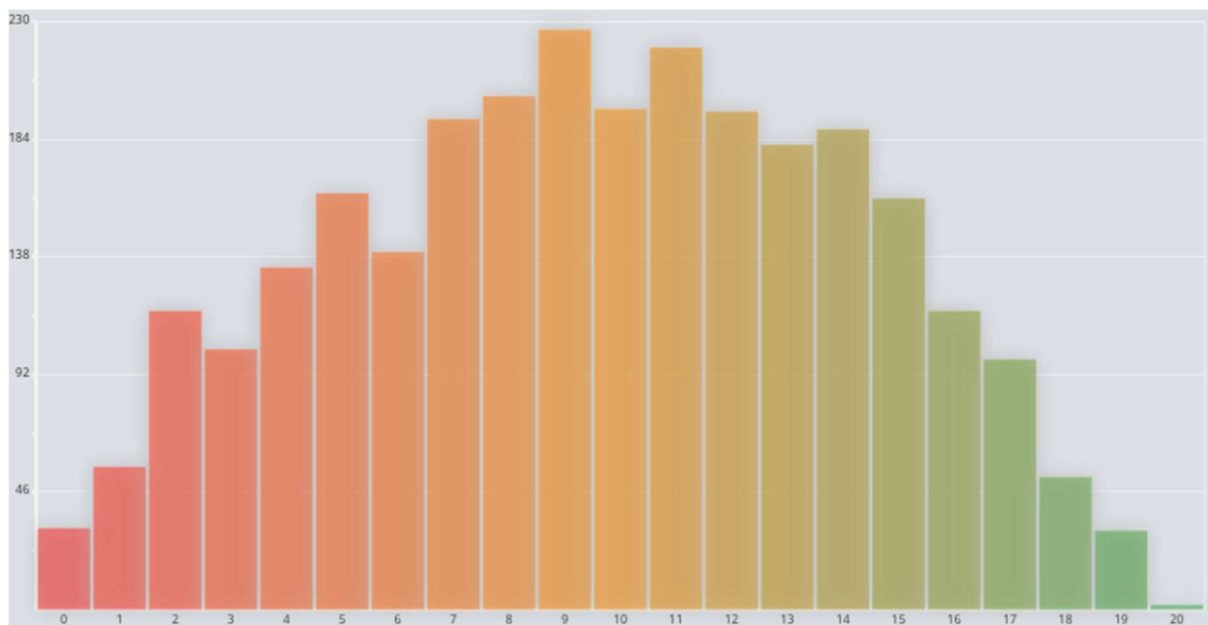


RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE : CHIMIE



Introduction et remarques générales

Le sujet de l'épreuve de chimie du concours Agro BCPST/A 2026 portait sur la chimie des fruits et légumes. Il balayait une large partie du programme de BCPST : équilibres en solution aqueuse, cinétique, oxydoréduction, thermodynamique et chimie organique.

Le texte comportait trois parties indépendantes, chacune divisée en plusieurs sous-parties, pour un total de 44 questions. Sa construction permettait à tout candidat maîtrisant son cours et capable de l'appliquer de mettre en valeur les compétences acquises au fil de la préparation et de réussir brillamment l'épreuve. Ce fut le cas pour 461 copies qui ont obtenu des notes comprises entre 15 et 20.

Le jury félicite l'ensemble des candidats pour la qualité de leurs copies, qui témoignent d'un travail de préparation sérieux et d'une rigueur scientifique certaine dans le raisonnement.

Le barème a été calibré de façon à répartir les points entre trois catégories de compétences : la restitution du cours et son application directe (42 %), les applications nécessitant plusieurs étapes de raisonnement (39 %), et les raisonnements demandant une prise de recul ou la mobilisation de domaines variés du programme (19 %).

Les statistiques générales de l'épreuve sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Moyenne	Écart-type	Note minimale	Note maximale
10,07	4,56	0 / 20	20 / 20

16,4 % des copies obtiennent une note supérieure à 14/20, et 21,5 % une note inférieure à 6/20.

Première partie

La première partie s'intéressait au brunissement enzymatique des pommes, envisagé à travers une approche thermodynamique puis cinétique. Les premières questions, proches du cours, permettaient aux candidats de démarrer l'épreuve sereinement, avant que l'étude cinétique, menée par analogie avec la cinétique enzymatique classique, ne permette de rendre compte du ralentissement du brunissement par acidification observé expérimentalement.

Cette partie a été plutôt bien traitée dans l'ensemble : les meilleures copies obtiennent jusqu'à 93 % des points attribuables et 21 % des copies rassemblent plus de la moitié des points de la partie. Le jury relève toutefois des lacunes récurrentes dans la rigueur attendue pour l'écriture des équations de réaction (états physico-chimiques des espèces, coefficients stœchiométriques entiers) et dans la justification des lectures graphiques réalisées sur les diagrammes E-pH.

Pour l'ensemble des questions, trois valeurs seront précisées :

- Le taux de copies ayant traité la question ;
- Le taux de copies ayant obtenu le maximum des points à la question ;
- Le taux de réussite moyen à la question, calculé parmi les copies l'ayant traitée.

Question 1 (100 % des copies ont traité la question, 13 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 63 %). La demi-équation électronique du couple Q/H₂A a été globalement bien établie par les candidats. En revanche, le caractère antioxydant de H₂A a rarement été correctement justifié : de nombreuses copies se contentent d'affirmer qu'un réducteur est nécessairement un antioxydant, sans expliciter son rôle sacrificiel, celui de s'oxyder à la place des constituants cellulaires à protéger.

Question 2 (90 % des copies ont traité la question, 17 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 33 %). Cette question a posé des difficultés à de nombreux candidats. Le jury rappelle que la discussion du pK_a d'un couple acide/base doit porter sur la stabilité de la base conjuguée chargée, et non sur celle de la forme acide neutre : plus une base conjuguée est stable, plus l'acide correspondant est fort et son pK_a faible. La maîtrise des formes mésomères reste par ailleurs insuffisante chez un nombre non négligeable de candidats, et le seul mot « mésomérie », cité sans être développé, n'a pas suffi à justifier la différence de pK_a attendue.

Question 3 (96 % des copies ont traité la question, 38 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 61 %). Question plutôt bien traitée dans l'ensemble. Le jury regrette l'usage, pour justifier le domaine de prédominance, d'un nombre d'oxydation attribué à une molécule entière plutôt qu'à un atome précisément identifié, ce qui prive cette justification de tout sens.

Question 4 (89 % des copies ont traité la question, 10 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 47 %). La relation de Nernst est globalement connue des candidats. Le jury attend une vérification graphique systématique, comparant l'ordonnée à l'origine et la pente obtenues aux valeurs lues sur le diagramme E-pH ; cette pente est trop souvent donnée sans que son signe ou son unité ne soient correctement justifiés.

Question 5 (90 % des copies ont traité la question, 1 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 30 %). Question qui a révélé des lacunes récurrentes : l'écriture de l'équation de la réaction n'est presque jamais accompagnée des états physico-chimiques des espèces, alors qu'ils sont indispensables. Peu de candidats précisent également qu'à pH = 4,5, H₂A prédomine et que ses domaines de prédominance avec O₂ sont disjoints, ce qui explique le très faible taux de réussite malgré une expression de la constante thermodynamique K° souvent obtenue par ailleurs.

Question 6 (60 % des copies ont traité la question, 22 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 36 %). Question mal traitée, souvent abordée par les candidats « à pile ou face ». Les deux domaines de prédominance restant disjoints, la

transformation était thermodynamiquement possible ; seules des considérations cinétiques permettaient donc d'expliquer l'absence de réaction observée. La superposition des diagrammes E-pH et le rôle du pH de la chair des pommes dans l'identification de l'espèce prédominante ont rarement été mobilisés par les candidats.

Question 7 (74 % des copies ont traité la question, 53 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 72 %). Question de cours globalement bien traitée. Le jury regrette toutefois quelques justifications imprécises ou incorrectes, ainsi que des erreurs grossières dans l'expression de la vitesse de disparition ou de formation d'une espèce à partir de la vitesse de réaction.

Question 8 (82 % des copies ont traité la question, 54 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 77 %). Question bien réussie dans l'ensemble : l'eau a le plus souvent été identifiée comme sous-produit. Le jury note cependant que l'identification des deux sous-produits SP_1 et SP_2 n'est pas toujours accompagnée de la justification attendue, à savoir la somme de l'ensemble des étapes du mécanisme pour obtenir l'équation bilan.

Question 9 (88 % des copies ont traité la question, 13 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 54 %). Cette question de cinétique, longue et relativement complexe, a été traitée de façon satisfaisante par un grand nombre de candidats, sur un mode plutôt binaire : soit le développement est mené proprement jusqu'à l'expression finale de la vitesse, soit les calculs partent dans des directions incohérentes. Le jury regrette que la loi de van't Hoff, nécessaire pour justifier l'expression de la vitesse d'un acte élémentaire, soit très rarement citée explicitement.

Question 10 (45 % des copies ont traité la question, 9 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 44 %). La conservation de la matière appliquée à l'enzyme a été globalement bien traitée, mais la suite du raisonnement, nécessaire pour exprimer les constantes V_m , K_{m1} et K_{m2} en fonction des données de l'énoncé, l'a beaucoup moins été : de nombreux candidats se sont arrêtés à l'écriture de la conservation de la matière ou ont commis des erreurs de calcul dans la suite du développement.

Question 11 (54 % des copies ont traité la question, 4 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 33 %). Question inégalement traitée. Lorsqu'un modèle linéaire est recherché, le jury attend qu'un candidat en justifie la validité en examinant la répartition des points expérimentaux autour de la droite et en discutant des résidus, ce qui a rarement été fait. Les unités de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont en outre souvent omises.

Question 12 (28 % des copies ont traité la question, 4 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 25 %). Question très peu abordée et mal traitée dans l'ensemble : les candidats n'ont généralement pas su traduire mathématiquement la définition de l'activité enzymatique, ce qui a compliqué l'évaluation de la vitesse maximale, malgré parfois de longs développements.

Question 13 (24 % des copies ont traité la question, 7 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 44 %). Question plutôt bien réussie lorsqu'elle a été abordée. Le jury rappelle l'importance de bien cerner la problématique de chaque question : une lecture graphique était attendue au pH de l'étude, soit $pH = 4,5$, et non à $pH = 5$, valeur à laquelle l'enzyme est pourtant la plus efficace.

Question 14 (16 % des copies ont traité la question, 1 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 23 %). Question très rarement abordée. Les rares candidats qui l'ont traitée ont pour la plupart correctement mobilisé le modèle clé-serrure ; ces explications pertinentes, bien qu'exceptionnelles, ont été valorisées par le jury.

Deuxième partie

La deuxième partie portait sur l'extraction de la caféine des baies de guarana, à travers l'analyse de protocoles d'extraction puis de deux méthodes de dosage, par titrage acido-basique et par fluorimétrie, permettant d'en discuter l'efficacité et la précision.

Cette partie est celle qui a été la moins bien traitée cette année : les meilleures copies n'obtiennent que 80 % des points attribuables et seules 6 % des copies rassemblent plus de la moitié des points de la partie, pour une moyenne de 20,7 % des points attribuables. Comme les années précédentes, les questions les plus problématiques sont celles de bilan de matière, en particulier lorsqu'elles sont posées sous forme de questions ouvertes.

Question 15 (90 % des copies ont traité la question, 31 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 57 %). L'équation de la réaction de dissolution du solide moléculaire a été régulièrement mal écrite : de nombreux candidats introduisent l'eau parmi les réactifs sans la faire figurer également parmi les produits, ou considèrent à tort son enthalpie standard de formation comme nulle.

Question 16 (75 % des copies ont traité la question, 30 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 61 %). Question assez bien traitée, avec des formules littérales globalement connues mais des erreurs de calcul fréquentes, notamment de signe ou de facteur d'échelle entre joules et kilojoules. Le jury s'étonne par ailleurs de rencontrer des expressions erronées de la relation entre enthalpie libre, enthalpie et entropie standard de réaction.

Question 17 (57 % des copies ont traité la question, 2 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 27 %). Question inégalement traitée. Un nombre non négligeable de candidats considère à tort que l'activité d'un solide pur diffère de 1, ce qui compromet l'expression de la solubilité, et l'information selon laquelle la caféine représente 9 % de la masse des baies n'a pas toujours été exploitée. La loi de van't Hoff, nécessaire pour discuter l'effet de la température sur la solubilité et le caractère endothermique de la dissolution, est très rarement mobilisée.

Question 18 (59 % des copies ont traité la question, 16 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 27 %). Question mal traitée : tous les candidats n'ont pas identifié qu'il s'agissait ici d'un phénomène cinétique et non thermodynamique, la question précédente semblant avoir orienté à tort les réponses vers une explication thermodynamique.

Question 19 (64 % des copies ont traité la question, 12 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 19 %). Question qui a posé des difficultés, en particulier parce que le solvant de la réaction, le chloroforme, n'a pas toujours été identifié comme tel par les candidats, alors que l'ensemble des espèces y était dissous. Le jury rappelle que les phases doivent systématiquement être précisées dans l'écriture d'une équation de réaction, y compris pour les espèces en phase aqueuse ; l'indice « org » a par ailleurs été mal compris ou mal utilisé par de nombreuses copies.

Question 20 (57 % des copies ont traité la question, 2 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 16 %). Question peu réussie. L'acide méthanesulfonique, acide fort totalement dissocié en solution aqueuse, devait réagir directement avec les ions oxonium formés ; cette notion, ainsi que la valeur nulle du pKa d'un acide fort dans l'eau, est restée peu maîtrisée, conduisant à une réaction de titrage mal identifiée.

Question 21 (42 % des copies ont traité la question, 3 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 35 %). Question inégalement traitée. Si la relation à l'équivalence a généralement été correctement écrite, de nombreux candidats se sont arrêtés au

calcul de la masse extraite sans remonter au pourcentage massique de caféine dans les baies, et ont oublié le facteur 5 lié au fait que seuls 100 mL des 500 mL de solution extraite étaient dosés.

Question 22 (22 % des copies ont traité la question, 1 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 22 %). Question très peu abordée. L'incertitude type a le plus souvent été exprimée sur la masse plutôt que sur le pourcentage massique de caféine demandé, révélant une confusion entre les sources d'incertitude et l'incertitude type elle-même.

Question 23 (58 % des copies ont traité la question, 25 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 55 %). Question globalement bien traitée, la notion de fluorescence étant bien maîtrisée par les candidats. Le jury regrette cependant que le déplacement de Stokes soit souvent cité sans être expliqué, alors que l'énoncé demandait explicitement de s'appuyer sur l'énergie et la longueur d'onde associée, au-delà d'une simple comparaison qualitative des valeurs de λ .

Question 24 (59 % des copies ont traité la question, 7 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 43 %). Cette question, pourtant relativement simple, n'a été traitée que par un nombre limité de candidats. Le caractère linéaire de l'intensité de fluorescence en fonction de la masse est trop souvent justifié par l'affirmation que « la droite passe par tous les points », sans discussion de la répartition des résidus autour du modèle, ni mention du fait que les six échantillons étalons étaient préparés dans des fioles de même volume.

Question 25 (35 % des copies ont traité la question, 6 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 37 %). La détermination de la masse de caféine extraite a été correctement menée dans l'ensemble : la majorité des candidats l'ayant traitée a su calculer la masse de caféine présente dans les 100 mL dosés. Le pourcentage massique de caféine dans les baies, qui en découle, a en revanche beaucoup moins souvent été exprimé.

Question 26 (23 % des copies ont traité la question, 1 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 30 %). Les modifications de protocole proposées par les candidats sont globalement pertinentes, mais manquent souvent de précision sur les sources d'incertitude prises en compte dans la simulation, aboutissant à des réponses trop brèves pour être pleinement valorisées.

Question 27 (33 % des copies ont traité la question, 6 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 46 %). Question réussie dans l'ensemble, les arguments proposés par les candidats étant globalement cohérents.

Troisième partie

La troisième partie concernait l'utilisation de végétaux, en particulier la carotte, pour réaliser la bioréduction énantiosélective de composés carbonylés de type cétone. Elle mobilisait principalement des compétences de chimie organique, de stéréochimie et d'analyse spectroscopique (polarimétrie, infrarouge, RMN du proton) des composés obtenus.

Pour cette dernière partie, 88 % des points attribuables sont récupérés par les meilleures copies et 8 % des copies parviennent à dépasser la moitié des points de la partie, pour une moyenne de 24,6 % des points attribuables.

Question 28 (89 % des copies ont traité la question, 45 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 72 %). Les règles de Cahn, Ingold et Prelog sont généralement connues et l'ordre de préséance correctement établi. La représentation en perspective de Cram du carbone stéréogène est en revanche parfois imprécise : le sens de rotation 1→2→3, à observer avec le groupement de priorité 4 à l'arrière pour conclure sur la configuration absolue S, est rarement représenté ou explicité avec rigueur.

Question 29 (83 % des copies ont traité la question, 16 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 47 %). Un effort reste nécessaire dans la reconnaissance des espèces chirales : certains candidats considèrent à tort la carotte ou le céleri comme chiraux, alors que seules les espèces chirales en solution contribuent au pouvoir rotatoire. La loi de Biot est par ailleurs rarement écrite sous sa forme additive, alors que le mélange contenait deux composés chiraux à prendre en compte simultanément.

Question 30 (40 % des copies ont traité la question, 3 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 24 %). Question très rarement aboutie. La notion de taux d'avancement reste mal maîtrisée : la concentration initiale C_0 n'est égale à la somme des concentrations des énantiomères R et S que si la réaction est totale, ce qui n'était pas le cas ici, conduisant à une expression erronée de l'excès énantiomérique.

Question 31 (54 % des copies ont traité la question, 2 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 21 %). Question qui a posé des difficultés, avec de nombreuses erreurs d'unités dans l'application de la loi de Biot et une concentration du réactif rarement convertie en g/mL. Le jury regrette surtout que très peu de candidats aient discuté l'absence de stéréosélectivité de la réduction par NaBH_4 , qui conduit à un mélange racémique et donc à un excès énantiomérique nul.

Question 32 (33 % des copies ont traité la question, 3 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 27 %). Question peu traitée mais, lorsqu'elle l'était, souvent bien réussie : les réponses apportées, cohérentes, ont été valorisées par le jury.

Question 33 (90 % des copies ont traité la question, 53 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 58 %). La fonction acétal est assez bien connue des candidats, mais reste fréquemment confondue avec les fonctions éther-oxyde ou ester, voire avec un énol.

Question 34 (72 % des copies ont traité la question, 18 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 47 %). La réaction entre un anhydride et un alcool ne figurant pas strictement au programme, le jury s'est montré indulgent sur l'écriture de l'équation dès lors qu'elle était correctement ajustée ; la formule du composé pouvait en effet être déduite de celle du produit suivant.

Question 35 (52 % des copies ont traité la question, 8 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 41 %). Le jury a valorisé les mécanismes d'addition nucléophile suivie d'élimination, mais a pénalisé les candidats ayant proposé une déprotonation de l'alcool par la pyridine : avec un pK_a proche de 5, la pyridine ne peut en effet déprotoner de façon quantitative un dérivé phénolique, dont le pK_a est proche de 10.

Question 36 (40 % des copies ont traité la question, 4 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 34 %). Question peu abordée, notamment parce que la fonction acétal n'avait pas été reconnue à la question 33. Lorsqu'il était proposé, le mécanisme d'hydrolyse était écrit de façon satisfaisante ; le jury rappelle que la stabilisation du carbocation intermédiaire oriente ce mécanisme vers une substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}1$ plutôt que $\text{S}_{\text{N}}2$.

Question 37 (41 % des copies ont traité la question, 1 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 23 %). Question rarement abordée. L'hydrolyse, en milieu acide ou en milieu basique suivi d'une protonation, des deux fonctions ester présentes a rarement été envisagée, la nécessité de faire réagir les deux fonctions n'ayant été identifiée que par un petit nombre de candidats.

Question 38 (54 % des copies ont traité la question, 11 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 50 %). Les groupements fonctionnels sont généralement bien identifiés en spectroscopie infrarouge, mais les candidats expliquent rarement en quoi cette technique permet de différencier le produit du réactif, se limitant à une simple attribution des signaux. Le jury relève également une confusion fréquente entre liaison et fonction chimique, ainsi que des valeurs de nombre d'onde données sans unité.

Question 39 (89 % des copies ont traité la question, 51 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 71 %). La représentation de Lewis de l'ion cyanure a globalement été bien réalisée, mais la justification du site nucléophile a souvent manqué : plusieurs candidats identifient un autre atome, en particulier le carbone en alpha du groupement tosylate, comme nucléophile, révélant une confusion entre nucléophilie et électrophilie.

Question 40 (74 % des copies ont traité la question, 23 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 52 %). Le mécanisme S_N2 a généralement été correctement écrit, mais sa justification par la présence d'un substrat primaire n'a pas toujours été fournie ; le groupement partant tosylate est par ailleurs souvent oublié dans l'écriture finale du mécanisme.

Question 41 (67 % des copies ont traité la question, 54 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 80 %). Question bien traitée dans l'ensemble : la notion d'activation électrophile est globalement bien maîtrisée par les candidats, même si le terme « activation » lui-même est peu souvent employé explicitement.

Question 42 (64 % des copies ont traité la question, 20 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 55 %). L'attribution des hydrogènes en RMN a été correctement réalisée et assez bien justifiée, notamment pour l'hydrogène aldéhydique à partir du déplacement chimique fourni en annexe.

Question 43 (36 % des copies ont traité la question, 10 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 41 %). Question peu traitée, révélant une confusion fréquente entre énantiomères et diastéréoisomères, même lorsque les structures des deux stéréoisomères étaient correctement représentées.

Question 44 (16 % des copies ont traité la question, 0 % des copies obtiennent le maximum des points, le taux de réussite moyen à la question est 21 %). Cette dernière question, plus délicate, nécessitait une courte rétrosynthèse mobilisant plusieurs réactions du programme : réduction d'un ester par $LiAlH_4$ suivie d'une hydrolyse acide, puis activation électrophile de l'alcool obtenu et substitution nucléophile par un organomagnésien judicieusement choisi. Rarement traitée, elle a néanmoins permis au jury de valoriser les propositions cohérentes assorties de conditions opératoires adaptées ; le jury rappelle que $LiAlH_4$ est un réducteur de choix pour la réduction directe d'un ester en alcool, sans étape de saponification préalable, et qu'un organomagnésien ne peut réagir qu'une seule fois sur un ester sans conduire à une double addition.