

## Les équilibres chimiques

### Introduction

L'équilibre chimique est une caractéristique fondamentale des réactions chimiques. L'intérêt de l'équilibre réside dans l'existence de deux réactions opposées. Il est important de pouvoir faire évoluer l'état d'équilibre dans un sens ou dans l'autre.

Dans l'industrie, se posent des problèmes de rendement directement liés à l'existence de réactions inverses.

En biologie, l'équilibre chimique est un phénomène général dont le maintien conditionne l'état d'un être vivant.

### 1. Définition

#### 1.1. Réaction complète

##### Réaction incomplète

Lorsqu'on met en présence des composés chimiques, trois observations sont possibles dans le système isolé :

##### a. Pas d'évolution

Le système conserve les mêmes propriétés macroscopiques (pression, température, composition). On dit qu'il n'y a pas de réaction.

*Exemple* : mélange d'azote et d'oxygène dans les conditions normales.

##### b. Evolution

La fin de l'évolution a lieu alors qu'il coexiste substances formées et substances de départ. Les propriétés macroscopiques sont constantes. On dit que la réaction est incomplète.

*Exemple* : réaction d'estérification à 25°C et 1 atmosphère.

##### c. Evolution jusqu'à disparition d'une ou plusieurs substances réagissantes

La réaction est alors totale ou complète.

*Exemple* : action du chlore sur l'hydrogène dans les conditions normales.

Un système isolé, dont les propriétés macroscopiques ne varient pas, est un système en équilibre.

Les trois types d'observation conduisent à une première conclusion. L'équilibre des systèmes chimiques se manifeste, selon les substances considérées,

- Après une réaction totale ;
- Après une réaction incomplète ;
- Ou par l'absence de réaction.

## 1.2. Etude expérimentale d'une réaction incomplète

- La réaction de dissociation de l'iodure d'hydrogène :



est étudiée en ampoules scellées, à 445°C.

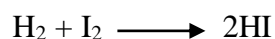
Partant de HI pur, on mesure au cours du temps le pourcentage de HI restant par rapport à HI initial.

Pour connaître la composition du mélange à un instant donné, on bloque toute réaction par un refroidissement brutal de l'ampoule.

On peut alors tracer la courbe de pourcentage de HI en fonction du temps. On obtient la courbe a.

On déduit les conclusions suivantes :

- La réaction de dissociation de l'iodure d'hydrogène est incomplète ;
  - La proportion de HI à l'équilibre est de 80%.
- Considérons, inversement, la synthèse de l'iodure d'hydrogène :



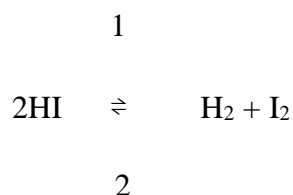
On part cette fois d'un mélange équimoléculaire d'iode et d'hydrogène. On étudie, en ampoules scellées à 445°C, l'évolution de ce mélange au cours du temps, par la mesure du pourcentage de HI formé (100% correspond à une réaction complète). On obtient la courbe b qui montre que :

- La synthèse de HI est une réaction incomplète ;
- La proportion de HI, à l'équilibre, est de 80%.

On arrive donc au même état final, que l'on parte de HI ou de  $\text{H}_2 + \text{I}_2$ , on dira que les substances sont en équilibre.

L'une et l'autre des deux réactions (dissociation et synthèse de HI) sont dites réversibles. Cela signifie que chacune de ces réactions peut être réalisée en sens inverse.

On écrit l'ensemble des deux réactions :



La réaction de gauche à droite est appelée réaction *directe*. On dit aussi réaction 1 si on dispose le chiffre 1 au dessus de la double flèche.

La réaction de droite à gauche est la réaction *inverse*. On l'appelle aussi réaction 2, si on fait figurer le chiffre 2 sous la double flèche.

- Pour interpréter l'état d'équilibre obtenu, on peut envisager deux hypothèses :
  - Soit l'arrêt des deux réactions 1 et 2 lorsque la proportion de HI est de 80% ;
  - Soit, au contraire, le déroulement simultané des deux réactions mais à des vitesses égales, de manière que l'une compense l'autre.

*Conclusion* : les réactions continuent à se produire, lorsque le système est à l'équilibre. Mais elles se déroulent à la même vitesse. Les propriétés macroscopiques restent constantes. Elles résultent de transformations permanentes à l'échelle microscopique. On dit que l'équilibre chimique est un *équilibre dynamique*.

### 1.3.Type d'équilibre

L'ensemble des substances en équilibre forme un milieu d'aspect homogène ou d'aspect hétérogène.

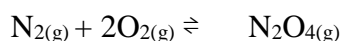
Selon le cas on distingue deux types d'équilibre :

#### a. Equilibre homogène

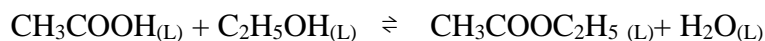
Les substances sont toutes à l'état gazeux, ou toutes à l'état de liquide entièrement miscibles, ou encore à l'état dissous dans un même solvant.

*Exemples d'équilibres homogènes :*

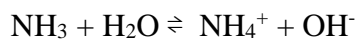
*Gazeux :*



*Liquide:*



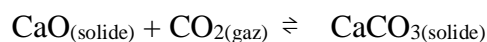
*Solution:*

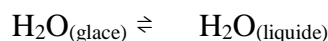


#### b. Équilibre hétérogène

Le milieu est constitué de gaz et de solides, ou de solides et de liquides, ou de liquides non miscibles.

*Exemples d'équilibres hétérogènes :*





### C. Phase

Précisions la notion de milieu homogène.

Un milieu est homogène si, à l'observation optique (œil, loupe), il présente le même aspect en tout point. Tout ensemble homogène sera désigné par le terme : *phase*.

On caractérisera un équilibre par son nombre de parties homogènes ou nombre de phases  $\varphi$ .

On a évidemment :

Equilibre	Nombre de phases $\varphi$
Homogène	$\varphi=1$
Hétérogène	$\varphi \geq 2$

Un mélange de gaz forme toujours une seule phase.

Un mélange de solide forme autant de phases que de solides.

*Exemples :*

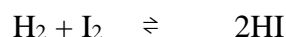
Equilibre	Nombre de phases $\varphi$
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{gaz})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{gaz})}$	1
$\text{FeO}_{(\text{solide})} + \text{H}_2_{(\text{gaz})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{solide})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}$	3

## 2. La constante d'équilibre

### 2.1. Loi de GULDBERG et WAAGE

#### a. Cas général

- Reprenons l'étude expérimentale de l'équilibre



à 445°C, sous la pression atmosphérique normale.

On appelle *concentration molaire*, le nombre de mole par unité de volume. On représente la concentration molaire par la formule de la substance entre crochets.

Les trois concentrations vont s'écrire :

[H<sub>2</sub>], [I<sub>2</sub>], [HI] pour l'hydrogène, l'iode et l'iodure d'hydrogène respectivement.

L'équilibre est réalisé à partir des conditions initiales particulières (HI seul, ou H<sub>2</sub> + I<sub>2</sub>, en proportions égales).

L'équilibre résultant d'une réaction directe et d'une réaction inverse, il doit exister une relation entre les concentrations des substances du premier membre (ici  $H_2 + I_2$ ) et celles des substances du second membre (ici  $HI$ ) à l'état d'équilibre.

Et on vérifie que les résultats des expériences conduisent bien à :

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \text{constante}$$

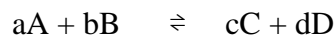
Cette expression est appelée loi de GULDBERG et WAAGE ou loi d'*action de masse*. Le terme action de masse provient de l'influence des concentrations sur la vitesse des réactions, donc finalement sur la vitesse d'établissement de l'équilibre. Plus les concentrations sont grandes, plus l'action est importante, donc plus la vitesse est grande.

La constante est appelée *constante d'équilibre*. Ce n'est pas une constante absolue, sa valeur dépend de la température. On la désigne par :  $K_c(T)$ .

L'indice c rappelle que la loi est relative aux concentrations des substances.

- La loi de GULDBERG et WAAGE est une loi générale.

Soit l'équilibre homogène :



ou les grandes lettres désignent les substances et les petites lettres les coefficients de la réaction.

Nous avons à l'équilibre :

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c(T)$$

La constante  $K_c(T)$  dépend de la température et de la nature des substances considérées.

Rappelons que par définition :

$$[A] = \frac{\text{nombre de moles de A}}{\text{volume du système}} \quad [B] = \frac{\text{nombre de moles de B}}{\text{volume du système}}$$

### b. Cas d'un équilibre hétérogène

Envisageons des exemples d'équilibres hétérogènes.

- Premier exemple :



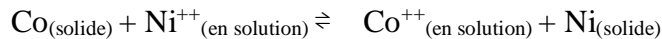
L'expérience montre que :

$[\text{CO}_2] = \text{constante}$  à température donnée.

Par suite la loi de GULDBERG et WAAGE s'applique uniquement à la phase gazeuse :

$[\text{CO}_2] = K_c(T)$

- Deuxième exemple :

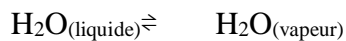


La loi s'écrit :

$$\frac{[\text{Co}^{++}]}{[\text{Ni}^{++}]} = K_c(T)$$

Elle ne fait pas intervenir les phases solides.

- Troisième exemple :



L'expérience montre que la concentration de la vapeur d'eau est fonction de la température seule. On a :

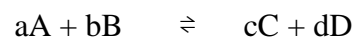
$[\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapeur})}] = K_c(T)$

La loi d'action de masse s'applique à la phase gazeuse seule, dans un équilibre où il y a des gaz et des solides, et à la phase liquide seule, dans un équilibre liquides-solides.

### C. cas particulier des systèmes gazeux

Lorsque l'équilibre comporte des substances à l'état gazeux, il est commode de faire intervenir les pressions partielles des gaz.

Considérons l'équilibre homogène gazeux :



Soit V, le volume et T, la température absolue du système.

Appelons :

$n_A, n_B, n_C, n_D$  les nombres de moles ;

et  $p_A, p_B, p_C, p_D$  les pressions partielles de A, B, C et D respectivement.

L'équation d'état des gaz parfaits, appliquée à A, s'écrit :

$$p_A V = n_A RT$$

Soit

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT$$

La quantité  $n_A/V$  est, par définition,  $[A]$ . D'où

$$p_A = [A]RT$$

La pression partielle est proportionnelle à la concentration. On déduit :

$$[A] = p_A (RT)^{-1}$$

De même, on aura :

$$[B] = p_B (RT)^{-1}$$

$$[C] = p_C (RT)^{-1}$$

$$[D] = p_D (RT)^{-1}$$

La loi d'action de masse

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c(T)$$

Devient

$$\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (RT)^{(a+b+c+d)} = K_c(T)$$

Soit

$$\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = K_c(T) (RT)^{(c+d-a-b)} = K_p(T)$$

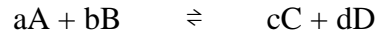
Dans le cas des systèmes gazeux, la loi d'action de masse s'applique également aux pressions partielles. La constante est désignée par  $K_p(T)$ . L'expression ci-dessus montre qu'elle est reliée simplement à  $K_c(T)$ .

$$\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = K_p(T)$$

## 2.2. Démonstration de la loi de GULDBERG et WAAGE

Nous allons donner une démonstration de la loi à partir du second principe de la thermodynamique dans le cas particulier d'un système gazeux.

- Ecrivons l'équilibre entre les gaz A, B, C et D :



Nous allons exprimer l'enthalpie libre  $G$  d'un gaz parfait en fonction de sa pression :

$G$  est défini par :

$$G = H - TS$$

$$= U + pV - TS.$$

A température constante :

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS.$$

Dans une évolution infinitésimale réversible du gaz :

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV.$$

Par suite, en remplaçant dans  $dG$ , et compte tenu de la loi des gaz parfaits,

$$dG = Vdp = n \frac{RT}{p} dp \quad \text{pour } n \text{ moles de gaz.}$$

Exprimant les pressions en atmosphères et intégrant entre la pression standard  $p_0=1$

Et la pression  $p$ , on déduit :

$$G - G^\circ = nRT \text{ Log } p$$

$$G = G^\circ + nRT \text{ Log } p$$

Cette relation montre que  $G$  est inférieur à l'enthalpie libre standard  $G^\circ$  lorsque  $p < 1$  atm.

Ecrivons alors les enthalpies libres des deux membres de l'équilibre considéré :

Premier membre :

$$G_1 = G^\circ_1 + RT (a \text{ Log } p_A + b \text{ Log } p_B).$$

Second membre:

$$G_2 = G^\circ_2 + RT (c \text{ Log } p_C + d \text{ Log } p_D).$$

$T$  est la température de l'expérience en degrés absolus.

Si  $G_1 \neq G_2$ , il se produit une évolution dans le sens de la plus faible enthalpie libre.

A l'équilibre :  $G_1 = G_2$

$$\text{Soit : } G^\circ_1 + RT (a \text{ Log } p_A + b \text{ Log } p_B) = G^\circ_2 + RT (c \text{ Log } p_C + d \text{ Log } p_D).$$

$$\text{Posant : } \Delta G^\circ = G^\circ_2 - G^\circ_1$$



$$\text{On a : } RT \text{ Log } \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = -\Delta G^\circ$$

Soit :

$$\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = e^{-(\Delta G^\circ)/(RT)}$$

On démontre bien que la relation entre les pressions partielles est une constante qui ne dépend que de la température et qu'on a appelée précédemment  $K_p(T)$ .

$$e^{-(\Delta G^\circ)/(RT)} = K_p(T)$$

$$\text{Ou } \Delta G^\circ = -RT \text{ Log } K_p(T)$$

### 2.3. Variation de la constante d'équilibre avec la température

*Equation de VAN' T HOFF*

Les constantes d'équilibre  $K$  ( $K_C$  ou  $K_P$ ) varient avec la température suivant la relation :

$$\frac{d \text{ Log } K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

appelée équation de *VAN' T HOFF*.

$\Delta H$  est l'enthalpie de la réaction directe,  $T$  la température absolue.

Il en résulte que :

- Si  $\Delta H > 0$ ,  $K$  croît avec la température ;
- Si  $\Delta H < 0$ ,  $K$  décroît avec la température.

### 3. Les facteurs de l'équilibre

Etant donné un système en équilibre, il est possible de provoquer la modification de l'état d'équilibre, dans le sens de la réaction directe ou de la réaction inverse. L'état d'équilibre obtenu sera caractérisé par des concentrations nouvelles.

Cette évolution est appelée déplacement d'équilibre.

Pour qu'un tel déplacement soit possible, il faut que les enthalpies libres  $G_1$  et  $G_2$  du premier membre et du second membre soient différentes. Il faut donc provoquer la variation de ces deux quantités, ou de l'une d'entre elles, puisqu'elles sont égales à l'équilibre.

On agit sur les grandeurs dont dépendent  $G_1$  et  $G_2$  :

- { Température  $T$
- { Pression totale  $P$
- { Pressions partielles  $p$  (ou les concentrations)

Ces grandeurs, susceptibles de déplacer l'équilibre, sont appelées *facteurs d'équilibre*.

### 3.1.Principe de LE CHATELIER et conséquences

Le principe de LE CHATELIER permet de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur. Il s'exprime ainsi :

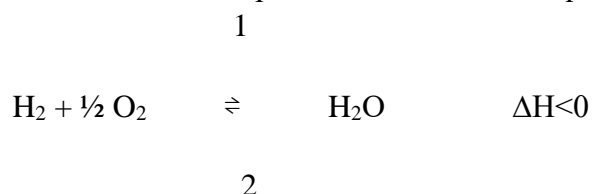
Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification.

Examinons les trois types de facteurs de l'équilibre chimique :

#### a. Température

L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

- *Exemple* : la synthèse de l'eau à température élevée est un équilibre :



La réaction directe (1) est exothermique. Elle est donc favorisée par une baisse de température. Effectivement à basse température à 25°C par exemple, la synthèse de l'eau est une réaction pratiquement complète.

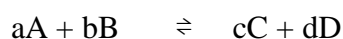
- On peut démontrer cette loi à partir de l'équation de VAN' T HOFF :

$$\frac{d \text{Log } K_C}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Il est possible de raisonner indifféremment sur  $K_p$  ou  $K_c$ , considérons par exemple :

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Pour l'équilibre :



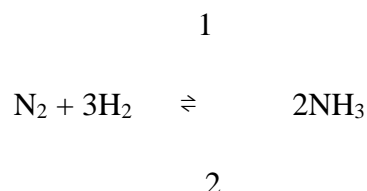
Si  $\Delta H > 0$ , la dérivée de  $\text{Log } K_C$  par rapport à T est positive,  $\text{Log } K$ , donc K, croît avec la température.

Les concentrations [C] et [D] augmentent et [A] et [B] diminuent lorsque la température croît. Il ya un déplacement dans le sens directe (endothermique), par augmentation de la T, et un déplacement en sens inverse (exothermique) par diminution de la T.

*b. Pression totale*

Une augmentation de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses.

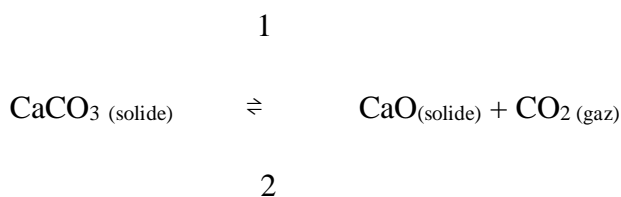
- Exemple : équilibre homogène gazeux :



Par la réaction 1, on passe de 4 moles à 2 moles. Si on veut déplacer l'équilibre dans le sens 1, il faut travailler à pression élevée. C'est, en effet, à très haute pression que s'effectue la synthèse industrielle de l'ammoniac.

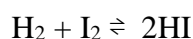
Inversement, les pressions faibles favorisent la réaction 2 (dissociation de l'ammoniac).

- Equilibre hétérogène :

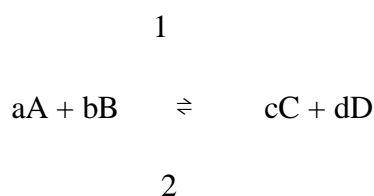


Cette fois, au cours de la réaction 1, on passe de 0 à 1 mole de gaz. Donc la décomposition de  $\text{CaCO}_3$  est favorisée par une diminution de la pression totale du système. La synthèse de  $\text{CaCO}_3$ , au contraire, à partir de  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$ , est d'autant plus complète que la pression du système est élevée.

- Remarquons que si les nombres de moles de gaz du premier et du second membre sont égaux, la pression totale n'influe pas sur le déplacement de l'équilibre. C'est le cas du système :



- Démontrons la loi dans le cas du système (supposé, par exemple, homogène et gazeux) :



Soit  $n_A, n_B, n_C, n_D$  les nombres de moles,

Et  $p_A, p_B, p_C, p_D$  les pressions partielles,

du système à l'équilibre.

Posons  $n = n_A + n_B + n_C + n_D$  : nombre total de moles ;

et  $P = p_A + p_B + p_C + p_D$  : pression totale.

Nous avons les relations :

$$\frac{p_A}{n_A} = \frac{p_B}{n_B} = \frac{p_C}{n_C} = \frac{p_D}{n_D} = \frac{P}{n}$$

D'où l'on tire :

$$p_A = \frac{n_A}{n} P$$

$$p_B = \frac{n_B}{n} P, \text{ etc.}$$

La quantité  $n_A/n = N_A$  est appelée « titre molaire de A ». De même,  $n_B/n = N_B$  est le « titre molaire de B » etc.

Dans l'expression de la loi de GULDBERG et WAAGE :

$$\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = K_p(T)$$

On remplace les pressions partielles par leur valeurs en fonctions des titres molaires et de la pression totale P. on trouve :

$$\frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b} = K_p(T) P^{(a+b-c-d)}$$

Cette relation va nous permettre de prévoir l'évolution de l'équilibre avec P.

- Si  $a+b > c+d$ , une augmentation de la pression totale P augmente le second membre. Pour que la relation soit respectée, le système doit évoluer dans le sens d'une diminution de nombre de moles de gaz (le sens 1).

Inversement, une diminution de pression entraine la réaction 2.

- Si  $a+b = c+d$ , la pression totale n'a pas d'influence sur le déplacement.
- Si  $a+b < c+d$ , une augmentation de la pression totale augmente le premier membre. Pour que la relation soit respectée, le système doit évoluer dans le sens d'une diminution de nombre de moles de gaz (le sens 2).

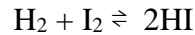
On montre bien que la loi est vérifiée.

### c. Concentrations (ou pressions partielles)

L'équilibre se déplace dans le sens de la disparition d'un constituant dont on augmente la concentration.

- Exemple :

1



2

Dans l'équilibre réalisé dans une enceinte, on introduit de l'hydrogène. On augmente la concentration (ou la pression partielle) de ce gaz. L'équilibre se déplace dans le sens 1.

Pour démontrer la loi, écrivons la loi de GULDBERG et WAAGE pour le système en équilibre :

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c(T)$$

- Introduisons la substance A, par exemple, dans le système maintenu à volume constant : [A] augmente, les autres concentrations ne sont pas affectées. Par suite, le système n'est plus à l'équilibre puisque la loi n'est plus vérifiée. L'équilibre est déplacé dans le sens de disparition de A.

- Dans le cas des systèmes hétérogènes, seules les concentrations (ou pressions partielles), qui figurent dans la loi d'action de masse, sont facteurs d'équilibre.

Exemple :

1



2

La loi de GULDBERG et WAAGE :

$$P_{\text{CO}_2} = K_p(T)$$

ne fait intervenir que CO<sub>2</sub>. Par conséquent, l'introduction ou l'enlèvement de CaCO<sub>3</sub> ou CaO ne déplace pas l'équilibre.

#### 4. Coefficient de dissociation

Lorsqu'une substance subit, en milieu homogène, une dissociation équilibrée, il est commode de caractériser l'état d'équilibre par un nombre  $\alpha$ , appelé coefficient de dissociation ou degré d'avancement d'une réaction, et défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociés}}{\text{nombre de moles initiales}}$$

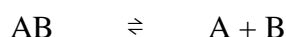
Il en résulte que :  $0 < \alpha < 1$

On met en évidence le coefficient de dissociation  $\alpha$  dans l'écriture des réactions de la façon suivante : on dispose sous les substances les nombres de moles (ou les concentrations) à l'état initial et à l'équilibre. Partant de  $n$  moles d'une substance AB qui se dissocie en A et B, si  $n'$  est le nombre de moles dissociées à l'équilibre, on a, par définition :

$$\alpha = n' / n$$

Soit  $n' = n\alpha$

On écrira donc :



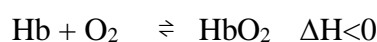
Temps initial :                      n                      0      0

Equilibre :                              n(1- $\alpha$ )              n $\alpha$       n $\alpha$

### 5. Application biomédicale de l'équilibre chimique

Après notre naissance, nous inhalons de l'air et celui-ci entre dans nos poumons ; il diffuse alors dans les capillaires et entre en contact avec le sang. À l'intérieur des globules rouges, l'oxygène réagit avec une protéine appelée hémoglobine (Hb) pour donner l'oxyhémoglobine suivant la réaction d'équilibre :

1



2

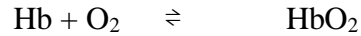
(Sens 1 réaction exothermique) à laquelle correspond à 37°C une constante d'équilibre  $K_{C1}$ .

$$K_{C1} = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]}$$

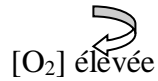
Dans cette équation, les doubles demi-flèches signifient que la réaction peut évoluer vers la droite ou vers la gauche et atteindre l'équilibre chimique.

*Au niveau des poumons :*

Dans le cas de l'hémoglobine, lorsque le sang circule dans les poumons où les concentrations d'oxygène sont élevées, l'équilibre du système hémoglobine-oxygène se déplace vers la droite et l'oxygène se lie à l'hémoglobine:



Poumons :



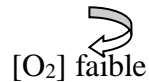
La réaction se déplace vers la droite

*Au niveau des tissus :*

Lorsque le sang quitte les poumons et pénètre dans les tissus qui ont utilisé et épuisé leurs réserves d'oxygène, l'équilibre se déplace vers la gauche, et l'hémoglobine libère de l'oxygène :



Muscle :



La réaction se déplace vers la gauche

*Intoxication par le monoxyde de carbone CO :*

Le monoxyde de carbone CO se combine également à l'hémoglobine des hématies suivant la réaction d'équilibre :



$$K_{C2} = \frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}][\text{CO}]}$$

La présence de CO provoque obligatoirement une diminution du pourcentage de HbO<sub>2</sub> formé.

Nous sommes en présence de deux équilibres simultanés.



Si une partie de Hb réagit avec CO pour former HbCO, il est évident que la quantité de Hb qui pourra se combiner à O<sub>2</sub> diminuera. Ce qui implique un déplacement de l'équilibre 1 dans le sens de la dissociation de HbO<sub>2</sub>.

La présence de CO implique en fait la réaction :



La constant d'équilibre K est fonction de  $K_{C1}$  et  $K_{C2}$

$$\frac{K_{C2}}{K_{C1}} = \frac{[\text{HbCO}]/[\text{Hb}][\text{CO}]}{[\text{HbO}_2]/[\text{Hb}][\text{O}_2]} = \frac{[\text{HbCO}][\text{O}_2]}{[\text{HbO}_2][\text{CO}]} = K$$