apenas um sentido e tendo uma dissipação de energia (energia que não pode ser reutilizada)."

Na termodinâmica, a gente tem um processo irreversível como aquele que acontece com troca rápida de calor, como numa expansão livre de um gás, ou numa transferência de calor com diferenças significativas de temperatura. São todos os processos termodinâmicos do nosso dia a dia.

Em processos irreversíveis a variação de entropia é maior que zero $(\Delta \boldsymbol{S} > 0)$.

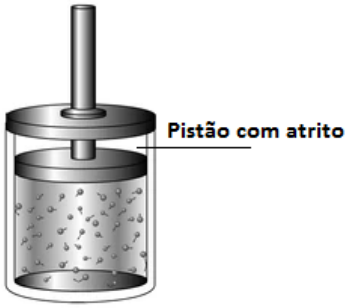

Figura 4.2.4

Exemplos de processos irreversíveis:

- ✓ Expansão desenfreada de gases;
- ✓ Cozinhar um ovo;
- ✓ Envelhecer;
- ✓ Fluxo de uma corrente elétrica em um condutor com resistividade.
- *OBS:* Pelo contrário de que muitas pessoas acham, podem existir transformações Isotérmicas e Adiabáticas irreversíveis.
- *Todas as transformações naturais são irreversíveis.*
- *As únicas variáveis que se é possível calcular para um processo irreversível são as que são função de estado (entropia e energia interna),sendo o trabalho entre outras medidas impossíveis de ser calculadas nesses processos.*

No fim das contas, a Segunda Lei da Termodinâmica nos diz que é impossível a variação de entropia de um sistema ser menor que zero, ou seja, $\Delta S \geq 0$ é verdadeira em qualquer situação.

Bora Exercitar?

4.1 EXERCÍCIOS

$\boldsymbol{Ex_1}$**: [Adir Moises]** Considere as afirmações que se seguem:

1) Todos os processos espontâneos são irreversíveis.
2) Na Natureza a variação de entropia de qualquer processo espontâneo é sempre positiva.
3) As transformações cíclicas são sempre reversíveis.
4) Num motor à explosão, o calor libertado na explosão é parcialmente convertido em trabalho.
5) Num processo natural não existe conservação de energia.

6) Mediante atrito o trabalho mecânico pode ser transformado integralmente em calor.
7) Mediante a ação de um dispositivo especial é possível transformar integralmente calor em trabalho.
8) A energia elétrica pode ser transformada integralmente em calor.
9) O calor pode ser transformado integralmente em energia elétrica.

Julgue as alternativas:

Resposta:

1) **Verdade!** Todos os processos espontâneos são sim irreversíveis, pois a entropia sempre aumenta.
2) **Show!**Pelo mesmo motivo da (1).
3) **Falso!** Alguns ciclos ideais são reversíveis, como o Ciclo de Carnot, mas os ciclos reais são todos irreversíveis.
4) **Verdadeiro!** Pela 2ª Lei da Termodinâmica, é impossível reverter integralmente calor em trabalho, só parcialmente.
5) **Caô!** Cuidado na pegadinha. Qualquer processo natural ou não existe conservação de energia mesmo que essa energia seja dissipada em trabalho do atrito, por exemplo, que é outro tipo de energia. Se ele falasse energia mecânica, aí sim a alternativa estaria correta.
6) **Verdade.** Trabalho pode ser completamente convertido em energia, e não vice-versa.
7) **Mentira!** Esse dispositivo super ultra máster especial não infelizmente ainda não foi descoberto 😬. Mas a não poderia existir pois violaria a 2ª Lei da Termodinâmica.
8) **Verdadeiro.** Receptores, por exemplo, como o ferro de passar, transformam a energia térmica somente em calor.
9) **Errado!** Violaria a 2ª Lei da Termodinâmica.

$\boldsymbol{Ex_2}$: **[UFRJ-2014.1]** Considere um recipiente de paredes adiabáticas, dividido ao meio por uma membrana também adiabática. No começo, um lado do recipiente contém um gás com capacidade térmica C_1 a temperatura T_1, e o outro lado contém um gás com capacidade térmica C_2 a temperatura T_2. Quando a membrana é substituída por outra condutora térmica, os gases trocam calor até atingirem a temperatura de equilíbrio T_f. Considere $T_1 > T_f > T_2$. Calcule, em termos de C_1, T_1, C_2, T_2, a temperatura de equilíbrio T_f e a variação de entropia do sistema.

a) $T_f = \frac{C_1T_1 - C_2T_2}{C_1 - C_2}$ $, \Delta S = C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) - C_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_f}\right)$
b) $T_f = \frac{C_1T_1 - C_2T_2}{C_1 - C_2}$ $, \Delta S = C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) + C_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_f}\right)$
c) $T_f = \frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}$ $, \Delta S = C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) + C_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_f}\right)$
d) $T_f = \frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}$ $, \Delta S = C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) - C_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_f}\right)$
e) $T_f = \frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 - C_2}$ $, \Delta S = C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) + C_1 \ln\left(\frac{T_1}{T_f}\right)$

Resposta:

Para achar a temperatura final, podemos utilizar $\sum Q = 0$. Nesse caso a gente vai ter:

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad .: Q_1 = -Q_2$$

$$C_1 \Delta T_1 = -C_2 \Delta T_2$$

$$C_1(T_f - T_1) = -C_2(T_f - T_2) = C_2(T_2 - T_f)$$

$$C_1 T_f - C_1 T_1 = C_2 T_2 - C_2 T_f$$

Isolando a T_f, fica:

$$T_f(C_1 + C_2) = C_1 T_1 + C_2 T_2$$

$$\boldsymbol{T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}}$$

Nesse caso temos dois processos que devem ser somados, pois temos uma transformação de T_1 $até$ T_f e outra transformação de T_2 $até$ T_f. Sendo assim a variação de entropia total é a soma da variação de entropia de cada processo.

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{S_1}^{S_f} dS = \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_1 dT}{T} = C_1 \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_1\left(ln|T_f| - ln|T_1|\right) = C_1 ln\left|\frac{T_F}{T_1}\right| = -C_1 ln\left|\frac{T_1}{T_f}\right|$$

$$\int_{S_2}^{S_f} dS = \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_2 dT}{T} = C_2 \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_2\left(ln|T_f| - ln|T_2|\right) = C_2 ln\left|\frac{T_F}{T_2}\right|$$

Somando, teremos:

$$\Delta S = C_2 ln\left|\frac{T_F}{T_2}\right| - C_1 ln\left|\frac{T_1}{T_f}\right|$$

Alternativa Correta: Letra D

$\boldsymbol{Ex_3}$:**[UFRJ-2014.2]** Um dado sistema sofre um processo termodinâmico IRREVERSÍVEL entre os estados de equilíbrio térmico A e B. Conhecendo-se um processo reversível que liga estes mesmos estados, podemos dizer que para o processo IRREVERSÍVEL , SEMPRE é possível calcular:

a) ΔS_{AB}, o trabalho realizado pelo sistema $W = \int PdV$ e ΔU_{AB}.
b) $\Delta S_{AB}, \Delta S_{AB}$,o calor absorvido pelo sistema Q_{AB} e W_{AB}pois estas grandezas são relacionadas pela 1ª e 2ª Leis.
c) $\Delta S_{AB}, \Delta U_{AB}\ e\ Q_{AB} = \int mc(T)dT$
d) A variação de entropia e ΔS_{AB} e a variação de entropia ΔU_{AB}, pois S e U são funções de estado.
e) $Q_{AB}\ e\ W_{AB}$.

Resposta:

Como vimos no capítulo,só é possível calcular, para transformações irreversíveis, as variáveis que são funções de estado, como entropia e variação de energia interna. Trabalho e calor só são possíveis de calcular para processos reversíveis.

Alternativa Correta: Letra D

$\boldsymbol{Ex_4}$**:** ☠ **[UFRJ-2013.1-Adaptada]** Considere 10 partículas idênticas em dois recipientes (A e B). Qual das configurações tem a menor entropia?

a) 0 em A e 10 em B **b)** 2 em A e 8 em B **c)** 3 em A e 7 em B

d) 4 em A e 6 em B **e)** 5 em A e 5 em B

Resposta:

Uma forma de calcular a entropia é pela forma estatística enunciada por Boltzmann, na equação abaixo:

$$S = k.\ln(\Omega)$$

Sendo Ω o número de microestados de um sistema, logo para ter a menor entropia, devemos ter o menor número de microestados.

Como vimos, quanto maior a quantidade de posições relativas entre partículas, com menor possibilidade de depois de sair do equilíbrio, as partículas voltarem a ocupar a mesma disposição inicial, maior o número de microestados. Podemos calcular usando uma combinação simples pra saber quantas são as possibilidades de disposição das partículas nesse sistema, ou seja, qual o número de microestados do sistema. Assim, teremos:

a) $\Omega = C_{10,0} = \frac{10!}{10!0!} = 1$
b) $\Omega = C_{2,8} = \frac{10!}{8!2!} = 45$
c) $\Omega = C_{3,7} = \frac{10!}{7!3!} = 120$
d) $\Omega = C_{4,6} = \frac{10!}{6!4!} = 210$
e) $\Omega = C_{5,5} = \frac{10!}{5!5!} = 252$

Logo, o sistema com o menor número de microestados é o da letra A, que é o que existe maior quantidade de partículas juntas.

Alternativa Correta: Letra A